Zweite Abtheilung.

Analysen organischer Stoffe. Pharmacognosie.

Thatsachen zur chemischen Geschichte der Enzianwurzel; von *Claude Leconte*.

(Auszug einer der École de pharmacie de Paris den 29. Aug. 1837
vergelegten Thesis.)

Nach Dioscorides und Plinius rührt der Name der Pflanze von dem illyrischen Könige *Gentis* oder *Gentius* her, der zuerst die Wurzel gegen gewisse epidemische Krankheiten gepriesen zu haben scheint.

Henry suchte daraus das bittere, heilkräftige Princip zu isoliren, indem er die Wurzel durch Auflösungsmittel erschöpfte und nach und nach abschied: durch Aether eine ölarartige, riechende und bittere Materie, mit einer anderen klebrigen, wenig bitteren, dem Vogelleim ähnlichen Substanz vereinigt; durch Alkohol eine extractive sehr bittere Substanz, löslich in Wasser, worin er das allein wirksame Princip vermuthet; durch Wasser eine geschmacklose, schleimig-gummige Materie.

Zu derselben Zeit ohngetahr beschäftigten sich Guilemin und Foecquemini mit der Untersuchung der Enzianwurzel, und das darauf folgende Jahr nahmen Henry und Caventou die Arbeiten darüber wieder auf; sie isolirten das wirksame Princip, welchem sie den Namen *Gentianin* gaben. Ausserdem bestätigten sie noch

die Gegenwart von Vogelleim, einem fixen Oel, einer nicht bestimmten Säure, einem riechenden nicht isolirten Princip, unkrystallisirbarem Zucker, Gummi, einem gelben Farbstoff und Holzfaser. Später fand Planche noch ein flüchtiges, Ekel und eine Art Trunkenheit hervorbringendes Princip und neuerlich Denis pectische Säure.

Die Erfahrungen des Verfassers, der aus Auftrag von Soubeiran Gentianin darstellte, sind folgende: Wasser- und alkoholfreier Aether liefert mit gepulverter und völlig trockener Enzianwurzel eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die beim Verdampfen ein sehr wenig bitteres Product hinterlässt, das ausserordentlich klebrig ist, ohne krystallinisches Ansehen und aus Vogelleim, Oel und Gentianin zusammengesetzt ist. Bediente man sich feuchter Substanzen, so war immer eine braune, äusserst bittere, saure, in Alkohol und theilweise in Wasser lösliche Substanz beigemischt, die aus einer Art von harzigem Extractivstoff, einer stark Lackmus röthenden Säure und einer sehr bitteren, zerfliesslichen Materie zu bestehen schien.

Behandelt man Enzian mit kochendem Alkohol von 40°, so erhält man eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die beim Verdampfen ein äusserst bitteres Extract liefert, das aus fixem Oel, gelber krystallisirbarer Materie, Harz, Zucker, freier Säure und bitterem Extractivstoff besteht. Bei kaltem Alkohol ist das Extract weniger gefärbt und enthält auch weniger Harz. Wasser nimmt daraus bitteren Extractivstoff, Zucker und die Säuren auf, hinterlässt weisse Flocken von fixem Oel und die gelben Krystalle mit etwas Harz verbunden. Durch kochenden Alkohol von 30° sind letztere Producte leicht zu trennen.

Wasser benimmt der Enzianwurzel, durch eine Maceration, alle Farbe und einen grossen Theil ihrer Bitterkeit. Alkali enthaltendes Wasser bewirkt diess noch schneller. Alkohol entzieht dem Enzian alle bittere Materie; Aether aber nur Spuren.

Gentianin. Unter dem Namen Gentianin, welchen Henry und Caventou der gelben, krystallinischen Materie gaben, macht man sich die Vorstellung, dass diese Substanz die Ursache der Bitterkeit des Enzians und sein wirksames Princip sey. Da dieses Gentianin nun durch wiederholtes Krystallisiren von allem Bitterstoff befreit werden kann, und das Wort Gentianin lange Zeit dem bitteren Principe des Enzians angehörte, so schlägt der Verfasser dafür den Namen **Gentisin** vor, von dem illyrischen König Gentis, dessen Andenken das Genus *Gentiana* gewidmet ist, abgeleitet. Zur Darstellung des Gentisins behandelt der Verfasser die gröblich gepulverte und getrocknete Enzianwurzel wiederholt mit Alkohol von 40°, bis sich dieser nicht mehr färbt. Die vereinigten und filtrirten Flüssigkeiten werden destillirt, das Extract mit Wasser behandelt, welches den bitteren Extractivstoff, die freie Säure und den Zucker auflöst und die fette Materie mit Gentisin verbunden zurücklässt. Man sammelt diesen Niederschlag, wäscht, trocknet, und behandelt ihn mit kochendem Alkohol von 50°, der nur die gelbe krystallisirbare Materie auflöst. Enthält das beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen krystallisirte Gentisin noch etwas Oel, so lässt sich dieses durch etwas Aether entziehen. Durch Wiederauflösen in kochendem Alkohol von 50° erhält man es in vollkommen reinen, schönen, gelben Krystallen. Es wurde niemals mehr als ein Tausendtel Product erhalten.

Das Gentisin ist blassgelb, in langen Nadeln krystallisirt und ausserordentlich leicht; geschmacklos, ohne Wirkung auf den Organismus; man kann ungestraft mehrere Grammen davon nehmen. An der Luft erleidet es keine Veränderung; bei 100° verliert es nichts an seinem Gewicht; in einem Oelbade auf 250° wird es nicht zersetzt. Bei obngefähr 500° wird es schwach bräunlich und verflüchtigt sich noch nicht. Vorsichtig über einer Spiritusflamme erhitzt, entwickelt es einige gelbe Dämpfe, die sich in dem kalten Theil des Gefässes verdichten. Bei *Siedgesetz* am Erhitzen faucht es sich mehr und mehr, und schmilzt wie eine fette Substanz.

Wasser löst vom Gentisin bei gewöhnlicher Temperatur nur 0,020 pCt., kochend nur 0,026 pCt. Setzt man dem Wasser ein wenig Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure zu, so wird die auflösende Kraft nicht vermehrt. Bei sehr wenig Alkali dagegen nimmt die Flüssigkeit bald eine schöne gelbe Farbe an, und die Krystalle lösen sich vollkommen auf.

110 Th. Alkohol von 50° lösen 0,20 Gentisin bei gewöhnlicher Temperatur; kochend lösen sich 1,12, welche sich beim Erkalten in schönen gelben Nadeln wieder absetzen. Alkohol von 40° löst 1,60 in der Siedhitze, bei gewöhnlicher Temperatur aber nur 0,22. Reiner Aether löst nur 0,030 pCt. auf. Die Alkalien lösen es ohne Veränderung und bilden damit krystallisirte Verbindungen, welche als wirkliche Salze zu betrachten sind. Sie zersetzen sich aber sehr leicht, und da nur ein einziges Salz untersucht wurde, so wagte der Verfasser nicht, dem Gentisin den Namen Gentisinsäure zu geben, der ihm vielleicht besser zukäme. Wie viele Farbstoffe, scheint es gegen Basen wirklich sich als eine Säure zu verhalten.

Verdampft man eine Auflösung von Gentisin in Aetznatron fast vollständig, so erhält man eine krystallinische Masse, die sich zum Theil in kochendem Alkohol von 50° auflöst und sich beim Erkalten in langen, goldgelben Nadeln wieder absetzt. Diese Krystalle verlieren bei 100° 25 pCt. an ihrem Gewichte und werden röthlich; bei 250° bräunen sie sich ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur tritt Schwärzung und Entzündung ein, und es bleibt eine weisse Asche als Rückstand von der Form der Krystalle. Beim Rothglühen schmilzt der Rückstand und bildet beim Erkalten eine harte Masse, welche kohlen-saures Natron ist. Das gentisinsaurer Natron ist in Wasser löslicher als Gentisin, aber es wird durch diese Flüssigkeit zersetzt in Gentisin, das sich niederschlägt, und in Natron, das bald in kohlen-sauren Zustand übergeht. — 110 Th. kochender Alkohol von 50° lösen 10,5 gentisinsaurer Natron, und in der Kälte 7,0. Es setzen sich Krystalle von Gentisin daraus ab und Natron bleibt in Auflösung. Die Auflösung des gentisinsaurer Natrons ist von einer schön gelben Farbe. Lässt man Kohlen-säure durchströmen, so entfärbt sich die Flüssigkeit, es setzt sich sehr weisses Gentisin ab, das aber beim Trocknen wieder gelb wird.

Durch Verbrennen des gentisinsaurer Natrons in einem Platintiegel und Zusatz von Schwefelsäure, wurde der Natrongehalt bestimmt. Das gentisinsaurer Natron besteht, nach wiederholten Versuchen, aus 6,81 Natron und 93,19 Gentisin. Die Wirkung der concentrirten Säuren auf das Gentisin bietet nichts Bemerkenswerthes dar. Der Verfasser führt noch an, dass sich das Gentisin, im Widerspruch mit Hrn. Trommsdorff's Angaben¹⁾,

¹⁾ Annal. der Pharmac. XXI, 134.

nicht sublimiren lasse, ohne dass sich ein grosser Theil davon zersetzt; eben so soll es die kohlensauren Alkalien nicht zersetzen.

Vogelleimartige Materie des Enzians. Der Vogelleim des Enzians unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Vogelleim durch seine Farbe, Schmelzbarkeit, Geruch und Zusammensetzung. Er ist von weicher sehr zäher Consistenz, bald gelb, bald grünlich, von schwachem, enzianartigem Geruch; geschmacklos, schmilzt bei 50°. Unlöslich in Wasser und Alkohol von 50°, aber leicht in Oelen, Terpentinöl und Aether. Nach einigen Versuchen schliesst der Verfasser, dass der Vogelleim des Enzians ein Gemenge aus fixem Oel, Wachs und Kaoutschuck sey. Man erhält ihn leicht durch Behandeln des trockenen Enzians mit reinem Aether, und Ausziehen der gelben Krystalle und des Oels mit Alkohol von 40°.

Bitteres Princip des Enzians. Behandelt man das alkoholische Extract der Enzianwurzel mit kaltem Wasser, so erhält man einerseits aus Gentisin, Harz und fettem Oel bestehende Flocken, anderseits eine Flüssigkeit von ausserordentlicher Bitterkeit, die stark Lackmus röthet. Durch Präcipitation mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man zwei verschiedene Producte. Der Bleiniederschlag enthält die Materie, welcher die Flüssigkeit ihre Acidität verdankt. Man kann sie durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Die Flüssigkeit, in der der Bleiniederschlag gebildet wurde, enthält das bittere Princip. Durch Niederschlagen des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff und Concentriren der Flüssigkeit im Wasserbade erhält man ein zugleich bitteres und zuckeriges Extract, das bis auf einige Flocken in Wasser löslich ist. Aether scheidet daraus eine farblose,

fette Materie ab, von stark aromatischem Geruch, die aus Oel, riechendem sehr bitterem Harz und Wachs besteht.

Betrachtungen über die pharmaceutischen Zubereitungen
des Enzians.

Destillirtes Enzianwasser. Es wird wenig angewendet und verdiente nicht vergessen zu werden, da es, nach den Beobachtungen von Planche einen weinigen und ekelerregenden Geruch besitzt, und nach mehrmaliger Cohobation, Ekel und selbst eine gewisse Trunkenheit verursachen soll. Der Verfasser erhielt von 1 Th. trockener gemahlener Wurzel, die 24 Stunden mit der Hälfte Wasser befeuchtet war, im Dampfapparat von Soubeiran 4 Theile eines hellen destillirten Wassers von starkem Geruch und piquantem Geschmack.

Auflösung durch Wasser. Kaltes Wasser entzieht der Enzianwurzel den Bitterstoff, den Zucker, Gummi, eine Portion pectische Säure, das saure Princip, das Gentisin, etwas Fett und Harz, wie auch einen Antheil der riechenden und flüchtigen Materie. Heisses Wasser bewirkt in der Infusion das nämliche, nur wird etwas mehr Harz aufgelöst. Beim Kochen wird viel pectische Säure, Harz und fette Materie aufgenommen. Hiernech ist kaltes oder laues Wasser zur Auflösung der wirksamen Bestandtheile des Enzians sehr geeignet, und man sollte davon bei Bereitung des Extracts und des Syrops Gebrauch machen.

Auflösung durch Alkohol. Starker oder schwacher entzieht der Enzianwurzel alle Bitterkeit; zum pharmaceutischen Gebrauche nimmt man gewöhnlich Alkohol von

22", der zwar mehr andere, vom Bitterstoffe abweichende. Materie auflöst, was übrigens ohne Wichtigkeit ist. Die Enziantinctur enthält den Bitterstoff, den Zucker, das Gummi, die Säure, das Gentisin und die fetten, harzigen und riechenden Materien.

Schlüsse. 1) Das Gentianin, welches als das bittere Princip des Enzians betrachtet wurde, enthält im Gegentheil nur einen geringen Antheil von der Bitterkeit der Wurzel. Es besteht aus Gentisin oder der geschmacklosen, krystallinischen Materie und wechselnden Verhältnissen von der bitteren, fetten und riechenden Materie.

2) Die krystallinische Substanz des Enzians, das Gentisin besitzt keine Bitterkeit und ein deutlich saures Verhalten; es ist als der Farbstoff der Enzianwurzel zu betrachten.

3) Der Vogelleim des Enzians besteht aus Wachs, Oel und Kautschuck.

(*Journ. de Pharm.* Septbr. 1837, p. 363.)

Tropaeolum majus, dessen chemische Untersuchung; von Apotheker Müller in Medebach.

Man weiss, dass diese Pflanze im Jahre 1684 zuerst von Peru nach Europa kam; dass dieselbe von Linné zur Octandria Monogynia seines Pflanzensystems und von andern Botanikern zu den Geraniaceen, Cardamineen,