

15. A. Nestler: Zur Kenntnis des Rhinanthocyans.

(Eingegangen am 18. März 1920.)

Wenn man einige Samen von *Alectorolophus hirsutus* All. (es genügt auch ein einziger) in einer Reibschale unter Zusatz von 10 cm³ Alkohol-Salzsäure (70 %iger Alkohol plus 5 % Salzsäure) zerreibt, dann filtriert und das Filtrat im Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit schön blau. Bei einer Temperatur von ungefähr 70° C. des Wasserbades geht die Bildung des Farbstoffes in 2—3 Minuten vor sich; bei 30—40° C. dauert es 1/2—1 Stunde.

Das durch Alkohol-Salzsäure extrahierte Glykosid Rhinanthin wird durch die Säure gespalten in einen blauen Farbstoff Rhinanthocyan und in Zucker¹⁾.

Nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge geht die blaue Farbe in orangerot oder rotbraun über; nach Zusatz von Säure tritt die blaue Farbe nicht wieder auf²⁾.

Wenn man 10 Samen von *Alectorolophus hirsutus*³⁾ unter Zusatz von 10 cm³ Alkohol-Salzsäure zerkleinert und, ohne zu filtrieren bei Zimmertemperatur (17—18° C.) stehen läßt, so erhält man nach ungefähr 24 Stunden eine sehr schöne blaugrüne Farbe. Bei 7—9° C. zeigt sich nach 2 Tagen noch keine Spaltung des Rhinanthins, nach 4 Tagen eine kaum merkbare Färbung. Macht man denselben Versuch mit dest. Wasser, das 5 % verdünnter Salzsäure enthält, so ist die Flüssigkeit bei günstiger Zimmertemperatur in 24 Stunden schwach grünlich, nach 2 Tagen schwach olivengrün gefärbt.

1) H. LUDWIG, Archiv f. Pharm. (2) 136, S. 64; 142, S. 199; cit. nach Dr. VAN RIJN, Die Glykoside. 1900, S. 427.

2) Nach K. B. LEHMANN (Über blaues Brot — Archiv f. Hygiene 1886, 4. Bd., S. 149) läßt sich durch vorsichtigen Ammoniakzusatz das Blau in Blaurot und schließlich in Karminrot verwandeln; nach Zusatz von Säure tritt die blaue Farbe nicht wieder auf.

3) Nach HARTWICH (Archiv f. Pharm. 1870) kommt Rhinanthin in den Samen verschiedener *Alectorolophus*-Arten (*A. hirsutus*, *major*, *minor*), sowie in denen von *Melanpyrum cristatum*, *Euphrasia Odontites*, *Pedicularis palustris*, *Antirrhinum majus* u. a. vor. (Cit. nach Dr. VAN RIJN l. c. S. 427). Für die folgenden Untersuchungen wurden nur Samen von *Alectorolophus hirsutus* All. verwendet.

Salzsäure spaltet das Rhinanthin besser als Schwefelsäure; Oxalsäure, Zitronensäure, Milchsäure und Essigsäure vermögen nach meinen Untersuchungen gleichfalls Rhinanthin zu spalten, doch bedeutend schwächer als Salzsäure; — 5%ige Oxalsäure gibt einen ziemlich guten Erfolg.

Die Entstehung des sogen. blauen (in der Regel dunkelbraunvioioletten) Brotes — Verfärbung desselben infolge Verunreinigung des Mehles durch mitvermahlene rhinanthinhaltige Samen (bei uns hauptsächlich von *Alectorolophus hirsutus* und *Melampyrum arvense*) beruht im wesentlichen auf der Spaltung des Rhinanthins durch die bei der Teiggärung entstehende Milchsäure¹⁾. Essigsäure hat nach meinen Versuchen keinen nennenswerten Einfluß, da ihr Spaltungsvermögen zu gering ist. Vielfache, unter sonst gleichen Bedingungen angestellte Versuche zeigten mir, daß 70%iger Alkohol plus 5% Salzsäure²⁾, ferner heißer Alkohol die besten Extraktionsmittel sind; dest. Wasser extrahiert gleichfalls sehr gut, sein Extraktionsvermögen wird durch Salzsäure verstärkt; 70%iger kalter Alkohol extrahiert besser als 96%iger. — Der Erfolg wird natürlich in jedem Falle um so günstiger sein, je länger das Extraktionsmittel einwirkt. Die Farbe, die nach der Spaltung des Rhinanthins auftritt, wird um so kräftiger sein, je besser das Extraktionsmittel ist, je länger es einwirkt, je mehr Samen extrahiert werden und je länger erwärmt wird (bis zu einer gewissen Grenze, wo Ausscheidung des Farbstoffes in Flocken beginnt). Die Art der Farbe — blau, grün oder blaugrün — hängt wahrscheinlich wesentlich von dem Extraktionsmittel ab. Denn es ist von vornherein verständlich, daß neben dem Rhinanthin noch andere Substanzen, namentlich gelbe und braune Farbstoffe aus der Samenschale in den Extrakt gelangen und sich mit dem durch Spalten des Rhinanthins entstehenden Farbstoffe vermischen.

Die Extraktion mit oder ohne Säure hat, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist, einen deutlich merkbaren Einfluß:

- a) Wenn man 10 Samen mit kaltem dest. Wasser extrahiert, filtriert und zum Filtrate (= 9 cm³) 1 cm³ verd. HCl.

1) Die bei der Teiggärung entstehenden Säuren sind nach K. B. LEHMANN im wesentlichen Milchsäure und Essigsäure. (TH PAUL, Der Säuregrad des Brotes. Mitteilung aus der Deutschen Forschungsgesellschaft für Lebensmittel in München. 1919).

2) A. E. VOGL, Die gegenwärtig am häufigsten vorkommenden Verfälschungsmittel des Mehles. Wien 1880. — Derselbe: Die wichtigsten veget. Nahr.- u. Genußm. 1899, S. 24 u. 47.

hinzufügt, so erscheint nach kurzer Erwärmung eine ausgesprochen grüne Färbung. (Nach erfolgter Abkühlung tritt, wie schon mit unbewaffnetem Auge sichtbar ist, eine starke Flockenausscheidung ein. Die Flocken bestehen nach mikroskopischer Untersuchung aus etwa $0,7-1 \mu$ großen dunkelgrünen Körnchen und $2-7 \mu$ großen hellgrünen Tröpfchen.)

- b) Dieselbe Menge Samen wurde mit einem Extraktionsmittel behandelt, das aus 9 cm^3 dest. kaltem Wasser und 1 cm^3 verd. HCl. bestand. Das Filtrat wurde gleichzeitig mit a) erwärmt: Färbung ausgesprochen blau; die Flüssigkeit klar. (Nach dem Abkühlen sind erst bei mikr. Betrachtung zahlreiche kleine Flocken erkennbar, von der Beschaffenheit wie bei a), jedoch Körnchen und Tröpfchen blau.)
- c) Nimmt man zu denselben Versuchen statt dest. Wasser 96 %igen kalten Alkohol, so ergibt sich derselbe Effekt: bei Extraktion ohne Säure grün, mit Säure blau.

Bei Verwendung von Schwefelsäure statt Salzsäure erhält man nach Extraktion mit Säure eine blaue Farbe, ohne Säure eine sehr schwache grünliche Färbung. (Ich habe schon erwähnt, daß Schwefelsäure ein geringeres Spaltungsvermögen besitzt als Salzsäure.)

Wer sich mit den Eigenschaften des Rhinanthocyans näher betafßt, dem fällt es vor allem auf, daß die gefärbte Flüssigkeit, ob sie nun auf diese oder jene Weise hergestellt wurde, mehr oder weniger rasch sich verändert¹⁾. In der Regel beobachtet man, daß nach mehreren Tagen, mitunter schon nach wenigen Stunden, ein blau oder grün gefärbter Bodensatz sich bildet, während die darüber stehende Flüssigkeit noch eine Zeitlang grün gefärbt und klar erscheint. Schließlich wird die Flüssigkeit vollkommen farblos; auch die Körnchen des Bodensatzes verlieren allmählich ihre blaue oder grüne Farbe und erscheinen braun. Es kommt jedoch auch vor, daß die Farbe des Bodensatzes sich viele Wochen lang unverändert erhalten kann. Von einem Farbstoff, der am 15. Dezember 1919 hergestellt worden war, erschien der Bodensatz am 11. Februar 1920 noch vollständig grün, bestehend aus kleinen grünen Körnchen, die in Flocken zusammengeballt waren; braune Körnchen oder Schüppchen waren nicht vorhanden. Es macht den Eindruck, als ob der ganze Farbstoff

1) K. B. LEHMANN, l. c., Seite 155.

an verschieden schwere Gebilde gebunden wäre, die nach kürzerer oder längerer Zeit sinken und den Bodensatz bilden. Von der Flockenausscheidung des Farbstoffes im wässrigen Samenextrakt habe ich schon gesprochen.

Wenn man einen filtrierten Alkohol-Salzsäure-Extrakt nur 2—3 Minuten im Wasserbade erwärmt, was zur Bildung eines schönen blauen Farbstoffes hinreicht, dann sofort abkühlt und wieder filtriert, so erscheint das Filtrat nicht mehr blau, sondern grün; im Filter ein starker blaugrüner Rückstand, der aus kleinen Körnchen besteht. Es ist nicht wahrscheinlich, daß dieser Zustand des Farbstoffes nach so kurzer Erwärmung der Flüssigkeit schon als Beginn einer Zersetzung anzusehen ist. Denn wenn man den Farbstoff unter sonst gleichen Bedingungen wie beim letzten Versuch bei Zimmertemperatur (17—18° C.) entstehen läßt — man erhält bereits nach 24 Stunden eine schöne Farbe —, so kann man in der Flüssigkeit ebenfalls zahlreiche kleine blaugüne Körnchen leicht nachweisen.

Nach LEHMANN¹⁾ teilt Rhinanthocyan mit Indigo die Eigenschaft, sich in Chloroform (nicht in Äther) zu lösen. Er schließt diese Löslichkeit aus folgender Erscheinung: „Wenn man die mit Wasser verdünnten Lösungen des Rhinanthocyans in saurem Alkohol mit Chloroform ausschüttelt, färbt sich letzteres dunkelblau bis dunkelgrün.“ Diese Blau- oder Grünfärbung des Chloroforms beruht, wie mikroskopische Untersuchungen und entsprechendes Filtrieren lehren, darauf, daß der Farbstoff an verschieden große, blau oder grün gefärbte Körnchen und Tröpfchen gebunden ist, die in der ursprünglichen Flüssigkeit und nach dem Ausschütteln im Chloroform schweben. Die Körnchen sind, soweit überhaupt meßbar, ungefähr 0,7—1 μ groß, die Mehrzahl wahrscheinlich unter 0,7 μ ; die Tröpfchen 2,5—7 μ . Der Erfolg der Ausschüttelung ist, je nach der Art, wie man das Rhinanthocyan gewonnen hat, etwas verschieden.

Wenn man die zerriebenen Samen mit Alkohol kocht, dann filtriert und zum Filtrat (= 10 cm³) $\frac{1}{2}$ cm³ Salzsäure hinzufügt, nun abermals kurz kocht, so tritt sofort eine intensive Grünfärbung ein. Schüttelt man nun nach Zusatz von Wasser mit Chloroform aus, so geht der ganze Farbstoff in das Chloroform über. Das Chloroform verliert auch nach mehrmaligem Filtrieren durch ein gewöhnliches Filter seine Farbe nicht; es wird aber

1) K. B. LEHMANN, l. c., Seite 155.

vollkommen farblos, wenn man es durch das Ultrafilter von WOLFGANG OSTWALD¹⁾ filtriert.

2. Die Samen werden unter Zusatz von Alkohol-Salzsäure zerrieben, dann filtriert. Das Filtrat ist schwach rötlichgelb, etwas trüb. Als Ursache der Trübung kann man sehr kleine, farblose Körnchen nachweisen. (Ob diese Bestandteile mit den nach der Spaltung des Rhinanthins in der Flüssigkeit wahrnehmbaren, gefärbten Körnchen irgendwie zusammenhängen, ist zweifelhaft.) Bei Beginn der Erwärmung im Wasserbade verschwindet die Trübung, die Flüssigkeit wird blau und erscheint dem unbewaffneten Auge vollkommen klar. Die mikroskopische Untersuchung läßt jedoch deutlich blaue Körnchen und Flöckchen erkennen. Ausschütteln mit Chloroform nach Zusatz von Wasser: Chloroform grün; die wasserhaltige Schicht schwach himmelblau; zwischen beiden eine farblose, schaumige Masse, in der kleine blaue Körnchen eingelagert sind. Das Chloroform geht farblos durch das Ultrafilter hindurch; der blane, wässrige Teil wird schon durch ein gewöhnliches Filter farblos und läßt einen tiefblauen Rückstand zurück.

Ob das Rhinanthocyan auf diese oder jene Weise, mit oder ohne Erwärmung im Wasserbade dargestellt wird, stets kann die betreffende Flüssigkeit wie das nach dem Ausschütteln gefärbte Chloroform durch das Ultrafilter farblos gemacht werden.

Prag, Untersuchungsanstalt für Lebensmittel
(Deutsche Univ.).

1) TH. PAUL, l. c.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1920

Band/Volume: [38](#)

Autor(en)/Author(s): Nestler Anton

Artikel/Article: [Zur Kenntnis des Rhinanthocyans. 117-121](#)