

von 2 Gran Rhein mit 20 Gran Milchzucker abgerieben, welche, wie oben bemerkt, in der hiesigen medicinischen Klinik einem an Verstopfung leidenden Manne gereicht worden war, nach 30 Stunden eine sehr reichliche aufgelöste Stuhlausleerung zur grossen Erleichterung des Kranken bewirkt hat, und daß Herr Professor Sachs kein Bedenken trägt, diese Wirkung dem Rhein zuzuschreiben. Es werden diese Versuche fortgesetzt werden, und ich bereite hierzu von Neuem Rhein. Ich ziehe jetzt zuerst die Rhabarber allein mit Wasser ohne Anwendung von Wärme aus und wende dann zum zweiten Auszuge eine sehr verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit an. Im Uebrigen behalte ich das angegebene Verfahren bei.



## Ueber die Zusammensetzung der Rhabarbersäure;

von

*Rudolph Brandes und Carl Leber.*

**D**ie Untersuchung des Hrn. Professors Dulk über die wirksame Substanz der Rhabarberwurzel verbreitet ein neues Licht über dieses wichtige Arzneimittel. Wenn es sich ferner ergeben wird, daß das Rhein derjenige Stoff der Rhabarberwurzel ist, welchem die abführenden Eigenschaften derselben zukommen, so ist dadurch ein wesentlicher Schritt in der Kenntniß dieser Wurzel geschehen. Obwohl gewiß diese einzelne Substanz nicht überall die Wurzel als solche in ihrer Eigenschaft als Arzneimittel ersetzen kann, denn dieselbe enthält nach den bekannten Versuchen von Pfaff, Hornemann, Buchner und Herberger, Brande, Henry, Brandes und

Geiger noch mehre andere Bestandtheile, die für die therapeutische Wirkung der Wurzel nicht außer Acht gelassen werden dürfen, und in deren Complex gerade die großen Vorzüge mit liegen, welche diesem Arzneimittel seinen so lange bewährten Ruf gaben. In der neuesten Analyse der Rhabarberwurzel von Brandes \*) ist dieses auch ganz besonders hervorgehoben worden. In chemischer Hinsicht nehmen die Versuche von Dulk ein nicht minder hohes Interesse in Anspruch; sie machen es sehr wahrscheinlich, daß die Rhabarbersäure durch eine Oxydation des Rheïns sich bildet. In der That wird man zu dieser Annahme geneigt, wenn man sich selbst mit der Darstellung der Rhabarbersäure auf die eine oder andere Weise beschäftigt hat, und sieht wie besonders in dem mit Salpetersäure versetzten Rhabarberauszuge, nach Abfiltration des Niederschlags, nach und nach neue Ausscheidungen kleiner Antheile von Rhabarbersäure sich bilden. Ein derartiger Auszug, der über ein halb Jahr gestanden hatte, zeigte, nach Abfiltriren des Bodensatzes, nach einiger Zeit wieder einen neuen Absatz, in welchem sich Rhabarbersäure erkennen liefs. Schon dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, daß die Rhabarbersäure auf Kosten eines andern Bestandtheils der Wurzel, des von Dulk dargestellten Rheïns, sich bildet. Indefs ist nicht zu verkennen, daß eine solche Oxydation auch schon während des Vegetationsactes vor sich geht, indem man durch Ausziehungsmittel, die keine Veränderung des Rheïns zulassen, wie durch Aether, unmittelbar aus der Wurzel Rhabarbersäure abscheiden kann.

Wenn das Rheïn wirklich die Grundlage der Rha-

---

\*) Diese Zeitsch. 2 Reihe Bd. VI, S. 11 u. f.

barbersäure ist, so bietet diese Beziehung beider Körper ein neues Interesse für die organische Chemie dar, indem die Entstehung einer organischen Säure durch Oxydation einer organischen Grundlage hier ebenfalls sich erwies, wie solches bei einigen andern organischen Säuren bereits nachgewiesen ist, wodurch unter mehre bis dahin isolirte Substanzen ein sie verbindender Zusammenhang ermittelt wurde, und die Bahn, die von Liebig in dieser Beziehung für die organische Chemie eröffnet wurde, wird uns näher stets der Einsicht in diesen Zusammenhang führen, welcher mehre einzelne organische Substanzen zu einer Reihe verknüpft.

Wir hätten sehr gewünscht, einen solchen Zusammenhang der Rhabarbersäure mit dem Rhein durch Versuche aufzufinden und wo möglich nachzuweisen. In der gegenwärtigen Zeit war es uns aber nicht möglich, dieses auszuführen, weil überhäufte Geschäfte uns verhinderten, die dazu nöthigen Substanzen, deren Darstellung im äußersten Zustande der Reinheit viel Zeit erfordert, in eben diesem Zustande in hinreichender Menge darzustellen. Wir hoffen indeß später darauf zurückzukommen.

Für jetzt haben wir uns darauf beschränkt, die Rhabarbersäure selbst einer Analyse zu unterwerfen, da uns von derselben noch eine kleine Menge in dem Zustande größester Reinheit zu Gebote stand.

Diese Rhabarbersäure war mittelst Behandlung der Wurzel mit Aether dargestellt. Sie hat eine schöne gelbe Farbe, bildet kleine warzenförmige und körnigte Zusammenhäufungen, getrocknet ein feinkörniges Pulver. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser ist sie fast geschmacklos; auch ist sie nicht hygroskopisch. Durch Erhitzen in einer Glasröhre fließt sie zu einer orange-

gelben, bald rothbraun werdenden Flüssigkeit, unter Entwicklung gelber Dämpfe. In Wasser ist sie sehr schwerlöslich, Alkohol von 75  $\frac{\circ}{\circ}$  nimmt selbst in der Siedhitze nur einen kleinen Theil auf; absoluter Alkohol zeigt eine stärkere Einwirkung, doch erfordert davon 1 Th. Rhabarbersäure bei  $+ 10^{\circ}$  R. 480, in der Siedhitze des Alkohols aber nur 112 Theile. In Aether ist die Rhabarbersäure ebenfalls nur in geringer Menge auflöslich.

Mit den Auflösungen der kaustischen Alkalien bildet die Rhabarbersäure dunkelpurpurrothe Flüssigkeiten; sie ist der Bestandtheil der Wurzel, welcher das mit Rhabarberauszug gefärbte Papier zu einem so empfindlichen Reagens auf Alkalien macht\*).

Die Analyse der Säure wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Liebig'schen Apparate unternommen. Die Verbrennung dieser Säure geht sehr leicht von Statten, was von ihrem grofsen Sauerstoffgehalt, wie sich dieser ergeben wird, vorzüglich bedingt sein dürfte. Es lieferten

I. 0,324 Grm. Säure, 0,650 Grm. Kohlens. u. 0,137 Grm. Wasser  
 II. 0,356 „ „ 0,704 „ „ „ 0,144 „ „

Hieraus resultirt für die Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	55,472	54,680
Wasserstoff	4,698	4,494
Sauerstoff	39,830	40,826
	<hr/>	<hr/>
	100	100

Um über die Constitution der Säure einen Anhaltspunkt zu erhalten, wurde etwas rhabarbersaurer Baryt

---

\*) Vergl. die Versuche von Geiger und Brandes in *Annalen der Pharmacie* IX, 86 u. 91.

dargestellt, durch Zersetzen einer Auflösung von Rhabarbersäure in Ammoniakflüssigkeit mit Chlorbaryum. Der Niederschlag, der durch Zusammenmischen dieser Auflösungen entsteht, ist dunkelrothbraun, voluminös, gallertartig, in Wasser ist er nicht ganz unlöslich. Behufs der Analyse wurde das Salz durch Wärme von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit, und dann durch Verbrennen einer bestimmten Menge desselben in kohlensauen Baryt verwandelt. 0,356 Grm. des Salzes gaben auf diese Weise 0,0760 Grm. kohlensauen Baryt = 0,0589654 Baryt.

Hiernach besteht der *rhabarbersaure Baryt* aus:

Rhabarbersäure 83,437

Baryt ..... 16,563

---

100.

Das Atomgewicht der Säure würde hiernach sein 4820,37.

Um zu sehen, ob die Säure in ihrer Verbindung mit Basen die oben gefundene Zusammensetzung behalte, oder noch Wasser dabei sich abscheide, wurde auch der rhabarbersaure Baryt noch einer Elementar-Analyse unterworfen.

Durch Verbrennen des wasserleeren Salzes mit Kupferoxyd wurden erhalten von

0,363 Grm. Salz 0,579 Grm. Kohlens. u. 0,140 Grm. Wasser.

Es bestehen 0,363 Grm. rhabarbersaurer Baryt aus 0,303 Rhabarbersäure und 0,060 Baryt. Die 0,060 Baryt absorbiren 0,01733 Kohlensäure. Die ganze Menge der Kohlensäure, welche durch Verbrennen obiger Menge des rhabarbersauren Baryts oder der darin enthaltenen 0,303 Gr. Rhabarbersäure gebildet wurde, beträgt mit-

hin 0,59633 Gr. Hiernach besteht die mit dem Baryt verbundene Säure aus

Kohlenstoff	54,449
Wasserstoff	5,130
Sauerstoff	<u>40,420</u>
	100.

Die Uebereinstimmung dieser Analyse der an Basen gebundenen Säure mit denen der freien Säure zeigt deutlich, daß die freie Säure durch ihre Verbindung mit Baryt keine Veränderung in dem Verhältniß ihrer Bestandtheile erleidet.

Nach dem Mittel der drei vorstehenden Analysen ergibt sich die Zusammensetzung der Rhabarbersäure zu

Kohlenstoff	54,867
Wasserstoff	4,774
Sauerstoff	<u>40,359</u>
	100.

Als Formel für die Säure dürfte folgende angenommen werden:  $C_{35} H_{37} O_{19}$ . Diese Formel giebt folgende Bestandtheilverhältnisse:

35 At. Kohlenstoff	=	2675,225	55,591
38 » Wasserstoff	=	237,110	4,927
19 » Sauerstoff	=	<u>1900,000</u>	<u>39,482</u>
		4812,335	100.

Die Formel scheint allerdings zu interessanten Folgerungen zu führen, doch enthalten wir uns noch, irgend eine Folgerung daraus zu ziehen. Erst nach Beendigung einer durchgreifenderen Untersuchung wird dieses zulässig sein.

