

Lärche. So ist er ebenfalls esterfrei und liegt der Grund für Säure- und Verseifungszahl wie dort in dem eigentümlichen Verhalten der Säure gegen Kali.

Auch geben die aus dem Balsam isolierten reinen Harzkörper die gleichen charakteristischen Färbungen bei Ausführung der Cholesterinreaktionen.

In 100 Teilen der Droge sind enthalten:

			%
Sodalösl. Teil 56—60%	An Ammonkarbonat " Natronkarbonat 48—52%	Abieninsäure	8—10
		Abietolsäure	1,5—2
		α - u. β -Abietinolsäure .	46—50
		(in gegenseitig wech- selnder Menge)	
Sodaunlös. Teil 38—42%	Aetherisches Oel 28—30%	leichtflüchtig	24—25
		schwerflüchtig	4—6
	Abietoresen		12—16
Spuren von Bernsteinsäure			0,05—0,08
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigte Substanz			1—2.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Beiträge zur Kenntnis der Senna.

Von A. Tschirch und E. Hiepe.

Eingegangen den 22. VI. 1900.

Mit der Erforschung der Sennesblätter in Bezug auf ihre chemischen Bestandteile beschäftigten sich zuerst Lassaigne und Feneulle. Sie fanden in ihr Harz, Eiweiss, flüchtiges Oel, einen gelben Farbstoff, Schleim, äpfel- und weinsäuren Kalk.

Von weiteren Arbeiten sind zu erwähnen solche von Bley und Diesel, welche das Chyrosoretin, und von Martius, welcher unreine Chyrosophansäure daraus isolierte.

Später erschienen einige Arbeiten, die sämtlich in dem pharmazeutischen Institut zu Dorpat unter Dragendorff ausgeführt wurden und in denen ein Acidum catharticum von Baumbach und ein Chyrosoretin von Fudakovsky erwähnt werden.

Ludwig vermutete einen Bitterstoff, den er Sennapikrin nennt, und Seidel erwähnt in einer späteren Arbeit den Sennit.

Kubly, Stockmann und Gensz beschäftigten sich mit der Cathartinsäure und analysierten dieselbe.

Ebenso analysierte Keussler zum ersten Male die chrysophansäureartige Substanz der Sennesblätter, doch stimmen seine Analysen schlecht zu einander und auch die von ihm aufgestellte Formel stimmt nicht auf Chrysophansäure. Derselbe vermutet auch, dass Emodin in den Sennesblättern vorhanden sei.

Vor kurzem sprach Aweng die Ansicht aus, dass der Hauptbestandteil des Sennaglykosides ein mit dem Frangularhammetin identischer Körper sei.

Wässriges Perkolat der Sennesblätter.

In dem durch Perkolation mit Wasser erhaltenen Auszuge der Sennesblätter, den wir zur Darstellung der Cathartinsäure benutzten, (siehe weiter unten) schieden sich sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme bei mehrtägigem Stehen gelbe Flocken ab. Bei längerem Stehen des Auszuges vermehrte sich der Niederschlag bedeutend und zwar besonders, wenn die Flüssigkeit anfang in Gärung überzugehen. Der gelbe Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gut nachgewaschen und getrocknet. Derselbe stellte ein gelbes feines Pulver dar, das sehr stark roch und zum Husten reizte. Dasselbe war teilweise in heissem Wasser, teilweise in Aether, Toluol, vollkommen in Alkohol löslich. Es reduzierte erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Fehling'sche Kupferlösung. Bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfuhr der Körper jedoch eine Veränderung, denn während er vorher die Oxymethylantrachinonreaktion¹⁾ nicht gab, gab derselbe nach der Hydrolyse dieselbe in ganz vorzüglicher Weise.

Anscheinend dieselbe Veränderung wurde durch Auflösen des Körpers in verdünnter Sodalösung hervorgerufen.

Da der Körper nicht krystallinisch erhalten werden konnte, so wurde er zur weiteren Reinigung in Sodalösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt.

Dabei fiel der Körper jedoch nicht wieder gelb, sondern schwarz aus. Ferner hatte derselbe seine vollkommene Löslichkeit in Alkohol eingebüsst. Beim Kochen mit Alkohol blieb ein schwarzer, sandiger Körper zurück, der sich nur noch in verdünntem Ammoniak löste, und sich genau so verhielt wie Sennanigrin (s. weiter unten). Eine weitere Veränderung hatte der Körper insofern erfahren, als der in Alkohol lösliche Teil die Oxymethylantrachinon-Reaktion nun gut gab.

¹⁾ Mit diesem Namen mag die Bornträger'sche Reaktion jetzt bezeichnet werden, nachdem ihre Bedeutung aufgeklärt ist. Vergl. Tschirch, Ber. d. pharm. Ges. 1898.

Der in Alkohol lösliche Teil wurde nun zur weiteren Reinigung mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abziehen des Aethers übrig bleibende Rückstand wurde mit Blutkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Nach vielen Versuchen gelang es, denselben in kleinen körnigen Krystallen zu erhalten, indem die konzentrierte alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, dann wieder bis zur Klärung erwärmt wurde.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

1. 0,1176 Substanz gaben 0,2801 CO_2 und 0,0404 H_2O .

2. 0,1815 " " 0,4339 " " 0,0641 "

Gefunden: Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$:

I.	II.	
C = 64,95	C = 65,19	C = 65,11
H = 3,81	H = 3,92	H = 3,88.

Der Körper unterscheidet sich also durch ein Minus von 1 Kohlenstoff vom Emodin. Er scheint in der Senna nicht vorgebildet zu sein, sondern sich erst bei der obigen Operation abzuspalten.

Sennarhamnetin, aus dem wässerigen Perkolat dargestellt.

Da die Darstellung des Sennarhamnetins nach dem am Ende der Arbeit beschriebenen Verfahren nicht gut gelingen wollte, so wurde versucht, diesen Körper direkt aus dem wässerigen Auszug darzustellen.

Das Perkolat wurde zu diesem Zwecke zunächst mit verdünnter Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen und dann mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis die ätherische Lösung sich mit Ammoniak nicht mehr rot färbte, mithin die Oxymethylantrachinone entfernt waren. Dann wurde dasselbe mit Baryumkarbonat neutralisiert und das Filtrat mit starkem Alkohol versetzt. Dabei schieden sich grosse Mengen von Schleim und Zucker ab. Das Filtrat wurde dann mit Bleiessig gefällt, und dabei ein starker gelber Niederschlag erhalten. Letzterer wurde auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Zuckerreaktion mehr gab. Nun wurde der Bleiniederschlag zentrifugiert, und dann mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols angerieben und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Das Filtrat wurde nun, nachdem der Alkohol durch Destillation teilweise entfernt war, zum Teil mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers wurde ein braungelber Körper erhalten, der die Rhamnetinreaktion (Gelbfärbung mit Alkalien) gut gab.

Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erlitt bei häufigem Umkrystallisieren aber anscheinend eine Zersetzung, denn

der Körper verlor seine Farbe und seine Krystallisationsfähigkeit und wurde braun und schmierig. Jedenfalls sind diesem Körper noch Spuren Schwefelsäure und wohl auch von Zucker beigemischt gewesen, denn er wurde beim Erwärmen schwarz.

Der andere Teil des obigen Filtrates wurde mit Baryumkarbonat neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit Aceton aufgenommen.

Aber auch auf diese Weise konnte der Körper nicht rein erhalten werden.

Leider war es nicht möglich, die Reindarstellung des rhamnetinartigen Körpers in der Senna augenblicklich weiterzuführen, doch wird diese Arbeit noch weiter verfolgt werden. Die Substanz dürfte in nicht unbeträchtlicher Menge in der Senna enthalten sein, aber zur abführenden Wirkung derselben nicht in Beziehung zu stehen.

Darstellung des Anthragluco-Sennins.

Vorversuche, die mit der Senna angestellt worden waren, hatten gezeigt, dass die Ausbeuten an (Anthraglucokörper¹⁾) bei der Senna im Verhältnis zu den drei anderen Drogen dieser Gruppe von Abführmitteln, nämlich dem Rhabarber, der Frangula und der Aloe sehr gering waren. Es wurden deshalb gleich fünfzig Pfund und zwar 25 Pfund Alexandriner und ebensoviel Tinneveli-Sennesblätter in Arbeit genommen. Im ganzen wurden verarbeitet ungefähr 130 bis 140 Pfund. Die Ausbeuten waren bei den Alexandriner-Sennesblättern entschieden besser als bei der anderen Sorte.

Auf eine quantitative Wertbestimmung auch in Bezug auf die andern Drogen der Gruppe werden wir später zurückkommen.

Die Sennesblätter wurden zur Herstellung des Anthraglukosennins in folgender Weise behandelt. Dieselben wurden in grossen Perkolatoren mit ganz verdünntem Ammoniak in der Kälte so lange extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ablied. Die vereinigten Auszüge wurden mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dabei wurden nur geringe Mengen eines hellbraunen, flockigen Niederschlages erhalten, der nur langsam und erst bei starkem Rühren ausfiel. Feucht löste sich derselbe nach dem Auswaschen fast vollkommen in Alkohol.

Beim Trocknen wurde derselbe dunkler und büsste dabei teilweise seine Löslichkeit ein.

Die von dem Niederschlag abgossene Lauge wurde, da sie noch ziemlich dunkel gefärbt war, auf ihren Gehalt an Oxymethyl-

¹⁾ Bez. dieser Substanzen ist zu vergleichen: Tschirch, Versuch einer Theorie der organ. Abführmittel, welche Oxymethylantrachinone enthalten. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1898, No. 23, u. Pharm. Post 1898, No. 26.

anthrachinonen mit Hilfe der Bornträger'schen Reaktion geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass dieselbe noch geringe Mengen von Oxymethylantrachinonen enthielt. Um dieselben zu gewinnen, wurden die Laugen neutralisiert, auf dem Dampfbade zur Sirupdicke eingedampft, dann nach Möglichkeit von dem Chlorammonium befreit und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Da das Chlorammonium sich auf diese Weise doch nicht ganz entfernen liess und beim Ausschütteln der Lauge mit Aether sehr hinderlich war, auch ein Teil der Oxymethylantrachinone von demselben zurückgehalten wurde, so wurden die Laugen ganz zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht. Dabei blieb das Chlorammonium ungelöst, während die Oxymethylantrachinone sich in dem absoluten Alkohol lösten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis die Laugen nichts mehr an den Aether abgaben. Nun wurde die erschöpfte Lauge mit konzentrierter Salzsäure der Hydrolyse unterworfen, und von neuem mit Aether behandelt. Die hydrolysierten Laugen gaben nun neue Mengen von Oxymethylantrachinonen an den Aether ab. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb eine dunkelrotbraune Schmiere in dem Kolben zurück; dieselbe wurde mit heissem Alkohol aufgenommen und durch häufiges Behandeln mit Blutkohle und Toluol, schliesslich aus heissem Toluol zum Krystallisieren gebracht. Der Körper, der hierbei gewonnen wurde, wurde mit dem bei der Aetherextraktion des Anthraglukosennins gewonnenen Körper vereinigt und weiter gereinigt.

Die Mengen, die hierbei gewonnen wurden, waren übrigens nur unbedeutend, ein Beweis, dass doch der bei weitem grösste Teil der Oxymethylantrachinone bei dem Ammoniakverfahren mit Salzsäure ausfällt, und in dem Niederschlag, den wir rohes Anthraglukosennin nennen wollen, enthalten ist.

Dieses rohe Anthraglukosennin wurde nun bis zur Neutralisation ausgewaschen und getrocknet. Es stellte ein rotbraunes Pulver dar, welches Fehling'sche Lösung reduzierte, und die Oxymethylantrachinonreaktion gut gab.

Zur weiteren Reinigung wurde deshalb im Soxhlet mit starkem Alkohol vollkommen erschöpft. Dabei löste sich der grösste Teil, während der ungelöste Teil ein schwarzes Pulver darstellte, das an Alkohol, Toluol, Aether, Benzol und andere Lösungsmittel nichts mehr abgab und nur in verdünnten Alkalihydraten löslich war. Auf seine weitere Verarbeitung wird später zurückgekommen werden.

Der in Alkohol lösliche Teil des Anthraglukosennins wurde durch Destillation von dem Alkohol befreit und zur Trockene gebracht.

Derselbe stellte ein braunschwarzes Pulver dar, das Fehling'sche Lösung reduzierte.

Es wurde zum Unterschied von dem rohen Anthraglukosennin, als reines Anthraglukosennin bezeichnet und enthielt die Spaltungsprodukte, die nach den Erfahrungen, die man bei den Abführmitteln der gleichen Gruppe gemacht hatte und den Reaktionen, die die Auszüge der Senna geben, voraussichtlich Emodin und Chrysophansäure waren.

Untersuchung des Anthraglukosennins.

I. In Aether löslicher Anteil.

Um aus dem reinen Anthraglukosennin die Spaltungsprodukte zu gewinnen, wurde dasselbe der fraktionierten Extraktion im Soxhlet unterworfen und zwar mit Aether. Der in Aether lösliche Teil musste Emodin und Chrysophansäure, die ja beide in Aether leicht löslich sind, enthalten. Zur Trennung dieser beiden Körper wurde nicht, wie dies bis jetzt meist geschehen war, eine Sodalösung genommen. Es war nämlich schon bei der Darstellung von Emodin und Chrysophansäure aus dem Rhababer die Beobachtung gemacht worden, dass dieses Trennungsmittel insofern kein gutes ist, als immer Spuren von Chrysophansäure sich mit in der Sodalösung lösten, die dann schlecht von dem Emodin zu trennen waren.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es, ein Verfahren zu finden, mit welchem man nicht nur das Emodin von der Chrysophansäure trennen konnte, sondern bei welchem die beiden Körper auch schon eine bedeutende Reinigung erfuhren. Dieses Verfahren bestand darin, dass der bei der Aetherextraktion des Anthraglukosennins gewonnene Körper, der rotbraun aussah, mit Toluol im Sandbade am Rückflusskühler gekocht wurde. Dann wurde heiss filtriert und die noch warme Lösung wurde, bevor sich das Emodin wieder ausgeschieden hatte, in die fünf bis sechsfache Menge Petroläther gegossen. Bei dem Kochen mit Toluol gingen sowohl Emodin als auch Chrysophansäure in Lösung. Bei dem Eingiessen dieser Lösung unter starkem Umrühren in Petroläther, schied sich das Emodin in rotgelben Flocken aus, während die Chrysophansäure in Lösung blieb. Das Emodin konnte nun leicht abfiltriert und weiter gereinigt werden. In Toluol löste sich nicht alles, sondern es blieb noch ein Körper ungelöst zurück, der weiter unten behandelt werden wird.

a. Senna-Emodin.

Die Reindarstellung des Senna-Emodins gelang am besten und schnellsten durch Auflösen desselben in heissem Toluol und Kochen der Toluollösung einige Minuten lang mit Blutkohle. Beim Erkalten

schied sich dann das Senna-Emodin aus dem Filtrate in feinen orangefarbenen Nadeln aus. Um nun diesen so gewonnenen Körper näher zu charakterisieren, wurde zunächst der Schmelzpunkt desselben festgestellt. Derselbe wurde bei 215° gefunden. Insofern stimmte er also mit dem von Tschirch und Pedersen aus der Barbados- und Cap-Aloe dargestellten Aloe-Emodin überein. Später stellte aber Oesterle aus dem Aloin ein Aloe-Emodin dar, welches erst bei 224° schmolz.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig, Toluol und Alkohol und Trocknen des so gereinigten Körpers bei 150° wurde der Schmelzpunkt des Senna-Emodins auch auf $223-224^{\circ}$ gebracht.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Senna-Emodin im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Analysen des bei 150° getrockneten Materials ergaben folgende Resultate.

1. aus 0,1472 Substanz 0,0494 H_2O und 0,3607 CO_2 .
2. „ 0,1370 „ 0,0460 „ „ 0,3390 „

Gefunden: Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:

I.	II.	
C = 66,831	C = 66,821	C = 66,67%
H = 3,728	H = 3,733	H = 3,70%

Aus diesen Analysen geht also hervor, dass dieser aus Senna isolierte Körper ein Emodin ist.

Da nun der Schmelzpunkt des Senna-Emodins fast in gleicher Höhe mit dem Aloe-Emodin liegt, während die Schmelzpunkte der Emodine aus Frangula und Rheum erst bei $250-255^{\circ}$ liegen, so wurde zur weiteren Orientierung ein Acetylderivat hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats gemischt, und eine zur vollständigen Lösung ausreichende Menge Essigsäureanhydrid zugefügt. Das Ganze wurde eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen und der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen bis Essigsäure und Natriumacetat entfernt waren. Der Niederschlag, der von gelbbrauner Farbe war, wurde in Eisessig gelöst, und zu dieser Lösung Wasser bis zur Trübung zugesetzt. Zur weiteren Reinigung wurde zu dieser Lösung etwas Blutkohle gefügt und die Lösung einige Minuten gekocht. Beim Erkalten schieden sich dann aus der filtrierten Flüssigkeit gelbe Nadeln aus. Diese Reinigung wurde noch einigemal wiederholt und es wurde schliesslich ein aus hellgelben Nadeln bestehendes Präparat erhalten. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet und der Schmelzpunkt bei 170° gefunden. Oesterle giebt den Schmelzpunkt seines aus dem Aloe-Emodin dargestellten Acetylderivates bei 177

bis 178° an, jedoch lieferten weitere Darstellungen des Acetylderivats aus Aloe-Emodin Oesterle auch nur einen Körper mit dem Schmelzpunkt von 170°.

Die Analyse des aus dem Senna-Emodin dargestellten Acetylderivates ergab folgendes Resultat:

	aus 0,1393 Substanz 0,051 H ₂ O und 0,327 CO ₂ .	
	Gefunden:	C = 64,02 % H = 4,07 %.
Ein Monoacetylderivat von der Formel		
C ₁₅ H ₉ (C ₂ H ₃ O)O ₅ verlangt:	C = 65,38 %	H = 3,84 %.
Ein Diacetylderivat von der Formel		
C ₁₅ H ₈ (C ₂ H ₃ O) ₂ O ₅ verlangt:	C = 64,40 %	H = 3,95 %.
Ein Triacetylderivat von der Formel		
C ₁₅ H ₇ (C ₂ H ₃ O) ₃ O ₅ verlangt:	C = 63,89 %	H = 4,04 %.

Die Zahlen des aus dem Senna-Emodin dargestellten Acetylderivates stimmen am besten auf ein Triacetylderivat. Dem Senna-Emodin würde also die Formel C₁₅H₇O₂(OH)₃ zukommen.

Das Acetylderivat bestand aus hellgelben Nadeln, die sich in heissem Wasser lösten, beim Erkalten aber wieder ausschieden. Leicht löslich war die Substanz in heissem Alkohol und in Eisessig. In kaltem verdünnten Ammoniak ist das Acetylprodukt fast unlöslich; beim Erhitzen färbt sich das Ammoniak rot, infolge einer Abspaltung von Emodin. In Aether löst es sich fast farblos. Schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak, so färbt sich dieses erst nach einiger Zeit rot. Die Rotfärbung wird mit der Zeit immer stärker. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit kirschroter Farbe.

Da nicht nur der Schmelzpunkt und die Analyse des Senna-Emodins eine Identität sowohl mit dem von Tschirch und Pedersen aus der Cap- und Barbados-Aloe, als auch mit dem von Oesterle durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin dargestellten Aloe-Emodin ergab, sondern auch die Acetylderivate des Senna- und Aloe-Emodins in jeder Beziehung gleich waren, so kann man wohl mit Recht behaupten, dass das Senna-Emodin mit dem Aloe-Emodin identisch ist. Auch in folgender Reaktion stimmen beide überein.

Erhitzt man eine Spur des Senna-Emodins mit konzentrierter Schwefelsäure, bis letztere anfängt abzurauchen, bringt von der Flüssigkeit einen Tropfen in ein Reagensglas mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett. Genau dieselbe Reaktion giebt auch das Aloe-Emodin. Somit wären also bis jetzt vier Emodine aus den vier Drogen, dem Rhabarber, der Frangula, der Aloe und der Senna isoliert.

Wie die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, ist das Rheum-Emodin mit dem Frangula-Emodin identisch, während das Aloe-Emodin dem Senna-Emodin gleicht.

Ausser der Bornträgerschen Oxymethylantrachinon-Reaktion, die in der Senna wohl hauptsächlich durch das Emodin und die Chrysophansäure hervorgerufen wird, und die das reine Senna-Emodin in vorzüglicher Weise gab, hatte das Senna-Emodin noch folgende Eigenschaften.

Es ist schwer löslich in heissem Alkohol und Toluol und scheidet sich beim Erkalten der Lösungen in feinen Nadeln aus. In Benzol und Aether löst es sich mit gelber Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure und Ammoniak mit kirschroter Farbe.

Die abführende Wirkung des Senna-Emodins entspricht derjenigen des Aloe-Emodins und wirkten schon 0,1 g stark abführend.

b. Senna-Chrysophansäure.

Die Petroläther-Toluolmischung, die bei der oben beschriebenen Ausfällung des Oxymethylantrachinongemisches aus Toluol mittelst Petroläther resultierte, musste nun, nachdem das Emodin abfiltriert war, die Chrysophansäure gelöst enthalten.

Der Petroläther wurde durch Destillation entfernt und ebenso die restierende Toluollösung durch Destillation bedeutend eingeeengt. Beim Erkalten der Toluollösung schieden sich gelbe, fettige Krystalle aus. Zur weiteren Reinigung wurde versucht, dieselben aus Benzol umzukristallisieren, womit aber keine guten Resultate erzielt wurden. Nun wurden dieselben mit Blutkohle gemischt, und dieses Gemisch mit Alkohol einige Zeit gekocht. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens, wobei ein nicht unbedeutender Substanzverlust zu beobachten war, wurden schöne Krystalle erhalten. Diese wurden dann noch aus Eisessig umkristallisiert und daraus in schönen, gelben, glänzenden Blättchen erhalten.

Die so gewonnene reine Senna-Chrysophansäure wurde bei 120° getrocknet und der Schmelzpunkt bei 171—172° gefunden.

Da Hesse in seiner letzten Arbeit über die Rhabarberstoffe behauptet, dass der Schmelzpunkt der reinen Chrysophansäure bei 186 bis 188° liege, und weiter sagt, dass eine niedriger schmelzende Chrysophansäure ein Gemisch aus Methylchrysophansäure und reiner Chrysophansäure sei, so wurde versucht, den Schmelzpunkt durch weiteres Umkristallisieren noch zu erhöhen. Dies gelang indessen nicht, sondern der Schmelzpunkt der Senna-Chrysophansäure blieb bei 172° konstant. Um ganz sicher zu gehen, dass die Senna-Chrysophansäure wenigstens keine Methoxychrysophansäure enthielt, versuchten wir es mit dem Zeiselschen Verfahren, indem 0,3 der Substanz mit Jodwasserstoffsäure erhitzt wurden. In der vorgelegten alkoholischen Silberlösung war aber keine Trübung zu bemerken, so dass es wenigstens als erwiesen betrachtet

werden kann, dass in dem von uns analysierten Produkte Methoxyl nicht enthalten ist. Wir hatten es offenbar mit reiner Chrysophansäure zu thun.

Liebermann und Fischer geben den Schmelzpunkt für Chrysophansäure übrigens zu 162° an.

Die Senna-Chrysophansäure war löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol und konnte daraus krystallinisch erhalten werden. Die alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraunrot, auf Zusatz von Chlorkalklösung kirschrot, wobei sich ein Niederschlag von Chrysophansäurekalk abscheidet.

Nach Liebermann ¹⁾ löst sich reine Chrysophansäure leicht in Ammoniak und giebt damit bei 200° Amidochrysophansäure. Mit der Senna-Chrysophansäure wurden jedoch dieselben Beobachtungen gemacht, die auch Hesse mit der aus Rhabarber dargestellten Chrysophansäure gemacht hatte. Beim Uebergiessen der reinen Substanz mit verdünntem Ammoniak löste sich nichts von der Chrysophansäure und das Ammoniak blieb anfangs farblos. Sehr bald fing es aber an, rosa zu werden, welche Farbe allmählich in kirschrot überging.

In heisser Sodalösung löste sich etwas von der Senna-Chrysophansäure mit roter Farbe. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich aber wieder aus und die Sodalösung entfärbt sich wieder.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Materials ergab folgendes Resultat:

0,1140 Substanz ergab 0,2965 CO_2 und 0,0418 H_2O .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$:
C = 70,933 %	C = 70,86 %
H = 4,071 %	H = 3,94 %

c) Glukosennin.

Der dritte, bei der Aetherextraktion gewonnene Körper, der sich in Toluol nicht löste, stellte ein amorphes, gelbes Pulver dar. Dasselbe war in Alkohol löslich, konnte aber lange nicht krystallinisch erhalten werden.

Beim Erhitzen gab derselbe ein Sublimat, das aus roten, feinen Nadeln bestand und bei 163° schmolz. Der grösste Teil der Substanz verkohlte aber dabei. Die Annahme, dass es ein Gemisch aus mehreren Körpern sei, wurde durch die Kapillaranalyse, welche sich zur vorläufigen Orientierung bei Farbstoffuntersuchungen gut eignet, widerlegt.

Fehling'sche Kupferlösung wurde erst nach dem Kochen des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure reduziert. Es scheint also ein glykosidischer Körper zu sein. Er gab die Borntraeger'sche Reaktion gut.

¹⁾ Liebig's Annalen 212, 31.

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Dabei fiel er in hellgelben Flocken aus. Der Niederschlag wurde noch feucht wieder in Alkohol gelöst und mit Blutkohle einige Minuten gekocht und dann filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trübung mit Wasser versetzt und dann wieder erhitzt bis die Lösung klar war. Dann wurde sie zur Krystallisation gestellt und der Körper schied sich nun in kleinen körnigen Krystallen aus. Dieselben wurden bei 120° getrocknet. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da der Körper bei 260° noch nicht schmolz.

Die Analyse des im Sauerstoffströme verbrannten Körpers ergab folgendes Resultat.

1. 0,1549 Substanz ergab 0,3650 CO_2 und 0,0494 H_2O .

2. 0,2087 " " 0,4928 " " 0,0803 "

Gefunden:

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8$:

I.	II.	
C = 64,24	64,39 %	C = 64,39
H = 4,26	4,27 %	H = 4,39.

Da der Körper die Chryaminsäurereaktion gab, und die alkalische Lösung nicht fluorescierte, so ist derselbe unter die Oxymethylanthrachinonderivate zu rechnen.

Ausser gegenüber der Oxymethylanthrachinonreaktion verhielt er sich auch noch in anderer Beziehung ähnlich wie Senna-Emodin.

Er löste sich ebenfalls mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Beim Erhitzen der Schwefelsäurelösung wurde dieselbe dunkelbraun und ein Tropfen davon in Wasser gebracht und mit Ammoniak übersättigt, färbte das Wasser schön violett, genau wie bei Senna- und Aloe-Emodin. Er dürfte zu den Emodinglykosiden zu rechnen sein und das zu erwartende Sennaglykosid darstellen.

Ob der Körper wirklich ein Glykosid ist, bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten. Da er erst nach erfolgter Hydrolyse reduziert, so mag er vorläufig Glukosennin genannt werden.

II. In Aceton löslicher Anteil.

a) Senna-Isoemodin.

Nachdem Aether nichts mehr von dem reinen Anthraglukosennin löste, wurden die Patronen aus dem Soxhlet genommen, der Inhalt, nachdem er nochmals mit Aether ausgekocht war, getrocknet und gepulvert.

Als zweites Lösungsmittel wurde Aceton angewandt, da fast alle Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol, Chloroform nichts mehr lösten.

Aceton löste im Soxhlet einen bedeutenden Teil des in Aether ungelöst gebliebenen. Der Acetonauszug konnte aber trotz vieler

Versuche nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die Kapillaranalyse ergab auch, dass man es hier mit einem Gemisch von mehreren Körpern zu thun hatte.

Es wurde deshalb auch hier versucht, durch eine geeignete Fällung die Körper zu trennen. Der Acetonauszug wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit heissem Alkohol aufgenommen. Die Lösung wurde mit Petroläther versetzt, wobei sich eine braune Schmiere ausschied, die sich am Boden des Gefässes festsetzte, während sich der Petroläther bedeutend färbte, ein Beweis, dass sich ein Körper in dem Petroläther lösen musste. Diese Beobachtung wurde zur Trennung benutzt und der ganze Acetonauszug in der gleichen Weise behandelt und mit Petroläther ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Petroläthers resultierte ein rotbraunes Pulver. Dasselbe war in Alkohol, Eisessig leicht löslich, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Zur weiteren Reinigung wurde dieser Körper mit Alkohol und Blutkohle einige Zeit gekocht und aus dem Filtrate der Körper durch Zufügen von Wasser ausgeschieden. Dieses Verfahren wurde einige Male wiederholt und resultierte dann eine hellgelbe amorphe Substanz. Dieselbe war aschefrei. Die Kapillaranalyse zeigte, dass es ein einheitlicher Körper war.

Derselbe wurde, nachdem er bei 150° getrocknet war, im Sauerstoffstrome verbrannt.

Die Analysen ergaben:

1. 0,1626 Substanz ergaben 0,3968 CO_2 und 0,0539 H_2O .

2. 0,1980 " " 0,4826 " " 0,0669 "

Gefunden: Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$:

I.	II.	
C = 66,560	66,382 %	C = 66,67 %
H = 3,682	3,753 %	H = 3,70 %.

Nach diesen Resultaten stimmte also dieser Körper in seiner prozentischen Zusammensetzung mit dem Senna-Emodin überein. Auch in seinen Reaktionen verhielt er sich genau wie Emodin.

Der Unterschied zwischen ihm und dem aus der Aetherfraktion gewonnenen Senna-Emodin besteht vornehmlich darin, dass das Senna-Emodin in Petroläther unlöslich ist, während das Senna-Isoemodin — so mag der Körper genannt werden — durch Ausschüttelung mittelst Petroläther gewonnen wurde, also in Petroläther leicht löslich ist.

b. Sennarhamnetin.

Der Acetonauszug wurde, nachdem er mit Petroläther erschöpft, war, zur Trockne eingedampft und dann in Kalilauge gelöst. Die

filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure gefällt und der rotbraune Niederschlag, der noch aus unreinem Isoemodin bestand, abfiltriert. Das Filtrat gab mit Aether ausgeschüttelt und mit Alkalien versetzt nicht die kirschrote Oxymethylanthrachinonreaktion mehr, sondern die orange-gelbe Rhamnetinreaktion.¹⁾

Aweng sagt in seinen letzten Veröffentlichungen über die Frangularinde, wobei er auch kurz den Rhabarber und die Senna erwähnt, dass der Hauptbestandteil des Sennaglykosides ein mit dem Frangularhamnetin identischer Körper sei.

Wir erhielten von der reinen Substanz auf diesem Wege nicht sehr beträchtliche Mengen.

Um den Körper rein zu erhalten, wurde die vom Senna-Isoemodin abfiltrierte Flüssigkeit, die rein gelb gefärbt war, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether durch Destillation entfernt. Es resultierte in dem Kolben eine rotbraune Masse, die, wie die Reaktion ergab, immer noch Spuren von einem emodinartigen Körper enthielt. Diese braune schmierige Masse wurde dann wieder mit verdünnter Kalilauge aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fielen noch einige braune Flocken aus, die abfiltriert wurden.

Das Filtrat wurde neutralisiert auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht; die restierende salzige Masse wurde mit Aceton ausgezogen, der Acetonauszug verdunstet, und der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen.

Die alkoholische Lösung wurde mit Blutkohle einige Zeit gekocht, und das Filtrat zur Krystallisation gestellt.

Da dasselbe aber nicht krystallinisch erhalten werden konnte, so wurde der Körper aus dem Filtrate mit Wasser abgeschieden. Er schied sich dabei in gelbbraunen Flocken ab, die nach dem Trocknen der Sublimation unterworfen wurden. Dabei wurden nur sehr kleine Mengen eines gelbbraunen Sublimates erhalten, während der weit grösste Teil verkohlte.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich derselbe mit Orange-Farbe, die auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser in hellgelb überging.

Die Lösung in Schwefelsäure fluorescierte nicht, verhielt sich also anders, wie das reine Rhamnetin.

Ein Schmelzpunkt konnte nicht genommen werden, da der Körper bei 260° noch nicht zu schmelzen anfangt.

Das sog. Sennarhamnetin war leicht löslich in Aceton, schwer in Aether und Alkohol.

¹⁾ Die Reaktion mag „Rhamnetinreaktion“ genannt werden, obwohl noch manche andere Körper dieselbe geben.

Es mag für den Körper vorläufig der von A weng vorgeschlagene Name Rhamnetin beibehalten werden. Da aber schon jetzt sicher ist, dass derselbe mit dem eigentlichen Rhamnetin nicht identisch ist, so soll er als Senna-Rhamnetin bezeichnet werden.

Der Körper wird besser aus dem wässrigen Perkolat erhalten (vergl. das erste Kapitel).

III. Unlöslicher Anteil.

Sennanigrin.

Der nach dem vollständigen Erschöpfen mit Aether, Aceton und Alkohol ungelöst gebliebene Teil des Anthraglucosennins gab auch an Chloroform, Toluol und andere Lösungsmittel nichts mehr ab, ein Beweis, dass alle Spaltungsprodukte der Oxymethyl-anthrachinongruppe entfernt waren. Der Körper löst sich mit roter Farbe in Kali- und Natronlauge, sowie in verdünntem Ammoniak, in Schwefelsäure und Phenol mit schwarzer Farbe.

Zur weiteren Reinigung wurde derselbe zunächst mit Wasser extrahiert, gab aber an dieses nichts mehr ab. Dann wurde derselbe in verdünntem Ammoniak gelöst, und die filtrierte Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dabei wurde ein voluminöser schwarzer Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzes Pulver darstellte. Da letzteres noch nicht ganz aschefrei war, wurde dasselbe noch einige Male in der gleichen Weise behandelt. Weil dieser schwarze Körper, der Sennanigrin genannt wurde, in seinem Aussehen und seinen Lösungsverhältnissen dem von Tschirch und Pedersen dargestellten Alonigrin sich ähnlich verhielt, so wurde versucht, denselben auch durch Ueberführung in Chrysaminsäure weiter zu identifizieren. Zu diesem Zwecke wurde derselbe in kochende Salpetersäure eingetragen und damit zwölf Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich orangefarbene Nadeln aus. Dieselben wurden mit wenig Salpetersäure wieder in Lösung gebracht, und dann die Lösung in kaltes Wasser gegossen. Dabei entstand ein orange-gelber, voluminöser Niederschlag. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr gelb, sondern rot gefärbt war.

Zur Charakterisierung wurde zunächst ein Kaliumsalz dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Chrysaminsäure in heissem Wasser suspendiert und dann eine heisse Lösung von Kaliumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Dabei schied sich das Kaliumsalz als voluminöser braunroter Niederschlag ab. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser krystallisierte das Salz in feinen Nadeln aus.

Das Kaliumsalz wurde mit Salpetersäure zerlegt, und der so gewonnene Körper aus Eisessig umkrystallisiert. Durch folgende Reaktionen dürfte erwiesen sein, dass der auf die eben beschriebene Weise dargestellte Körper Chrysaminsäure ist.

Kleine Mengen gaben auf Zusatz von Schwefelammonium eine blauschwarze Lösung von Tetramidochryszin. Beim Kochen mit Ammoniak wurde die Lösung unter Bildung von Chrysamidsäure purpurrot.

Damit dürfte also erwiesen sein, dass das Sennanigrin den Anthrachinonkern enthält.

Das aschefreie und bei 150° getrocknete Sennanigrin wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und gab folgende Resultate:

1. 0,1710 Substanz = 0,3784 CO₂ und 0,0775 H₂O.
2. 0,1756 „ = 0,3900 „ „ 0,0786 „
3. 0,2100 „ = 0,4661 „ „ 0,0941 „

in Prozenten:

- | | |
|-----------------|------------|
| 1. C = 60,35 % | H = 5,03 |
| 2. C = 60,579 % | H = 4,973 |
| 3. C = 60,532 % | H = 4,979. |

Diese Analysen tragen jedoch nur den Charakter einer vorläufigen Orientierung. Bei einer Untersuchung der Substanz auf Stickstoff zeigte sich nämlich, dass dieselbe beträchtliche Mengen davon enthielt. Dieselben stammen offenbar von Eiweisssubstanzen her, die bei der Extraktion der Droge mit Ammoniak mit in Lösung gegangen und durch Salzsäure ebenfalls ausgefällt worden waren.

Auf eine weitere Reinigung des Körpers wurde verzichtet, derselbe vielmehr direkt der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge unterworfen, um die Spaltungsprodukte zu erhalten, die nach der eben erwähnten positiv ausgefallenen Chrysaminsäureprobe ebenfalls zu den Oxymethylanthrachinonen gehören mussten.

Zu diesem Zwecke wurden 50 g Sennanigrin mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht. Dann wurde die alkoholische Kalilauge abfiltriert und dieselbe Menge Nigrin wieder mit neuer alkoholischer Kalilauge gekocht, letztere färbte sich wieder rot, gab nach dem Ansäuern an Aether neue Mengen ab, während von dem Nigrin fast nichts in Lösung ging.

Dieselbe Menge Nigrin wurde zehnmal mit neuen Mengen alkoholischer Kalilauge gekocht, und färbte sich letztere dabei immer noch rosa und gab nach dem Ansäuern etwas an Aether ab.

Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden dann nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun mit Sodalösung ausgeschüttelt, wobei sich letztere tiefrot färbte,

während der Aether, nachdem er nichts mehr an die Sodalösung abgab, gelb gefärbt blieb. Die Sodalösung wurde mit Salzsäure gefällt, wobei rotbraune Flocken ausfielen. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen getrocknet, mit Blutkohle gemischt und mit Toluol gekocht. Aus dem Filtrate schieden sich rotgelbe Nadeln ab, die nach dem öfteren Umkrystallisieren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt (derselbe lag bei 223°) und ihre Reaktionen als Senna-Emodin indentifiziert werden konnten.

Die Analyse des aus dem Senna-Nigrin durch alkoholische Kalilauge abgespaltenen Senna-Emodins ergab folgendes Resultat:

0,1726 Substanz ergaben 0,4203 CO_2 und

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$:
C = 66,41 %	C = 66,67
H = 3,76 %	H = 3,70.

Von der ätherischen Lösung, die an Soda nichts mehr abgab, aber noch stark gelb gefärbt war, wurde der Aether abdestilliert und der gelbbraune Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die durch ihr Verhalten gegen Chlorkalklösung, und Baryumhydrat als Chrysophansäure indentifiziert werden konnten.

Auch der Schmelzpunkt des mehrmals umkrystallisierten und getrockneten Körpers stimmte mit dem der Senna-Chrysophansäure überein. (Er lag nämlich bei 172°).

Zur einer Analyse reichte die vorhandene Menge leider nicht aus.

Somit ist also erwiesen, dass aus dem Senna-Nigrin, welches an Alkohol, Aether, Toluol, Benzol und Chloroform nichts mehr abgab, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, sowohl Senna-Emodin, als auch Senna-Chrysophansäure abgespalten werden kann.¹⁾

Behandlung der Folia Sennae nach dem Verfahren von Aweng.

Um einen Versuch zu machen, ob die Ausbeuten an Spaltungsprodukten mit dem Ammoniakverfahren oder nach einer anderen Methode grösser seien, wurde ein Versuch mit dem ursprünglich von Aweng bei der Frangularinde eingeschlagenem Wege gemacht. (Neuer-

¹⁾ Die Nigrine sind offenbar in der Pflanze nicht vorgebildet, sondern entstehen erst in der Operation, besonders beim Extrahieren der Drogen mit Alkalien, weshalb ich auch neuerdings die Methode, die Drogen mit NH_3 zu extrahieren und den Auszug mit HCl zu fällen, die zur Darstellung der Anthraglukokörper auch bei der Senna benutzt wurde, wieder verlassen habe — so bequem sie auch ist, da sie für die weitere Arbeit ein handliches Ausgangsmaterial schafft. Die Nigrine dürften mit Aweng's unlöslichen sekundären Glykosiden verwandt sein.

dings schlägt Aweng den Weg ein, die Droge direkt mit den einzelnen Extraktionsmitteln im Soxhlet zu extrahieren.) Die Sennesblätter wurden im Perkolator mit verdünntem 60%igem Alkohol solange extrahiert, als der Spiritus noch gefärbt abließ. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser wieder aufgenommen. Danach sollen sich nach Aweng die primären Glykoside im Wasser lösen, während die sekundären sich als feines braunes Pulver abcheiden.

Zur Isolierung der Spaltungsprodukte, die in den wasserlöslichen primären Glykosiden enthalten sind, wurde das Filtrat zur Extraktstärke eingedampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Die abgeschiedene Masse wurde über Schwefelsäure getrocknet und bildete eine braune, extraktartige, sehr hygroskopische Masse.

Bei hundert Grad getrocknet und gepulvert büsste sie ihre Hygroskopizität ein, ebenso ihre Löslichkeit in Wasser, löste sich aber wieder in angesäuertem Wasser.

Zur Gewinnung der Spaltungsprodukte wurde das Pulver mit verdünnter Salzsäure der Hydrolyse unterworfen. Dabei schieden sich die Spaltungsprodukte als braunes Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltriert, getrocknet und dann der fraktionierten Extraktion im Soxhlet unterworfen.

Zunächst wurde auch hier mit Aether extrahiert. Dabei wurde eine rotbraune Lösung erhalten, welche mit Sodalösung ausgeschüttelt wurde. Letztere färbte sich hierbei tief rot durch Aufnahme des Emodins, während die Chrysophansäure im Aether gelöst blieb. Das Emodin wurde dann durch Fällen der Sodalösung mit Salzsäure gewonnen, mit Toluol und Blutkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers die Chrysophansäure, die aus Alkohol umkrystallisiert und so rein erhalten wurde.

Die beiden so erhaltenen Spaltungsprodukte stimmten genau in ihren Reaktionen und auch in ihren Schmelzpunkten mit denjenigen, die wir bei dem Ammoniakverfahren erhalten hatten, überein. Senna-Emodin schmolz bei 224° , Senna-Chrysophansäure bei 172° .

Nachdem die sogenannten primären Glykoside mit Aether erschöpft waren, wurde als zweites Extraktionsmittel auch hier Aceton angewandt. Hierbei ging ziemlich viel von der Substanz in Lösung. Der Acetonauszug wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mit verdünnter Kalilauge aufgenommen, und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dabei fiel das Senna-Isoemodin aus, während

das Sennarhamnetin in Lösung blieb. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens konnte das Isoemodin vollkommen von dem Sennarhamnetin befreit werden. Aber auch bei dem Verfahren nach A w e n g konnten nur sehr geringe Mengen von dem Sennarhamnetin erhalten werden.

Wenn man einen Vergleich zwischen dem bei dieser Arbeit angewandten Ammoniakverfahren und dem eben beschriebenen, nämlich die Droge mit 60%igem Alkohol zu erschöpfen, ziehen will, besonders in Bezug auf eine Ausbeute in Spaltungsprodukten, so muss man dem letzteren nach den gemachten Erfahrungen den Vorzug geben. Obgleich die Ausbeuten in Spaltungsprodukten bei beiden Verfahren gering waren, so wurden doch bei der Alkoholextraktion nicht solche Mengen von Nigrinen gebildet, wie dies bei dem Ammoniakverfahren der Fall ist, so dass die Zersetzung eine geringere war, denn die Nigrine dürften wohl, wie bereits oben erwähnt, als sekundäre Umsetzungsprodukte betrachtet werden.

Darstellung der Cathartinsäure nach dem Verfahren von Gensz.

In einem Perkulator wurden die Sennesblätter, die zur Darstellung verwendet werden sollten, mit Wasser extrahiert, bis das ablaufende Wasser nicht mehr gefärbt war.

Das Perkolat wurde im Vakuum bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur dünnen Sirupdicke eingedampft.

Die eingedampfte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol versetzt und die Mischung unter Umschütteln einige Tage stehen gelassen. Es bildete sich am Boden des Gefäßes ein schwarzer, körnig krystallinischer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Der Niederschlag löste sich nur teilweise in Wasser und gab das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, nur eine schwache Oxymethylanthrachinonreaktion, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löste sich zwar mehr von dem Niederschlag, aber das Filtrat, mit Aether ausgeschüttelt, gab gar nicht mehr die Oxymethylanthrachinonreaktion.

Um das Wirksame des Niederschlages, den Gensz nicht weiter verarbeitet hat, noch zu erhalten, wurde derselbe mit Wasser ausgekocht und das Filtrat abermals mit absolutem Alkohol versetzt.

Es entstand nach 24 Stunden ein dunkelbrauner Niederschlag. Die darüber stehende Flüssigkeit war braun gefärbt. Die vereinigten Filtrate wurden nun mit neutralem essigsauerm Blei versetzt und zwar bis zum Ausbleiben eines Niederschlages.

Der Niederschlag, der rotgelb aussah, wurde solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht gefärbt war. Dann wurde der Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe soweit wie

möglich von Feuchtigkeit befreit. Halbtrocken wurde derselbe mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde dann durch Einleiten von atmosphärischer Luft verdrängt und dann die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Dann wurde das Schwefelblei abfiltriert und (eine halbe Stunde lang) wiederholt mit starkem Alkohol von 96 % erwärmt. Die vereinigten Filtrate wurden mit Aether bis zum Ausbleiben eines Niederschlages versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich der Niederschlag, der gelbbraun aussah, an den Wandungen des Gefäßes festgesetzt, und wurde mit Aether auf ein Filter gespült und dann in 30%igem Alkohol gelöst, filtriert und das Filtrat in einer flachen Glasschale bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zum Trocknen gestellt. Es resultierte ein braunes Präparat, das auf dem Bruche glänzend war und sich zu Pulver zerreiben liess.

Diese so dargestellte Cathartinsäure war vollkommen löslich in heissem Wasser, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Toluol, Benzol und Aether. Die wässrige Lösung reagierte schwach sauer. Fehling'sche Lösung wurde von ihr reduziert. Die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, gab nur eine schwache Oxymethylanthrachinonreaktion, ein Beweis, dass diese Substanz nur einen kleinen Teil von freiem Oxymethylanthrachinonen enthielt. Auch war die Ausbeute eine sehr unbedeutende, was nach gemachten Beobachtungen auch zum Teil daran lag, dass beim Auswaschen des Bleiniederschlages ein grosser Teil der freien Oxymethylanthrachinone sich löste, was schon dadurch erwiesen ist, dass das beim Auswaschen des Niederschlages ablaufende Wasser noch eine starke Oxymethylanthrachinonreaktion gab.

Die Cathartinsäure scheint zu den Aweng'schen primären wasserlöslichen Glykosiden in Beziehung zu stehen, wie ihre Löslichkeit in Wasser und ihre reduzierenden Eigenschaften zeigen. Ein reiner Körper ist sie keinesfalls.

Carthartinsäure Merck.

Um einmal einen Vergleich zwischen der nach Gensz dargestellten Cathartinsäure und der von Merck in seinem Katalog aufgeführten „Acidum cathartanicum“ zu ziehen, wurden von dem letzteren Präparate 100 g in Arbeit genommen, um sie auf ihren Gehalt an freien Oxymethylanthrachinonen zu prüfen.

Nach Merck (Jahresbericht von 1891) besteht dieselbe aus einer Verbindung des sauren Glykosides der Sennesblätter mit Kalk und Magnesia. Merck sagt weiter in dem Jahresbericht, dass die reine Cathartinsäure eine äusserst leicht zersetzliche Substanz sei, und dass

alle von ihm angestellten Versuche zur Reindarstellung derselben bis jetzt ohne Erfolg geblieben seien.

Das Merck'sche Präparat, so wie es vorlag, stellte eine braune hygroskopische Masse dar. Dieselbe war vollkommen in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Toluol. In reinem Alkohol war sie nur wenig löslich und setzte sich als schwarze Schmiere an den Wandungen des Gefässes fest. Um dieselbe auf ihre Bestandteile zu untersuchen, wurde sie in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Dabei färbte sich der Aether nur schwach gelb und hinterliess beim Abdestillieren fast nichts. Der Rückstand in Alkohol gelöst, gab auch nur eine ganz unbedeutende Oxymethylanthrachinonreaktion, ein Beweis, dass in der Merck'schen Cathartinsäure keine oder nur Spuren von freien Oxymethylanthrachinonen speziell Emodin vorhanden sein konnten.

Die Ausschüttelungen mit Aether konnten nicht fortgesetzt werden, da der Aether mit der wässrigen Auflösung eine vollständige Gallerte bildete, die sich nicht mehr trennen liess, selbst auf Zusatz von Alkohol nicht.

Auch durch Kochen des Präparates mit verdünnter Schwefelsäure konnte ich kein besseres Resultat erzielen.

Wurde dagegen die Merck'sche Cathartinsäure mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht, so färbte sich letztere stark rot und gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure reichliche Mengen eines gelben Körpers an Aether ab. Selbst nach häufigem Auskochen derselben Substanz, färbte sich die alkoholische Kalilauge noch intensiv rot, ein Beweis, dass immer neue Mengen durch die Kalilauge abgespalten wurden. Die vereinigten Auszüge wurden dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde dann mit Sodalösung ausgeschüttelt, wobei sich letztere tief rot färbte und nach dem Ausfällen mit Salzsäure einen rotbraunen Niederschlag gab, der nach dem Reinigen mit Kohle und Toluol und dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch seine Reaktionen und seinen Schmelzpunkt, als Senna-Emodin identifiziert werden konnte. Der Aether blieb gelb gefärbt und hinterliess nach dem Verdunsten einen gelben Körper, der nach dem Auflösen in Alkohol, durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, Barythydrat und Chlorkalklösung als Chrysophansäure identifiziert werden konnte.

Leider reichten die Mengen nicht aus, um eine Verbrennung machen zu können, doch wurden die Schmelzpunkte von beiden Körpern bestimmt und erwiesen sich mit den Schmelzpunkten von Senna-Emodin und Senna-Chrysophansäure übereinstimmend, nämlich für Emodin bei 224° , für Chrysophansäure bei 172° .

Versuche einer Wertbestimmung.

Um eine ungefähre quantitative Wertbestimmung der Senna, besonders in Bezug auf ihren Gehalt an Körpern, die die Oxymethylanthrachinonreaktion geben, auszuführen, wurde in folgender Weise verfahren.

0,5 g der fein geschnittenen Droge wurden fünf Minuten lang mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge gekocht, die Lösung dann abfiltriert, und dieselbe Droge nochmals mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge 5 Minuten lang gekocht. Das zweite Mal färbte sich die Flüssigkeit nur noch schwach und konnte die Droge daher als erschöpft angesehen werden. Die vereinigten Filtrate wurden mit 20 ccm verdünnter Salzsäure angesäuert und zweimal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Dabei gab der Aether der zweiten Ausschüttelung nur noch eine schwache Oxymethylanthrachinonreaktion, so dass also alle Körper dieser Gruppe bei einer zweimaligen Ausschüttelung von dem Aether aufgenommen wurden. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden nun zweimal mit je 100 ccm verdünnten Ammoniaks ausgeschüttelt, wobei das Ammoniak alle Oxymethylanthrachinone aufnahm.

Diese ammoniakalische Lösung wurde nun in einem Messkolben bis genau auf 500 ccm aufgefüllt.

In der gleichen Weise wurden je 0,5 g

Fol. Sennae Alexandrinae,
 " " Tinneveli,
 " " von Mecca,
 " " Tripolitanae,
 " " obovatæ (Batka),
 Folliculi Sennae,
 Cortex Frangulae,
 Cascara Sagrada,
 Rhiz. Rhei,
 Aloe lucida

behandelt.

Die Normallösungen dieser genannten Drogen wurden nun spektral-analytisch untersucht, und dabei mit einer Normal-Aloe-Emodinlösung 0,01 g zu 500 verglichen. Die Zugrundelegung einer Aloe-Emodinlösung erscheint berechtigt, da das Sennaemodin dem Aloe-Emodin gleicht. Die Untersuchungen wurden mit dem von Tschirch (im Archiv der Pharmazie 1884, 22. Band, S. 129) beschriebenen und abgebildeten Apparat vorgenommen und ergaben folgendes Resultat:

Das Spektralbild der Normal-Emodinlösung 0,01 : 500,0 (d. h. 1 : 50000) bei 32 mm Schichtendicke ist folgendes:

Bei wenig geöffnetem Spalt liegt ein breites, dunkles, undeutlich begrenztes Band ungefähr zwischen $\lambda = 0,490 \mu$ und $0,570 \mu$.

Dieses Spektralbild entspricht also der Abbildung auf Tafel II, Fig. 5, zweiter Abschnitt, der in den Berichten der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft erschienenen Arbeit von Tschirch über die „Oxymethylantrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel“.

Dieses Spektralbild wurde zu Grunde gelegt und die zu vergleichenden Lösungen auf Schichtendicken gebracht, die das gleiche Spektralbild lieferten. Dieses Verfahren ist nur möglich durchzuführen mit einem Apparate, der sehr grosse und verschieden dicke Schichten nacheinander und nebeneinander zu beobachten erlaubt. Diesen Anforderungen entspricht von den Spektralapparaten nur der oben erwähnte, im Archiv 1884, Seite 129, abgebildete Apparat.

Das Spektralbild, das bei 32 mm Schichtendicke bei der Normal-
emodidlösung sich zeigte, erschien

bei der Senna Alexandrina	bei 64 mm Schichtendicke,
„ „ „ Tinneveli	„ 88 „ „
„ „ „ Tripolitana	„ 75 „ „
„ „ „ Mecca	„ 66 „ „
„ „ „ obovata Batka	„ 91 „ „
„ „ „ a resina liberata	„ 101 „ „
„ Folliculi Sennae	„ 58 „ „
„ Cortex Frangulae	„ 25 „ „
„ Cascara Sagrada	„ 105 „ „
„ Rhiz. Rhei	„ 44 „ „
„ Aloe lucida	„ 86 „ „

Vergleichen wir diese Schichtendicken mit der Normallösung, so sind wir im stande, den Prozentgehalt an freien und durch Hydrolyse abspaltbaren Oxymethylantrachinonen zu berechnen.

Und zwar beträgt der Gesamtgehalt an Oxymethylantrachinonen bei

Senna Alexandrina	1,00 %
„ Tinneveli	0,80 „
„ Tripolitana	0,86 „
„ Mecca	0,97 „
„ obovata Batka	0,70 „
„ a resina liberata	0,64 „
Folliculi Sennae	1,15 „
Cortex Frangulae	2,60 „
Cascara Sagrada	0,61 „
Rhiz. Rhei	1,50 „
Aloe lucida	0,80 „

Am meisten enthalten demnach Frangula und Rhabarber, von den Sennadrogen die Früchte, ein Resultat, das den Angaben der meisten Lehrbücher direkt widerspricht, denn meistens werden die

Früchte von Senna für am wenigsten wirksam gehalten. Sie sind daher in den meisten Pharmakopöen nicht mehr aufgeführt.

Von den Sennablättern enthalten die Alexandriner und Tripolitaner am meisten, während die officinelle Tinneveli-Senna am unteren Ende steht.

Am schlechtesten sind die Sennablätter, die vom Harz befreit sind, ein Beweis, dass bei der Entharzung ein Teil der Oxymethylantrachinone entfernt wird.

Diese Bestimmungen tragen jedoch nur einen vorläufigen Charakter. Sie dürften weniger den absoluten Gehalt ausdrücken, wie uns eine Vorstellung über die relativen Mengenverhältnisse und die Beziehungen der einzelnen Drogen zu einander in Bezug auf ihren Gehalt an Oxymethylantrachinonen verschaffen. Sie sind um so mehr provisorisch, da in den Drogen neben Emodinen z. T. anderer Art auch noch mannigfache andere Oxymethylantrachinonderivate vorkommen. Wohl aber erlauben sie uns einen Schluss auf den relativen Wert der einzelnen Sennadrogen. Sie legen die Frage nahe, ob es wirklich gut gethan war, die bessere Alexandrinerart durch die geringere von Tinneveli in der Pharmakopöe zu ersetzen und regen zu erneuten Versuchen mit den Früchten der Senna an.

Eine ausführliche Arbeit über den Gegenstand, in der auch die Litteratur eingehend besprochen wird, erscheint gesondert im Druck.

**Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des
chemischen Instituts der Königl. Akademie Münster i. W.
Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erd-
alkalien (IV).**

Ueber die Bildungsweise des Bleiperoxyds.

Von Georg Kassner.

(Eingegangen den 26. VI. 1900.)

Nachdem ich in meiner letzten Abhandlung¹⁾ über den vorliegenden Gegenstand gezeigt hatte, dass durch Erhitzen von Calciummetaplumbat im Strome reiner, kohlenstofffreier Luft eine eigentümliche Verbindung entsteht, welche in Berührung mit Wasser Sauerstoff abspaltet, war es mein Bestreben, diesen Körper, den ich für das

¹⁾ Archiv d. Pharm. Bd. 237, S. 409.