ARCHIV DER PHARMACIE.

3. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

(II. Fortsetzung.)

Darstellung des Saponins.

Von Mag. pharm. Johann Christophsohn.

Gröblich gepulverte Wurzel der Gypsophila Struthium wurde mit destillirtem Wasser dreimal wiederholt ausgekocht. Die vereinigten wässrigen Decocte wurden auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz verdampft und im Trockenofen völlig ausgetrocknet. Das getrocknete und gepulverte wässrige Extract wurde mit Weingeist von 83 % Tr. so lange wiederholt ausgekocht, als der zuletzt gewonnene Auszug beim Erkalten sich noch trübte. Die alkoholischen Decocte wurden siedend heiss filtrirt und liessen beim Erkalten einen gelbbraunen flockigen Körper fallen, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist von 95 % Tr. ausgewaschen wurde. Es ist zweckmässig, die heiss filtrirten alkoholischen Decocte 24 Stunden in den Eiskeller zu stellen und erst dann das ausgeschiedene unreine Saponin aus der stark erkalteten Flüssigkeit durch Filtriren zu entfernen, da hierdurch eine grössere Ausbeute erhalten wird. Auch darf der zum Auskochen des wässrigen Extractes benutzte Alkohol nicht viel schwächer als von 83 % Tr. sein, da sonst viel Saponin gelöst bleibt.

Der mit Weingeist von 95% Tr. gewaschene Niederschlag von unreinem Saponin wird in eine Porzellanschale gebracht und bei etwa 50° C. ausgetrocknet, er stellt dann eine gelblichbraune Masse dar und kann direct auf reines Saponin verarbeitet werden.

Das unreine Saponin der Quillajarinde und der rad. Saponar. rbr. habe ich ebenso wie das der levantischen Seifenwurzel durch Auskochen des wässrigen Extractes mit Weingeist von 83 % Tr. dargestellt, nur muss ich bemerken, dass das rohe Saponin der Quillajarinde dunkler, wie das der levantischen Seifenwurzel, das der rad. Saponar. rbr. nach dem Trocknen fast braun ist.

Zur Darstellung von rohem Saponin aus den Kornradesamen wurde folgendes Verfahren von mir eingeschlagen: Die Kornradesamen wurden zu Mehl gemahlen und getrocknet, hierauf mit rectificirtem Petroleumäther unter öfterem Umschütteln ein paar Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Abfiltriren und Nachwaschen mit rectificirtem Petroleumäther wurde das Mehl von dem fetten Oel getrennt und dann nochmals getrocknet. Das entfettete Mehl wurde in einen Kolben gebracht und mit Weingeist von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht. Die heiss filtrirten alkoholischen Decocte wurden vereinigt und zur Abscheidung des Saponins 24 Stunden in den Eiskeller gestellt. Den ausgeschiedenen flockigen bräunlich gefärbten Körper habe ich auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol von 95 % Tr. nachgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen erschien das Saponin der Kornradesamen hellbraun gefärbt.

Reinigung.

Zur Reindarstellung des Saponins habe ich die von Payer'sche Reinigungsmethode am geeignetsten gefunden; zwar gelang es mir durch wiederholtes Auflösen des unreinen Saponin in siedendem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle ein fast weisses Präparat zu erhalten, doch verdient diese letztere Methode weniger berücksichtigt zu werden, da sehr viel Saponin bei wiederholtem Auflösen in Lösung bleibt und das so erhaltene Product nicht völlig rein erhalten wird.

Auch durch Darstellen und Zerlegen der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff gelingt es fast weisses Saponin zu erhalten, doch sind auch hier recht bedeutende Verluste nicht zu vermeiden, auch wird das Saponin durch die Essigsäure, welche von dem zur Fällung benutzten essigsauren Blei herrührt, theilweise zersetzt. Die von Payer'sche Reinigungsmethode habe ich bevorzugt, weil das Saponin hierdurch schneller gereinigt wird, ohne dass die Verluste bedeutend grösser wären, wie bei den anderen Reinigungsmethoden. Das von mir eingehaltene Verfahren war folgendes: Rohes Saponin wurde in der kleinsten erforderlichen Menge destillirten Wassers gelöst, mit einem Ueberschuss gesättigten Aetzbarytwassers versetzt und gut umgerührt. Der gebildete Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit gesättigtem Aetzbarytwasser so lange nachgewaschen, bis letzteres farblos durchs Filter ging. Hierauf wurde der Niederschlag in destillirtem Wasser gelöst und gewaschene Kohlensäure hindurchgeleitet. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden auf dem Dampfbade erhitzt war, wurde sie von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in wenig destillirtem Wasser gelöst und durch Filtriren von dem kohlensauren Baryt, der sich auch hier noch vorfand, getrennt. Wird das Filtrat bis zur Syrupconsistenz verdampft, und mit starkem Alkohol das Saponin herausgefällt, oder bis zur Trockne verdampft und das Saponin durch siedenden Weingeist ausgezogen, wo es dann beim Erkalten sich ausscheidet, so ist der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen und Pulvern fast weiss. Das so gewonnene Saponin habe ich noch 2 Mal durch Darstellen und Zerlegen der Barytverbindung weiter gereinigt, da ich die Erfahrung gemacht hatte, dass nur einmal, selbst zweimal gereinigtes Saponin nicht übereinstimmende Resultate bei den Elementaranalysen gaben. Dieses Reinigungsverfahren habe ich bei allen von mir dargestellten Saponinen eingehalten, jedoch hat diese Methode den Mangel, dass das nach ihr gereinigte Saponin nicht barytfrei erhalten wird, weil seine Baryum-Verbindung durch Kohlensäure nicht völlig zerlegt

wird. Es gelingt zwar durch wiederholtes Auskochen des gereinigten Saponins mit Alkohol und Erkaltenlassen den Aschegehalt auf ein Minimum herabzusetzen, aber ganz aschefrei habe ich es doch nicht erhalten können. Um möglichst barytfreies Saponin zu erhalten, habe ich noch folgende Versuche ausgeführt: Der aus rohem Saponin erhaltene Saponinbaryt wurde in destillirtem Wasser vertheilt, $\frac{1}{4}$ vom Volumen des Gemisches Alkohol von 83 % Tr. hinzugefügt und Kohlensäure hindurchgeleitet. Der ausgeschiedene kohlensaure Baryt wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, von letzterer der Alkohol abdestillirt und der Rückstand bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Lösen in Wasser wurde der kohlensaure Baryt durch Filtriren entfernt und das Filtrat wiederum bis zur Trockne verdunstet. Diesem Rückstande wurde das Saponin durch siedenden Alkohol entzogen, wo es dann beim Erkalten sich als weisser Niederschlag ausschied, der aber auch nicht barytfrei war. Ebenso wenig gelang es durch Lösen von Saponin in Alkohol und Fällen des Saponins aus der filtrirten Lösung durch Aetheralkohol, selbiges barytfrei zu erhalten. Zur Entfernung des Baryts aus schon gereinigtem Saponin versuchte ich denselben durch Schwefelsäure herauszuschaffen. Es wurde zu dem Zweck Saponin in Wasser gelöst und vorsichtig Schwefelsäure hinzugesetzt, doch war immer ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure erforderlich, um allen Baryt zu fällen und letzterer konnte nur durch Absetzenlassen von der Flüssigkeit getrennt werden. Die klare Lösung wurde auf dem Dampfbad bis zum Syrup eingemengt und das Saponin durch Alkohol herausgefällt; es hatte aber hierbei schon eine, wenn auch geringe, Zersetzung erfahren, indem es nicht mehr so weiss war wie früher, ich habe daher diese Reinigung in der Folge unterlassen.

Das Saponin der levantischen Seifenwurzel und der Quillajarinde habe ich durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von 95 % Tr. auf einen bedeutend kleineren Aschegehalt bringen können, als bei der rad. Saponar. rbr. und dem Kornradesamen; es standen mir von beiden letztgenannten

Drogen verhältnissmässig nur kleine Mengen zur Verfügung, wesshalb ich für die Elementaranalysen auch nur einmal die Reinigung durch Alkohol ausgeführt habe und vorzog, bei den Analysen den Baryt in Abzug zu bringen.

Ehe ich fortfahre, will ich hier noch bemerken, dass wenn ich in Folgendem die Bezeichnung Saponin gebrauche, stets alle 4 Saponinarten gemeint sind, da ich stets mit allen die betreffenden Versuche ausgeführt habe und sie in diesen Fällen übereinstimmen. Füge ich den Namen der Mutter-Droge hinzu, so ist für diesen Fall auch nur dieses Saponin gemeint.

Eigenschaften des Saponins.

Das von mir aus den genannten Körpern gewonnene Saponin ist weiss, amorph, leicht zerreiblich, dem Ansehen nach der Stärke sehr ähnlich. Der Geschmack ist anfangs milde, dann brennend und erregt einige Zeit anhaltendes Kratzen im Halse. Der Staub reizt heftig zum Niessen. Das Saponin löst sich in Wasser sehr leicht, die Lösung verhält sich neutral gegen Pflanzenfarben, hat einen eigenthümlichen Geruch und schäumt beim Schütteln stark, selbst wenn sehr wenig Saponin zur Lösung benutzt wurde; in starkem Weingeist ist Saponin schwieriger löslich als in schwachem. Die Löslichkeitsverhältnisse in Weingeist von 80,5 % Tr. bei 23° C. sind folgende

Saponin der Quillajarinde:	Saponin aus der Wurzel von Gypsophila Struthium:	Saponin aus rad. Sapon. rbr.:	Saponin aus den Kornradesamen:
10 CC. einer bei 23° C. gesättigten alkoholischen Lösung liessen beim Verdampfen	10 CC. gesättigter Lösung gaben als Verdunstungsrückstand	10 CC. gesättigter Lösung gaben nach dem Verdampfen	10 CC. gesättigter Lösung gaben nach dem Verdampfen
0,0626 g. Saponin zurück	0,0409 g. Saponin	0,0415 g. Saponin	0,0412 g. Saponin
100 CC. Lösung = 0,626 g.	100 CC. Lösung = 0,409 g.	100 CC. Lösung = 0,415 g.	100 CC. = 0,412 g.

Die etwas grössere Löslichkeit des Saponins der Quillajarinde kommt daher, dass zu diesem Versuch nur einmal durch Baryt gereinigtes Saponin genommen wurde, während

die anderen Saponine dreimal durch Baryt gereinigt waren. In siedendem Alkohol ist das Saponin reichlicher löslich als in kaltem, aber auch hier in starkem Alkohol weniger wie in schwachem; beim Erkalten fällt es zum grossen Theil wieder heraus und stellt dann ein weisses Pulver dar, das, so lange noch Alkohol reichlich vorhanden, durch das Mikroskop gesehen, aus Sphärokrystallen besteht.

Das in dem Alkohol enthaltene Wasser veranlasst das Saponin aus alkoholischer Lösung sich krystallinisch auszuscheiden. Die Krystallbildung tritt sehr schön hervor, wenn man eine heissgesättigte alkoholische*) Lösung erkalten lässt, in kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einer festen Masse, die beim Erwärmen leicht flüssig wird. Wird das aus alkoholischer Lösung ausgeschiedene Saponin getrocknet, so resultirt eine weisse bröckliche Masse, die sich sehr leicht pulvern lässt und dann keine Spur von Krystallisation zeigt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt das Saponin als durchscheinender amorpher Körper zurück, der im Aeusseren dem arabischen Gummi sehr ähnlich ist und nach dem Pulvern von dem durch Alkohol gefällten sich nicht unterscheidet.

Um das Saponin aus Wasser krystallisirt zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an: Reines Saponin wurde in Wasser gelöst und der Dialyse unterworfen, nach einem Tage war eine reichliche Menge ins Diffusat übergegangen. Beim Verdunsten des Diffusates auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure im Vacuo resultirte das Saponin stets als amorphe durchsichtige Masse; auch beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung gewann ich das Saponin nur amorph. Saponin verhält sich demnach bei der Dialyse als Krystalloid, wird aber, selbst nach Reinigung durch Diffusion, nicht leichter zum Krystallisiren gebracht.

Scharling hat einmal, nachdem er ein Jahr eine alkoholische Lösung von Saponin der freiwilligen Verdunstung

*) Zu diesem Versuch darf nicht stärkerer Alkohol als von 83% Tr. genommen werden.

überliess, an der Mündung eines Trichters, mit dem er das Gefäss, welches die alkoholische Lösung enthielt, bedeckt hatte, einige nadelförmige Krystalle erhalten, die ohne Aschenrückstand verbrannten, mir ist es nicht gelungen, durch diese Operation krystallisirtes Saponin zu erhalten, obgleich die alkoholischen Lösungen fast ein Jahr der langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen waren.

Zusammensetzung der Saponine.

Bei der Ausführung der Elementaranalysen habe ich stets chromsaures Blei zur Verbrennung benutzt, weil das Saponin beim Erhitzen sich stark aufbläht und gewöhnlich die Verbrennungsröhren bei der Verbrennung im Sauerstoffgase verstopft; auch dauert die Verbrennung im Sauerstoffstrom wegen der geringen Wärmeleitung der Saponinkohle bedeutend länger, während beim Verbrennen mit chromsaurem Blei die Operation gleichmässiger und schneller verläuft.

Das Saponin der levantischen Seifenwurzel enthält 0,87 %, das der Quillajarinde 2,61 %, der rad. Saponar. rbr. 5,29 % und der Kornradesamen 6,25 % Asche.

Das zu Elementaranalysen benutzte Saponin wurde bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmten.

In folgenden Analysen, wie auch später bei den noch zu beschreibenden Spaltungsversuchen, habe ich stets vollkommen trocknes und aschefreies Saponin gemeint, ich übergehe daher, um Wiederholungen zu vermeiden, die jedesmalige Angabe des nicht getrockneten und aschehaltigen Saponins.

Die Resultate der Elementaranalysen sind folgende:

0,4081 g. Saponin der levantischen Seifenwurzel gaben 0,8123 g. Kohlensäure und 0,3058 g. Wasser. Dies giebt für 100 Theile Saponin folgende Zusammensetzung: 54,284 C 8,325 H 37,391 O.

0,3136 g. Saponin der Quillajarinde gaben 0,6259 g. Kohlensäure und 0,2327 g. Wasser. In Procenten: 54,432 C 8,244 H 37,324 O.

0,2657 g. Saponin der rad. Saponar. rbr. gaben 0,5312 g. Kohlensäure und 0,1992 g. Wasser. In Procenten: 54,524 C 8,330 H 37,146 O.

0,3317 g. Saponin der Kornradesamen gaben 0,6622 g. Kohlensäure und 0,2496 g. Wasser. 100 Theile Saponin enthalten demnach: 54,446 C 8,361 H 37,193 O.

Das Mittel aus diesen 4 Analysen berechnet sich zu 54,4215 C 8,3150 H 37,2635 O.

Folgende Analysen ergeben weniger genaue Resultate, welche sich aber nur durch Fehler bei der Verbrennung erklären lassen. Wie man sieht, bieten aber auch sie Mittelzahlen, welche den obigen nahe kommen.

Saponin aus der levantischen Seifenwurzel.

I. 0,5209 g. Saponin gaben 1,0041 g. Kohlensäure und 0,3667 g. Wasser.

II. 0,6102 g. Saponin gaben 1,1710 g. Kohlensäure und 0,4290 g. Wasser.

III. 0,5155 g. Saponin gaben 1,0473 g. Kohlensäure und 0,3830 g. Wasser.

IV. 0,4425 g. Saponin gaben 0,8783 g. Kohlensäure und 0,3607 g. Wasser.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

I.	II.	III.	IV.
52,571 C	52,337 C	55,407 C	54,132 C
7,822 H	7,811 H	8,255 H	9,057 H
39,607 O	39,852 O	36,338 O	36,811 O
100,000	100,000	100,000	100,000

Das Mittel aus diesen 4 Analysen ist folgendes:

53,612 C 8,236 H 38,152 O.

Saponin aus der Quillajarinde.

I. 0,3740 g. Saponin gaben 0,7434 g. Kohlensäure und 0,2743 g. Wasser.

II. 0,2004 g. Saponin gaben 0,4035 g. Kohlensäure und 0,1525 g. Wasser.

III. 0,3473 g. Saponin gaben 0,6913 g. Kohlensäure und 0,2577 g. Wasser.

IV. 0,2895 g. Saponin gaben 0,5858 g. Kohlensäure und 0,2139 g. Wasser.

In Procenten:

I.	II.	III.	IV.
54,210 C	54,913 C	54,286 C	55,186 C
8,149 H	8,455 H	8,244 H	8,209 H
37,641 O	36,632 O	37,470 O	36,605 O
100,000	100,000	100,000	100,000

Diese 4 Analysen ergaben als Mittelzahl:

54,649 C 8,264 H 37,087 O

Saponin der rad. Saponar. rbr.

0,3438 g. Saponin gaben 0,6786 g. Kohlensäure und 0,2489 g. Wasser. In Procenten: 53,832 C 8,044 H 38,124 O.

Saponin aus den Kornradesamen.

I. 0,3684 g. Substanz gaben 0,7181 g. Kohlensäure und 0,2697 g. Wasser.

II. 0,3513 g. Substanz gaben 0,7117 g. Kohlensäure und 0,2713 g. Wasser.

Dies giebt auf 100 Theile Saponin:

I. 53,161 C 8,134 H 38,705 O. II. 55,252 C 8,580 H 36,168 O.

Als Mittelzahl dieser beiden Analysen ergibt sich:

54,206 C 8,357 H 37,437 O.

Das Generalmittel aus den 11 Analysen ist folgendes:

54,117 C 8,251 H 37,632 O.

Es kann hiernach wohl nicht bezweifelt werden, dass die 4 von mir analysirten Saponine gleiche procentische Zusammensetzung haben. Diese Zahlen lassen die von Rochleder aufgestellte Formel des Saponins $C^{64} H^{106} O^{36}$ bedenklich erscheinen.

Spaltung.

Wird Saponin in wässriger Lösung mit verdünnten Mineralsäuren gekocht, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelatinöser Körper aus. Diese Beobachtungen hatten bereits Fremy, *) Scharling, Rochleder, Schwarz und

*) Fremy: Annal. de chim. et de phys. T. 58. pag. 101; Ann. Pharm. Bd. 15. pag. 187.

von Payr, Bolley, Overbeck, Crawford, Nathanson u. a. gemacht. Rochleder und Schwarz fanden, dass beim Kochen einer wässrigen Saponinlösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nach der Ausscheidung des gelatinösen Körpers sich in der Flüssigkeit noch eine organische Substanz vorfand, die zwar kein Zucker, doch aber ein demselben nahestehendes Kohlehydrat ist. Sie hielten den gelatinösen Körper für identisch mit der Chinovasäure und nahmen hiernach eine Spaltung des Saponins in Chinovasäure und Kohlehydrat an; auch zeigten sie, dass nicht allein durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure diese Spaltung bewirkt wird. Fremy und Overbeck nannten die bei der Spaltung sich ausscheidende gelatinöse Substanz Aesculinsäure. Overbeck bewies, dass das bei der Spaltung sich bildende Kohlenhydrat wirklich Zucker ist, und schlug gleichzeitig vor, statt Aesculinsäure die gelatinöse Substanz Saporetin zu nennen. Nach Overbeck spaltet sich das Saponin in Saporetin und Zucker.

Bolley stimmt mit der Overbeck'schen Ansicht fast überein; er nimmt eine Spaltung des Saponins durch Säuren in Sapogenin und Zucker an.

Rochleder und Schwarz und später von Payr fanden bei der Fortsetzung ihrer Arbeiten über Saponin, dass das bei der Spaltung durch Säuren erhaltene Kohlenhydrat Zucker ist, dass eine vollständige Ausscheidung von Zucker aus Saponin durch verdünnte wässrige Säuren nicht erzielt werden könne, sondern erst durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Saponin mit Salzsäuregas erfolge. Erst dem so abgetrennten Zersetzungsproducte sprechen sie den Namen Saponin zu. Die grösste Menge Zucker, welche von Payr bei der Spaltung einer wässrigen Lösung von Saponin durch verdünnte Salzsäure erhielt, betrug 62,60 %.

Durch die Erfahrungen genannter Autoren ist demnach eine wenn auch nur theilweise Spaltung des Saponins der levantischen Seifenwurzel durch verdünnte Säuren ausser Zweifel gestellt; es erübrigt daher noch nachzuweisen, ob die von ihnen angegebene Zuckermenge stets erlangt wird und

ob die aus verschiedenem Material gewonnenen Saponine sich bei der Spaltung gleich verhalten. Unter diesen Umständen konnte ich, dem besonders darum zu thun war, die Saponine verschiedener Abstammung mit einander zu vergleichen, von dieser Reaction Nutzen ziehen, mehr als von der in alkoholischer Lösung ausgeführten Zersetzung mit Salzsäure. In der wässrigen Flüssigkeit konnte ich auch den Zucker quantitativ bestimmen, welcher sich bei der zweiten Zersetzung theilweise zersetzt haben würde. Auch konnte ich nach Erkalten der Wassermischung das in der Kälte fast ganz unlösliche Spaltungsproduct direct abfiltriren.

Da die von mir dargestellten Saponine bei der elementaren Zusammensetzung ganz übereinstimmende Resultate ergaben, so mussten, wenn sie identisch waren, auch ihre Spaltungsproducte quantitativ übereinstimmen.

Im Verlauf meiner Untersuchungen habe ich gefunden, dass die Schwefelsäure sich weniger gut zu diesen Spaltungsversuchen eignet wie die Salzsäure; erstere giebt nicht gleiche Mengen der abgespaltenen Körper, während letztere viel besser stimmende Zahlen für die erwähnten Körper finden lässt, also leichter und vollständiger die Zersetzung bewirkt.

Zur Ausführung der Spaltungsversuche wurde Saponin in Wasser gelöst, etwa in dem Verhältniss 1 : 100 Wasser. Die Lösung wurde mit 3 CC. officineller Salzsäure angesäuert und eine Stunde unter Erneuern des verdampften Wassers und allmähligem Hinzufügen von 3 bis 4 CC. Salzsäure gekocht. Schon nach kurzer Zeit schieden sich weisse gelatinöse Flocken aus, auch konnte gleichzeitig mit dem Beginn der Ausscheidung der gelatinösen Flocken die Gegenwart von Zucker constatirt werden.

Es ist nöthig, dass die Mischung während des Kochens beständig umgerührt wird, da bei Vermeidung dieser Vorsichtsmassregel leicht Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert wird.

Nach dem Erkalten wurde der gelatinöse Körper auf ein tarirtes Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei auf einander fol-

gende Wägungen übereinstimmten. Das zum Auswaschen benutzte Wasser wurde mit dem vom Sapogenin befreiten Filtrate vereinigt und in ihnen nach der Fehling'schen Methode der Zuckergehalt bestimmt.

0,3268 g. Saponin der Gypsophilawurzel gaben bei der Spaltung durch Salzsäure 0,1157 g. Sapogenin = 35,4 %.

10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten von der auf 100 CC. verdünnten Flüssigkeit 23,8 CC., um reducirt zu werden. 23,8 CC. = 0,05 g. Zucker und 100 CC. Flüssigkeit = 0,2100 g. Zucker, demnach gab reines Saponin 64,3 % Zucker.

0,6146 g. Saponin der Gypsophilawurzel gaben 0,2195 g. Sapogenin = 35,7 %; 25,5 CC. der auf 200 CC. verdünnten Flüssigkeit enthielten 0,05 g. Zucker; 200 CC. = 0,3921 g. Zucker. Dieses giebt auf 100 Theile Saponin 63,8 Zucker.

0,3520 g. Saponin der Quillajarinde giebt 0,1260 g. Sapogenin oder 35,8 %.

22,3 CC. Flüssigkeit nach vorhergehender Verdünnung der ganzen Flüssigkeitsmenge auf 100 CC. enthielten 0,05 g. Zucker. 100 CC. demnach 0,2242 g. Zucker und 100 g. Saponin 63,7 Zucker.

0,6625 g. Saponin der Quillajarinde gaben 0,2398 g. Sapogenin = 36,2 %.

Von der auf 150 CC. verdünnten Flüssigkeit waren 17,8 CC. erforderlich, um 10 CC. Fehling'sche Lösung zu reduciren. 150 CC. Flüssigkeit = 0,4213 g. Zucker oder 100 g. Saponin 63,6 g. Zucker.

0,5228 g. Saponin der rad. Saponar. rbr. gaben bei der Spaltung 0,1877 g. Sapogenin = 35,9 %.

10 CC. Fehling'sche Lösung brauchten zur Reduction der auf 100 CC. verdünnten Flüssigkeit 15,1 CC. 100 CC. = 0,3311 g. Zucker oder Saponin = 63,3 % Zucker. 0,3386 g. Saponin der Samen von *Agrostemma Githago* gaben 0,1215 g. Sapogenin = 35,9 %.

10 CC. Fehling'sche Lösung bedurften zur Reduction 23,2 CC. der auf 100 CC. verdünnten Flüssigkeit. 100 CC. = 0,2155 g. Zucker oder Saponin = 63,6 % Zucker.

Der besseren Uebersicht wegen habe ich die Resultate der Spaltung des Saponins durch verdünnte Salzsäure in folgender Tabelle zusammengestellt:

Spaltung des Saponins in wässriger Lösung durch Salzsäure.

(Die Gewichtsmengen sind in Grammes ausgedrückt.)

	Gewichtsmenge des bei 110° C. getrockneten u. aschenfr. Sapon.	Sapogenin.	Zucker.	Sapogenin in %.	Zucker in %.	Verlust der an- gewendeten Sa- poninmenge.	Verlust in %.
Saponin d. Quillajarinde	0,3520 0,6625	0,1260 0,2338	0,2242 0,4213	35,8 36,2	63,7 63,6	0,0018 0,0014	0,5 0,2
Saponin aus der Wurzel von Gypsophila Stru- thium	0,3268 0,6146	0,1157 0,2195	0,2100 0,3921	35,4 35,7	64,3 63,8	0,0011 0,0030	0,3 0,5
Saponin aus der Wurzel von Saponaria offic- nalis	0,5228	0,1877	0,3311	35,9	63,3	0,0040	0,8
Saponin aus den Samen der Agrostemma Gi- thago	0,3386	0,1215	0,2155	35,9	63,6	0,0016	0,5

Es ist demnach bewiesen, dass die Zersetzung beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser eine glattverlaufende ist. Ich darf ferner behaupten, dass sie, weil sie bei allen von mir dargestellten Saponinen in gleicher Weise eintritt, den Beweis für die chemische Identität dieser liefert.

Nach Rochleder lässt sich das Saponin durch Kochen einer wässrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure nicht vollkommen spalten. Er betrachtet das so erhaltene Product als Sapogenin mit einem Zuckerrest, welcher je nach der Zeit der Einwirkung zu einem oder mehreren Atomen vorhanden sein kann. Zum Zweck der vollständigen Spaltung wurde das durch verdünnte Säuren abgeschiedene Sapogenin in wasserfreiem Alkohol gelöst und durch die siedende Lösung einige Stunden Salzsäuregas geleitet. Die Flüssigkeit färbte sich braun und es schieden sich weisse Krystalle aus, welche Rochleder für das wahre Sapogenin hält.

Mir ist es nicht gelungen, selbst durch tagelanges Durchleiten von Salzsäuregas durch eine siedende Lösung von

gelatinösem Sapogenin in absolutem Alkohol diese weissen Krystalle zu erhalten.

Das von mir durch Spaltung einer wässrigen Lösung von Saponin mittelst Salzsäure erhaltene Sapogenin stellt eine weisse Masse dar, die nach dem Trocknen sich in ein weisses Pulver zerreiben lässt, in Wasser gar nicht oder äusserst schwierig löslich ist, in Alkohol sich aber löst und zwar in wasserfreiem schwieriger als in wasserhaltigem. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung zeigt es krystallinische Structur. Mit weingeistiger Kalilösung gehen alle von mir untersuchten Sapogenine eine Verbindung ein, der durch Behandeln mit Wasser das Kali wieder entzogen werden kann. In heisser concentrirter Essigsäure löst sich das Sapogenin und fällt beim Erkalten der Lösung wieder heraus. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, färbt es sich prachtvoll violett, welche Färbung einige Stunden anhält; nach Verlauf von 24 Stunden erscheint es schmutzig braun gefärbt (Unterschied von Schmiedeberg's *) Digitoresin, welches mit Schwefelsäure nur gelb wird).

Dass durch längeres Kochen einer wässrigen Saponinlösung mit verdünnter Salzsäure eine ziemlich vollständige Spaltung des Saponins erfolgt, geht aus den von mir vorher besprochenen Versuchen hervor und im Hinblick hierauf habe ich es unterlassen, auch die in Alkohollösung durch Salzsäure bewirkte Spaltung zum Gegenstand quantitativer Versuche zu machen.

Gestützt auf die Thatsache, dass Saponin der Wurzel von *Gypsophila Struthium* der Wurzel von *Saponaria officinalis*, der Quillajarinde und der Samen von *Agrostemma Githago* eine gleiche elementare Zusammensetzung haben, dass ferner das Saponin dieser Drogen bei der Spaltung durch verdünnte Säuren in Sapogenin und Zucker zerfällt und dass die Mengen der abgespaltenen Körper relativ gleich sind, glaube ich mit Gewissheit annehmen zu können, dass das

*) Schmiedeberg: Arch. f. experiment. Path. und Pharmakol. Bd. 3. pag. 16.

Saponin dieser Körper identisch ist und dass Differenzen, welche bisher bei den Analysen des Saponins vorkommen, nur den Mangel an Reinheit des zu denselben benutzten Materials zuzuschreiben sind.

Zersetzungen des Saponins.

Werden meine Saponine auf einem Platinblech erhitzt, so blähen sie sich auf, ohne vorher zu schmelzen und verbrennen mit stark russender Flamme unter Verbreitung eines dem Caramel ähnlichen Geruches. Wird Saponin mit gesättigter alkoholischer Salzsäurelösung in einem Glasrohr eingeschmolzen und im Wasserbade bei 100° C. erhitzt, so hat sich die Flüssigkeit schon in 5 bis 6 Stunden dunkel gefärbt und enthält einen schwarzen Körper fein vertheilt, der wahrscheinlich durch Humification des bei der Spaltung gebildeten Zuckers entstanden ist. Wird der flüssige Theil abfiltrirt, so ist er von dunkelbrauner Farbe und scheidet auf Zusatz von Wasser gefärbtes Sapogenin aus, welches durch Lösen in Alkohol und Entfärben mit Thierkohle farblos erhalten werden kann. Rochleder und v. Payr fanden, dass rohes, durch Barytwasser nicht gereinigtes Saponin gegen Kalihydrat ein anderes Verhalten zeigte wie gereinigtes Saponin. Sie lösten rohes Saponin in Kalilauge, verdampften die Lösung bis zur Honigconsistenz und lösten den Rückstand in einer geringen Quantität Wasser. Die Lösung gab auf Zusatz von Alkohol gelbe klebrige Klumpen und eine klare Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren und Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Körper fallen liess, der durch Lösen in sehr wasserhaltigem erwärmten Weingeist beim Erkalten in farblosen Krystallen sich ausschied. Mir ist es nicht gelungen, aus reinem Saponin durch Einwirken von Kalilauge diese Producte zu erhalten.

Reactionen.

Folgende Reactionen sind von mir mit allen 4 Saponinarten angestellt worden. Fehling'sche Kupferlösung wird

durch eine wässrige Lösung von Saponin nicht verändert; erst durch längeres Kochen erfolgt spurweise Reduction.

Kalte verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf Saponin.

Lösungen von Kali und Natron, sowie deren Carbonate und Bicarbonate geben farblose Lösungen, die beim Schütteln schäumen; ebenso verhält sich auch Ammoniak.

Aetzbarytwasser giebt mit concentrirter wässriger Saponinlösung einen weissen Niederschlag, der in überschüssigem Barytwasser fast unlöslich, in Wasser dagegen löslich ist.

Chlorbaryum, salpetersaurer Baryt, neutrales essigsäures und salpetersäures Blei, Eisenchlorid, salpetersäures Silber, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid geben mit wässriger Saponinlösung keinen Niederschlag. Bleiessig giebt einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure und Salpetersäure löslich ist.

Starker Weingeist fällt Saponin aus concentrirter wässriger Lösung weiss. Salzsäure und Essigsäure erhöhen die Löslichkeit des Saponins in Alkohol.

Wird Saponin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt es sich nach kurzer Zeit roth, vertheilt man durch Reiben das Saponin gleichmässig in der Schwefelsäure, so erhält man eine prachtvoll rein rothe Lösung, die nach kurzer Zeit von den Rändern aus allmählig durch die ganze Flüssigkeit einen Stich ins Violette annimmt und sich dann kirschroth und zuletzt violett färbt. Nach 24 stündigem Stehen hat sich ein schmutzig graubrauner Körper ausgeschieden. Wird zu der Lösung des Saponins in concentrirter Schwefelsäure Kaliumbichromat hinzugesetzt, so verschwindet die rothe resp. kirschrothe und violette Farbe und die Flüssigkeit erscheint nun schön grasgrün gefärbt; nur bei unreinem Saponin erhält man auf Kaliumbichromat-Zusatz eine schmutzig grüne Färbung.

Physiologische Reactionen.

Herr Professor Dr. Dragendorff*) hatte schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass reines Saponin weni-

*) Dragendorff: Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte 1872. pag. 48.

ger energisch auf die Herzthätigkeit etc. einwirke, wie unreines.

Auch ich beobachtete, dass unreines resp. käufliches Saponin bei subcutanen Injectionen an Fröschen schneller eine Abnahme der Herzthätigkeit hervorrief, als das von mir dargestellte Saponin. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass nicht vollkommen reines Saponin noch einen zweiten Körper enthielt, dem die verlangsamende Wirkung der Herzthätigkeit in grösserem Maasse zukommt, wie dem reinen Saponin. Wäre dieses der Fall, so mussten die Rückstände, welche bei der Reinigung des Saponins resultirten, diesen Körper reichlicher enthalten.

Um die Anwesenheit dieser Beimengungen zu constatiren, habe ich folgende Versuche eingeschlagen: Rohes Saponin wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit gesättigtem Barytwasser versetzt, der Saponinbaryt durch Filtriren entfernt und auf Saponin weiter verarbeitet. Das Filtrat wurde durch Kohlensäure zerlegt und der kohlensaure Baryt abfiltrirt. Die Flüssigkeit war jetzt weingelb gefärbt, da der kohlensaure Baryt einen grossen Theil des Farbstoffes mit niedergerissen hatte; sie wurde auf dem Dampfbad bis zum Extract eingedampft, dieses in Wasser gelöst, von kohlensaurem Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Dampfbad bis zur Extractconsistenz eingemengt. Der Rückstand hat eine hellbraune Farbe und löst sich leicht in Wasser.

Herr Professor Dr. Böhm war so freundlich, auf meine Bitte, einige physiologische Experimente mit den von mir dargestellten Saponinen, sowie auch mit den Extracten, welche die Verunreinigungen des Saponins enthielten, an Fröschen auszuführen. Die Ergebnisse seiner Versuche sind folgende:

„Die Wirkung der Saponine ist im Allgemeinen keine sehr energische und wenig charakteristisch. Krämpfe oder Zuckungen ruft keines derselben hervor, dagegen erzeugen sie alle in mehr oder weniger langen Zeiträumen Lähmung der willkürlichen Bewegungen ohne Alteration der Nerven und Muskelerregbarkeit (also neutrale Lähmung). In den Magen von Fröschen gebracht, erzeugen die Lösungen aller

vier Saponinarten nach circa 20 Minuten heftige Brechbewegungen und lähmen auch von diesem Organe aus allmählig das Nervensystem, wenn auch langsamer als von den Lymphsäcken aus.

Die Wirkung aufs Herz ist bei keiner der Saponinarten deutlich zu erkennen, obwohl sie alle in 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden eine unbedeutende Verlangsamung der Herzschläge hervorrufen.

Die Verunreinigungen der Saponine zeigten fast alle deutliche Herzwirkung, namentlich das der Quillajarinde, weniger das aus *Agrostemma Githago*. Gleichzeitig aber lähmten sie auch wie die Saponine die willkürlichen Bewegungen.

Locale Wirkungen konnten bei keinem der Präparate ermittelt werden, wenn sie in die Lymphsäcke gebracht wurden (keine Blutaustritte, Röthungen und dergl.), wohl aber scheint die Application auf Schleimhäute als localer Reiz für dieselben zu wirken (Röthung; Brechbewegung). Durch die Resultate obiger Versuche gewinnt die Annahme bedeutend an Wahrscheinlichkeit, dass in den von mir bearbeiteten Drogen noch ein zweiter Stoff enthalten sei, dem eine stärkere Herzwirkung als dem Saponin eigen ist. Zwar enthielten die zu obigen Experimenten benutzten Verunreinigungen der Quillajarinde und der Kornradesamen noch etwas Baryt (3,3 % — 6,7 % der Trockensubstanz), doch war der Barytgehalt viel zu gering, um allein die Herzwirkungen hervorzurufen.

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes einiger Drogen.

Auf das Verhalten einer concentrirten wässrigen Lösung von Saponin gegen Barytwasser, mit demselben zusammengebracht einen Niederschlag zu geben, der in gesättigtem Barytwasser fast unlöslich ist, habe ich eine Methode der quantitativen Bestimmung des Saponins basirt. Zur Controle dieser Methode habe ich eine zweite in Anwendung gebracht, welche auf die Spaltung des Saponins durch verdünnte Salz-

säure in Sapogenin und Zucker sich gründet. Da ich nach beiden Methoden recht gute und mit einander übereinstimmende Resultate erhielt, so schienen sie für die quantitative Bestimmung des Saponins vollkommen brauchbar zu sein. Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Eine gewogene Menge der gröblich gepulverten Drogue wurde 3 Mal mit destillirtem Wasser ausgekocht, die vereinigten wässrigen Decocte wurden, da sie sehr langsam filtrirten, auf dem Wasserbade durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, mit Alkohol versetzt und filtrirt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht, die alkoholischen Decocte wurden heiss filtrirt und mit dem Filtrat des wässrigen Decoctes vereinigt. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein kleines Volumen verdampft und mit gesättigtem Barytwasser versetzt, gut umgerührt und der ausgeschiedene Saponinbaryt auf einem getrockneten tarirten Filter gesammelt. Dieser Niederschlag wurde so lange mit gesättigtem Barytwasser ausgewaschen, bis letzteres farblos durchs Filter ging, hierauf wurde er zuerst bei 100° C. hernach bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Differenzen zeigten. Die letzte Wägung wurde notirt und ergab nach Abzug des Filtergewichtes die Saponinbarytmenge.

Der Saponinbaryt wurde nun nebst Filter in einen tarirten Porzellantiegel gebracht und so lange auf der Weingeistlampe geglüht, bis die Asche weiss war, sie bestand aus kohlensaurem Baryt und wurde nach dem Erkalten über Schwefelsäure und Ermitteln ihres Gewichtes von dem Saponinbaryt in Abzug gebracht. Der Rest repräsentirte die Menge des verbrannten Saponins. Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen musste, da die Samen sehr stärkereich sind und ein völliges Erschöpfen durch Wasser zeitraubend ist, das Verfahren etwas modificirt werden. Zu dem Zweck wurde eine gewogene Menge gemahlener, lufttrockener Samen mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Decocte wurden heiss filtrirt und der Alkohol

abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Aether von fettem Oel befreit und das entfettete Saponin wurde nun in Wasser gelöst, mit gesättigtem Barytwasser gefällt und nun das vorhin beschriebene Verfahren wieder eingehalten. In folgenden Drogen habe ich das Saponin quantitativ bestimmt:

- 1) Quillajarinde.
- 2) Zwei Wurzelexemplare der *Gypsophila Struthium*.

Bei der *Gypsophilawurzel* stellte sich heraus, dass nicht alle Wurzeln einen gleichen Saponingehalt führen, obgleich die beiden von mir untersuchten Wurzeln der Grösse und dem sonstigen Aussehen nach vollkommen übereinstimmten.

- 3) Käufliche Wurzel der *Saponaria officinalis*.

- 4) Samen von *Agrostemma Githago*.

5) Alte Wurzeln der *Saponar. officinalis* aus der pharmacognostischen Sammlung des hiesigen pharmaceutischen Institutes.

6) Alte Wurzeln und Stengelreste von *Saponaria officinalis*.

7) Aeltere Rhizome von *Saponar. officin.* Die Resultate der Bestimmungen sind der Kürze und besseren Uebersicht wegen in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Es könnte hier der Einwand gemacht werden, dass der Abzug der Asche von Saponinbaryt, ungenaue Resultate liefere, da bei ihr aus dem Saponin stammende Kohlensäure mitgewogen wird, demnach die Menge des Saponins etwas zu niedrig gefunden werde. Letzteres ist richtig, aber der Fehler kann im Hinblick auf das hohe Aequivalentgewicht des Saponins und wie auch die nach der zweiten Methode ausgeführten Versuche beweisen, nicht gross sein. Da die Zusammensetzung des Saponinbaryts wegen dessen Leichtzersetzlichkeit nicht bestimmt werden kann, muss ich unterlassen, hier eine Correctur in Vorschlag zu bringen.

Zur Bestimmung des Saponingehaltes durch Spaltung des Saponins sind folgende Drogen von mir bearbeitet worden:

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes der Drogen durch Baryt.

(Die Gewichtsmengen sind in Grammen ausgedrückt.)

Drogen.	Lufttrockne Drogen.	Bei 110° C. getrocknete Drogen.	Wassergehalt.	Wassergehalt in %.	Saponinbaryt bei 110° C. getrocknet.	Asche.	Saponin.	Saponin in %.
Quillajarinde	10	8,7250	1,2750	12,750	1,8441	1,1015	0,7426	8,51
Wurzel d. Gypsophila Struthium aus d. pharmacognostischen Sammlung	10	8,7250	1,2750	12,750	1,9695	1,1985	0,7710	8,83
Wurzel d. Gypsophila Struthium aus einer Apotheke in Curland	10	8,8236	1,1764	11,764	2,4907	1,1968	1,2939	14,66
Käufliche rad. Sapon. rubr.	10	8,7401	1,2599	12,599	2,4396	1,1701	1,2695	14,52
Samen von Agrostemma Githago	10	8,6841	1,3159	13,159	2,5422	1,4035	1,1387	13,11
	10	8,6841	1,3159	13,159	2,7290	1,5565	1,1725	13,50
	10	8,8728	1,1272	11,272	1,3815	0,9565	0,4250	4,78
	10	8,6842	1,3158	13,158	1,3796	0,7892	0,5904	6,80
	10	8,6842	1,3158	13,158	1,3272	0,7588	0,5684	6,54
Saponaria rubra, alte Wurzel aus d. pharmacognostischen Sammlung	10	8,8595	1,1405	11,405	1,4653	0,9678	0,4975	5,61
Saponaria rubra, alte Wurzel mit Stengelresten	10	8,7170	1,2830	12,830	1,3618	0,9593	0,4025	4,62
	10	8,7170	1,2830	12,830	1,3848	0,9651	0,4197	4,81
	10	8,6762	1,3238	13,238	1,2795	0,9068	0,3727	4,29
Saponaria rubra, alte Rhizome	10	8,6762	1,3238	13,238	1,2215	0,8273	0,3942	4,54

1) Quillajarinde.

2) Die schon vorhin erwähnten beiden Wurzelexemplare der *Gypsophila Struthium*.

3) Käuflische Wurzel der *Saponar. officin.*

4) Kornradesamen.

Da die Resultate mit denen der Barytfällung übereinstimmten, so hielt ich es für überflüssig; auch die anderen vorhin erwähnten Drogen in Arbeit zu nehmen.

Das Verfahren, welches bei der Saponinbestimmung durch Spaltung eingehalten wurde, ist folgendes:

Der durch Barytwasser aus dem nach voriger Methode erhaltenen wässrigen Auszuge gefällte Saponinbaryt wurde mit Hilfe von Salzsäure in Wasser gelöst. Durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure wurde der Baryt herausgefällt, durch Filtriren entfernt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Waschwasser wurde mit dem stark sauren Filtrat vereinigt und eine Stunde unter häufigem Umrühren gekocht. Das ausgeschiedene Sapogenin wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, hierauf sammt dem Filter in einen kleinen Kolben gebracht und mit Alkohol von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht. Der Alkohol wurde verdunstet und das zurückgebliebene Sapogenin bei 110° C. so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme zu bemerken war.

Da 100 Theile Saponin bei der Spaltung im Mittel 35,8 Theile Sapogenin gaben, so liess sich aus der erhaltenen Sapogeninmenge leicht der Saponingehalt der Drogue berechnen.

Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen wurde wie in voriger Methode die wässrige Lösung des alkoholischen durch Aether entfetteten Auszuges benutzt.

Die Resultate dieser Bestimmungsmethode sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Quantitative Bestimmung des Saponingehaltes der Drogen durch Spaltung mit Salzsäure.

(Die Gewichtsmengen sind in Grammen ausgedrückt.)

Drogen.	Luftrockne Droge.	Bei 110° C. getrocknete Droge.	Wasser- gehalt.	Wasser- gehalt in %.	Sapogenin bei 110° C. getrocknet.	Sapogenin in %.	Saponin.	Saponin in %.
Quillajarinde	20	17,450	2,550	12,75	0,5513	3,15	1,5399	8,82
Wurzel der Gypsophila Struthium aus d. phar- macognostisch. Samm- lung	20	17,6472	2,3528	11,760	0,9538	5,40	2,6642	15,0
Wurzel der Gypsophila Struthium aus einer Apotheke in Curland	10	8,6841	1,3159	13,159	0,4115	4,74	1,1494	13,2
Käufliche rad. Sapon. rbr.	40	35,4910	4,5090	11,2725	0,6470	1,82	1,8072	5,09
Kornradesamen	10	8,6842	1,3158	13,158	0,2023	2,33	0,5651	6,51

Anhang über das Senegin.

Wie ich schon zu Anfang meiner Arbeit erwähnte, habe ich auch die Senegawurzel in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Dass ich das Senegin nicht gemeinsam mit dem Saponin abgehandelt habe, geschah aus dem Grunde, weil ich zu wenig Senegin besass, um eingehende Versuche mit demselben ausführen zu können; auch hinderte mich der hohe Preis der Senegawurzel grosse Mengen derselben in Arbeit zu nehmen. Die schon von Buchholz,*) Pfaff**) und Bolley***) ausgesprochene Ansicht, dass Senegin einerlei mit Saponin sei, haben mich bei meiner Arbeit geleitet. War das Senegin wirklich identisch mit Saponin, so musste es gelingen, dasselbe nach derselben Methode wie Saponin aus der Senegawurzel zu erhalten.

*) Buchholz: Taschenbuch 1811. pag. 33.

**) Pfaff: System der Materia med. Bd. 2. pag. 110.

***) Bolley: Annal. der Pharmacie. Bd. 90. pag. 221. (1854).

Das Verfahren, welches ich einschlug, um Senegin darzustellen, unterscheidet sich nur wenig von dem zur Darstellung des Saponin benutzten.

Gröblich gepulverte Senegawurzel wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, die vereinigten wässrigen Decocte bis zum Extract eingedampft und dieses mit Alkohol von 83% Tr. wiederholt ausgezogen. Die heiss filtrirten alkoholischen Decocte liessen beim Erkalten aber keine Flocken fallen, wie dieses bei den Seifenwurzeln der Fall war. Von den vereinigten alkoholischen Decocten wurde nun der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in einer geringen Menge Wasser gelöst und mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Der entstandene Niederschlag war hellbraun gefärbt, er wurde durch Filtriren getrennt, in Wasser vertheilt und längere Zeit mit Kohlensäure behandelt. Die Flüssigkeit wurde hierauf einige Stunden auf dem Dampfbade erwärmt und von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz abgedampft und wieder mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag von Seneginbaryt war jetzt bedeutend heller gefärbt, wie der bei der ersten Fällung erhaltene, er wurde wieder in wässriger Lösung durch Kohlensäure zerlegt, hierauf wurde die Operation in derselben Weise ausgeführt, wie schon vorhin beschrieben; es war indess nöthig, dass noch ein drittes und viertes Mal die Barytfällung wiederholt wurde, bevor das letzte Product farblos zu erhalten war. Dieses wurde nach dem Abfiltriren des kohlensauren Baryts zur Trockne verdampft, hierauf in einen Kolben gebracht und mit Alkohol von 95 % Tr. ausgekocht. Beim Erkalten der heiss filtrirten alkoholischen Lösung scheiden sich weisse Flocken aus, die dem Saponin sehr ähnlich waren.

Die bei der Reinigung des Senegins zurückgebliebenen barythaltigen Flüssigkeiten wurden vereinigt, durch Kohlensäure zerlegt, bis zum Extract verdampft, welches nun wieder in Wasser gelöst, filtrirt und wieder bis zum Extract ein-

gedampft wurde. Dieses Extract, das in dünner Schicht durchsichtig und von gelblichbrauner Farbe ist, wurde so wie das Senegin zu physiologischen Reactionen an Fröschen benutzt.

Das Senegin zeigte so dargestellt folgendes Verhalten: Es ist weiss, amorph, schmeckt anfangs milde, dann kratzend, löst sich leicht in Wasser zu einer neutralen farblosen Flüssigkeit, die beim Schütteln schäumt; in Alkohol ist es schwer löslich, in concentrirter wässriger Lösung wird es durch Barytwasser und Bleiessig gefällt, verdünnte Salzsäure scheidet beim Kochen gelatinöse weisse Flocken aus.

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt das Senegin in sofern eine geringe Verschiedenheit vom Saponin, als es viel schneller violett wird.

Die physiologischen Versuche, welche auch hier Herr Professor Böhm die Güte hatte auszuführen, ergaben folgende Resultate:

Die kleine Menge Senegin, welche Herr Professor Böhm von mir erhielt, fand er ganz unwirksam. — „Die Verunreinigungen zeigten deutliche Herzwirkung.“

Die quantitative Bestimmung des Senegins in der Senegawurzel gab nach derselben Methode wie bei der Seifenwurzel folgende Resultate: 10 g. feuchte Wurzel = 8,5910 g. trockne Wurzel lieferte durch Fällung des filtrirten und eingeeengten wässrigen Decoctes mit Barytwasser, einen Niederschlag von Seneginbaryt, der auf einem Filter gesammelt, bei 110° C. getrocknet 0,8797 g. betrug. Nach dem Glühen hinterblieben 0,6670 g. Asche, es waren verbrannt 0,2127 g. Senegin = 2,48 % Senegin.

10 g. Senegawurzel = 8,5910 g. trockne Wurzel, in derselben Weise behandelt, gaben 0,8809 g. Seneginbaryt, der nach Abzug der beim Verbrennen zurückbleibenden Asche von 0,6670 g. 0,213 g. betrug = 2,49 % Senegin.

20 g. lufttrockne gepulverte Senegawurzel = 17,804 g. trockne Wurzel gaben beim Zerlegen der Barytverbindung durch Salzsäure, Fällen des Baryts durch Schwefelsäure, Abfiltriren des schwefelsauren Baryts und Sammeln der beim Kochen sich ausscheidenden Flocken, welche bei 110° C.

getrocknet wurden, 0,1495 g. Sapogenin, das, wenn das Senegin sich in gleichem Verhältniss wie Saponin spaltet, 0,4176 g. Senegin betragen würde oder 2,34 %.

Wie zu ersehen, stimmen auch hier die Mengen des nach beiden Methoden bestimmten Senegins fast überein. Es könnte beinahe angenommen werden, dass das nach der Darstellungsmethode von Saponin gewonnene Senegin mit demselben identisch ist, da fast alle Eigenschaften gleiche sind. Leider konnte ich aus Mangel an Material keine Elementaranalyse ausführen, die weitere Aufklärung über die Stellung des Senegins zum Saponin hätte geben können.

Zur nähern Kenntniss des Dynamits.

Von R. Bender in Coblenz.

Eine Dynamitpatrone hatte Anlass gegeben zu der in böswilliger Absicht vollführten theilweisen Zerstörung eines Gebäudes. Von der hiesigen richterlichen Behörde wurde in Folge dessen die Frage an mich gestellt, welche Menge Dynamit nothwendig sei eine Explosion hervorzurufen und auf welche Art eine solche entstehen kann. Das Resultat der Nachforschungen über den fraglichen Gegenstand ergab folgendes:

Dynamit stellt ein geruchloses, bräunliches Pulver dar, fühlt sich etwas fettig an und besteht aus 75 Procent Nitroglycerin und 25 Procent Kieselerde sog. Infusorienerde. A. Nobel stellte das im Jahre 1847 von Sobrero in Paris entdeckte Nitroglycerin zuerst fabrikmässig dar und führte es 1862 als Sprengmaterial in die Technik ein. Dieses Nitroglycerin wurde anfangs mit gewöhnlichem Sprengpulver gemischt, zu Steinsprengungen benutzt. Indem dasselbe die Zwischenräume zwischen den Pulverkörnern ausfüllt und mit dem Pulver gleichzeitig explodirt, verdreifacht es die Wirkung der Ladung. Im Verfolge seiner Experimente erkannte Nobel, dass das Sprengöl auch allein zum Sprengen gebraucht werden könne, wenn man den Zünder mit Pulver umgab,