

Da nun  $\frac{1}{d_1} = 0.617617$  ist, so wird

$$M_1 = \frac{n_1 - 1}{d_1} \cdot m = 62.6761.$$

In ganz ähnlicher Weise findet man für  $\beta$ -Glucose:

$$M_2 = 63.0653.$$

Die Berechnung kann man auch auf eine andere, und zwar einfachere Weise durchführen: Die Gleichung (5) läßt sich nämlich leicht wie folgt umformen:  $(n-1)(a+b) = (n_1-1)a + (n_2-1)b$ .

Will man die Gewichtsmengen  $p$  und  $q$  anstatt der Raummengen  $a$  und  $b$  der Komponenten benutzen, so muß man sie mit den entsprechenden Dichten dividieren, wodurch man die Gleichung erhält:

$$\frac{n-1}{d} (p+q) = \frac{n_1-1}{d_1} \cdot p + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot q,$$

woraus dann der gesuchte Ausdruck  $\frac{n_1-1}{d_1} \cdot m$  hervorgeht.

Man kommt also durch diese Überlegung zu derselben Gleichung, wie sie Gladstone und Dale schon vor langer Zeit empirisch für Mischungen aufgestellt haben.

Das Ausrechnen führt zu denselben Zahlenwerten wie oben (für  $\alpha$ -Glucose 62.6766 und für  $\beta$ -Glucose 63.0665) und dient daher zweckmäßig zur Kontrolle der Berechnung.

Will man auch die Werte des Brechungsvermögens für unendlich große Verdünnung berechnen, so benutzt man die Gleichungen (1), (2), (3) und (4). Nach dem ersten Berechnungsverfahren erhält man für  $\alpha$ -Glucose 62.5309, für  $\beta$ -Glucose 62.9222 und nach dem zweiten Verfahren für  $\alpha$ -Glucose 62.5320, für  $\beta$ -Glucose 62.9228.

### 316. Erhard Glaser und Hermann Krauter: Über die Saponine der *Polygala amara*.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Pharmakognost. Instituts d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 2. August 1924.)

Über die wirksamen Bestandteile der *Polygala amara*, welche wegen ihrer Heilwirkung<sup>1)</sup> früher vielfach verwendet wurde und die in ganz Mitteleuropa einheimisch als Ersatz für die in Nordamerika gedeihende *Polygala Senega* in Betracht kommt, liegen bisher noch gar keine Untersuchungen vor. Hanausek<sup>2)</sup> führt lediglich an, daß die Pflanze Saponine enthält. Auch bei den Saponinen der Senegawurzel sind die Bruttoformeln unsicher und keine Konstanten angegeben.

Es wurden mit Hilfe der von Kobert<sup>3)</sup> bei *Radix Senegae* angewendeten Bleimethode zwei Saponine, ein neutrales vom Schmp. 172<sup>0</sup> und ein saures vom Schmp. 191<sup>0</sup> dargestellt. Dem ersteren kommt die Formel  $C_{34}H_{52}O_{20}$ , dem letzteren  $C_{22}H_{36}O_{10}$  zu. Bei beiden Körpern wurde die Mole-

<sup>1)</sup> Pascal Josef Ferro, Wahrnehmungen von den heilsamen Kräften der bitteren Kreuzblumenwurzel, 1780.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1892, 1295.

<sup>3)</sup> Kobert u. Atlaß, Arbeiten aus d. Pharmakol. Institut zu Dorpat, Bd. I.

kulargröße durch die Molekulargewichts-Bestimmungen festgestellt. Beide sind amorph, dialysabel und in einer Menge von ca. 1% in der Pflanze vorhanden; sie folgen der Kobertschen homologen Reihe der Saponine. Vom ersteren ließen sich von 1 Mol. drei Zucker, vom letzteren ein Zucker, und zwar in beiden Fällen Glucose abspalten. Das Sapogenin des neutralen Saponins, dem die Formel  $C_{14}H_{22}O_2$  entspricht, hat einen Schmp. von 201–202°, reagiert sauer, ist eine Monocarbonsäure, an deren Carboxylgruppe eine Triose gebunden sein muß, enthält zwei doppelte Bindungen im Molekül und außerdem einen Kohlenstoffring, wahrscheinlich einen hydrierten Benzolring. Das Sapogenin gibt einen gut krystallisierenden Methylester vom Schmp. 206° und ein ebenfalls schön krystallisierendes Tetrabrom-Additionsprodukt vom Schmp. 245°.

Die so oft behauptete nahe Beziehung der Sapogenine zu den Harzsäuren wird in diesem Falle durch die gleiche empirische Formel und Molekulargröße des Sapogenins aus dem neutralen Saponin  $C_{14}H_{22}O_2$  und der Pimarinsäure, einer ausgesprochenen Harzsäure, bestätigt, wobei betont werden muß, daß die beiden Säuren nicht identisch sind.

Das Sapogenin vom sauren Saponin hat einen Schmp. von 198°, reagiert sauer, ist amorph, addiert kein Brom, enthält keine doppelten Bindungen, wie das Sapogenin des neutralen Saponins. Seine empirische Formel ist  $C_8H_{14}O_3$ . Es löst sich leicht in verd. Alkalien.

Das saure Saponin hat einen hämolytischen Index von 12.500, eine Schaumzahl von 7.144 und einen Gift-Schaum-Quotienten von 1.74. Beim neutralen Saponin sind die entsprechenden Zahlen 50.000, 20.000 und 2.5.

Nach den Reaktionen, Löslichkeitsverhältnissen und den Bruttoformeln ist es wahrscheinlich, daß das saure Saponin mit der Polygalasäure, das neutrale mit dem Senegin der *Polygala Senega* identisch sind. Die in Amerika wachsende *Polygala Senega* kann also zweckmäßig durch die einheimische Droge *Polygala amara* ersetzt werden.

Ein Vergleich mit der jüngst in dieser Zeitschrift von E. Wedekind und R. Krecke<sup>4)</sup> mitgeteilten Untersuchung der Senegeninsäure, dem angeblichen Endsapogenin von Radix Senegae, kann nicht gezogen werden, weil das Ausgangsmaterial nicht ersehen läßt, ob eine scharfe Trennung von Senegin und Polygalasäure vorgenommen wurde, und zwar um so mehr, als die beiden sich sehr ähnlich verhalten.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des sauren und neutralen Saponins.

6 kg fein gepulverter Pflanze (planta tota cum radice) wurden nach der Methode von Kobert behandelt, und es ließen sich nach derselben zwei Saponine gewinnen, und zwar ein saures, welches mit neutralem Bleiacetat, und ein neutrales Saponin, welches mit basischem Bleiacetat gefällt wurde. Bei genauem Arbeiten konnten die genannten Saponine voneinander getrennt werden. Zur weiteren Reinigung wurden dieselben abwechselnd mit konz. Alkohol und Wasser so lange auf dem Wasserbade gelöst und eingedampft, bis sie sich in den beiden Lösungsmitteln glatt lösten. Sodann wurden die Substanzen in heißem Alkohol aufgenommen, erkalten gelassen und mit Äther gefällt. Diese Operation mußte bei beiden Substanzen sehr oft wiederholt werden, um schließlich beim neutralen Saponin ein gelbliches, amorphes

<sup>4)</sup> B. 57, 1118 [1924].

Pulver vom Schmp. 172<sup>0</sup> und beim sauren einen amorphen, braunen Körper vom Schmp. 191<sup>0</sup> zu erhalten. Diese Körper änderten auch beim wiederholten Fraktionieren im Vakuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt nicht mehr. Bemerkenswert muß werden, daß das neutrale Saponin leicht aschenfrei zu gewinnen ist, wogegen das saure Saponin Calcium mitschleppt, worauf schon Kobert und Atlaß<sup>3)</sup> hinwiesen. Wir versuchten, das Calcium mit der berechneten Menge Oxalsäure zu entfernen, was auch gelungen ist. Später zeigte es sich, daß das Calcium auch schon durch das wiederholte Ausziehen mit absol. Alkohol zu entfernen war. Es erwies sich daher auch nicht als notwendig, durch Schütteln mit kalter Salzsäure von Calcium, Aluminium u. a. zu befreien, wie Asahina und Momoya<sup>5)</sup> es beim Saponin von *Styrax japonica* mit Erfolg taten.

Die Ausbeute betrug 1.1 g, d. i. 0.018% beim sauren Saponin, 4.75 g, d. i. 0.0791% beim neutralen Saponin. Der Gehalt an beiden ist jedenfalls größer, da die Reinigungsverfahren sehr umständlich und verlustreich sind. Beide Saponine sind löslich in heißem und kaltem Wasser, in einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 4 Tln. Chloroform, in Alkalien und verd. Säuren; unlöslich sind sie in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Benzin, Benzol und in fetten und ätherischen Ölen.

Beide geben die bei Kobert und Atlaß angegebenen charakteristischen Saponin-Reaktionen, sind dialysabel, werden durch Emulsin nicht gespalten und durch Ammoniumsulfat nicht gefällt.

#### Neutrales Saponin.

Zur Untersuchung wurde die etwas hygroskopische Substanz bei 110<sup>0</sup> zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1388, 0.1441 g Sbst.: 0.2684, 0.2782 g CO<sub>2</sub>, 0.0809, 0.0822 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 52.30, H 6.66. Gef. C 52.75, 52.67, H 6.52, 6.38.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmann. 0.2185 g Sbst. in 20 g H<sub>2</sub>O: Depression 0.026<sup>0</sup>.

C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>20</sub>. Ber. 780. Gef. 794.

Polarisation: 0.497 g Sbst. in 100 g Wasser gelöst, daraus  $[\alpha]_D = +30^0$ .

2 g der Substanz in 1-proz. Lösung wurden mit 2-proz. Salzsäure durch 8-stünd. Digerieren auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung gespalten. Es bildete sich nach einiger Zeit ein gelblichweißer, gelatinöser Niederschlag, der abfiltriert wurde. Der Filtrerrückstand wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet, in wenig konz. Alkohol gelöst und mit destilliertem Wasser gefällt. Nach wiederholten Fraktionierungs- und Krystallisierungsversuchen wurde eine weiße, amorphe Substanz vom Schmp. 201–202<sup>0</sup>, der bei weiteren Reinigungsversuchen konstant blieb, gewonnen.

Das so erhaltene Saponin ist in Wasser, in verd. Säuren, Petroläther, Benzol unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Alkalien leicht löslich, schwer löslich in Äther und Chloroform. Es zeigt deutlich saure Reaktion und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht.

4.62, 4.04 mg Sbst.: 12.77, 11.16 mg CO<sub>2</sub>, 4.256, 3.689 mg H<sub>2</sub>O (nach Pregl).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.76, H 10.09. Gef. C 75.41, 75.36, H 10.31, 10.22.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Eijkman. 0.173 g Sbst. in 9.956 g Eisessig: Depression 0.3<sup>0</sup>. Mol.-Gew. Ber. 222. Gef. 224.

<sup>5)</sup> Ar. 252, 56.

Die nach dem Abfiltrieren des Sapogenins resultierende Flüssigkeit hatte ein schwach gelbliches Aussehen und wurde nach Neutralisation auf 200 ccm aufgefüllt. Sie gab sämtliche Glucose-Reaktionen und ein Osazon von 208<sup>0</sup>. Die Reaktionen mit Resorcin und HCl sowie mit Bialschem Reagens waren negativ. Die polarimetrische, die titrimetrische nach Bang und die im Gärungs-Saccharometer nach Lohnstein vorgenommene Zucker-Bestimmung ergaben übereinstimmend 0.7%. Es ist demnach in 1 g Saponin 0.7 g Glucose enthalten, was bei einem Molekulargewicht des Saponins (C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>20</sub>) von 780 einem Zuckergehalt von 3 Molekeln entspricht.

Triosen in glucosidischer Bindung sind sehr selten. Bei Durchsicht der Literatur findet man, daß Ch. u. G. Tanret<sup>6)</sup> bereits bei Xanthorhamnin 2 Äquivalente Rhamnose und ein Äquivalent Galaktose abgespalten haben. Kiliiani<sup>7)</sup> gibt beim Digitonin an, daß sich von demselben zwei Glucosen und zwei Galaktosen abspalten lassen. Zimmermann<sup>8)</sup> führt bei seinem Saponin (Gypsophila-Saponin, C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>16</sub>) an, daß sich bei der Spaltung 3 Zuckerarten, und zwar Methyl-pentose, Galaktose und Pentose ergeben. S. Keimatsu<sup>9)</sup> will bei Saponin von *Styrax japonica*, welchem er die Formel C<sub>38</sub>H<sub>66</sub>O<sub>18</sub> (passend für die Flückigersche Reihe) zuschreibt, 3 Zucker gefunden haben.

Zwischenprodukte zwischen Saponinen und Sapogeninen nach dem Vorgange von Hoffmann la Roche<sup>10)</sup> durch längeres Stehenlassen mit Mineralsäuren bei Brutttemperatur ließen sich nicht herstellen.

Da das Sapogenin ausgesprochen sauer reagiert und aus der Analyse und dem Molekulargewicht sich ergibt, daß bloß 2 Sauerstoffatome in demselben vorhanden sind, muß das Sapogenin als Monocarbonsäure angesprochen werden. Diese Annahme wurde bestätigt durch die leichte Überführbarkeit in einen Methyl ester.

Zu diesem Zwecke wurden 0.25 g Sapogenin in 7.5 g Methylalkohol gelöst, dazu 0.25 g KOH und 0.75 g Jodmethyl gegeben und die Lösung in zugeschmolzenem Rohr im Glycerinbad 6 Stdn. auf 120<sup>0</sup> erhitzt. Die lichtgelbe Flüssigkeit hat sich dabei nicht geändert. Hierauf wurde dieselbe im Vakuum eingeengt, und es zeigten sich in der Lösung alsbald schöne Krystallbüschel. Nach Auslaugen mit Chloroform und Umkrystallisieren in Methylalkohol resultierten feine, farblose Krystallnadeln vom Schmp. 206<sup>0</sup>. Ausbeute 50% d. Th. Die Darstellung wurde zweimal wiederholt. Die Krystalle lösen sich in Methylalkohol, Chloroform, Äthylalkohol, sind schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Benzol und Wasser.

4.84, 4.52 mg Sbst.: 13.518, 12.634 mg CO<sub>2</sub>, 4.442, 4.124 mg H<sub>2</sub>O (nach Pregl).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 76.27, H 10.17. Gef. C 76.19, 76.25, H 10.27, 10.21.

Die Analyse weist demnach auf den Eintritt einer Methylgruppe in das Molekül des Sapogenins hin. Bei der Methoxyl-Mikro-Bestimmung (nach Zeisel) ergaben 3.82 mg Sbst. 3.77 mg AgJ. Auf eine Methylgruppe hätten sich ergeben sollen 3.8 mg AgJ.

Dem Sapogenin kommt also die Formel C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>.COOH zu. Eine Säure von dieser Zusammensetzung müßte bei normaler Kohlenstoffkette drei doppelte Bindungen im Molekül enthalten und 6 Atome Halogen addieren. Es wurde daher zur Feststellung der Konstitution eine quantitative Bromaddition mit Zuhilfenahme einer Mikrobürette beim Sapogenin-methylester durchgeführt.

0.164 g des krystallisierten Methylproduktes wurden in 20 ccm Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde in 2 gleiche Teile geteilt und jeder Teil bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Chloroform-Lösung, welche in

<sup>6)</sup> C. r. **129**, 218, 725 [1899]. <sup>7)</sup> B. **23**, 1555 [1890].

<sup>8)</sup> Dissertat., Straßburg 1909, 51 (nach Biochem. Handlex. von Kobert, Bd. 7).

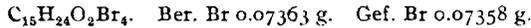
<sup>9)</sup> Journ. of Tokyo chem. Soc. **25**, 1025 [1903] (nach Ar. **252**, 56).

<sup>10)</sup> DRP 267 815, Kl. 12 o.

1 ccm 0.0877 g Brom enthielt, titriert. Hierzu waren nötig bei den ersten 10 ccm der Chloroform-Methylestersapogenin-Lösung 1.23 ccm, bei den zweiten 1.212 ccm der Chloroform-Brom-Lösung. Es wurden somit bei Versuch I — 0.1079 g, bei Versuch II — 0.1063 g Brom verbraucht. Die Theorie verlangt für zwei doppelte Bindungen im Molekül einen Verbrauch von 0.111 g Br.

Aus der Chloroform-Lösung des Bromadditionsproduktes wurden nach Verdunsten der Lösung und Umkrystallisieren aus Chloroform gut ausgebildete farblose, nadelförmige Krystalle erhalten, die bei 245° ohne wesentliche Bräunung schmolzen.

Die Bestimmung des Broms nach Carius ergab folgendes Resultat: 0.128 g des Bromids lieferten 0.1729 g AgBr.



Das Sapogenin ist somit eine Monocarbonsäure mit zwei doppelten Bindungen und muß daher noch einen Kohlenstoffring, wahrscheinlich einen Sechsering im Molekül enthalten.

Dieses Sapogenin der Kalischmelze zu unterziehen und nach dem Vorgange von van der Haar<sup>11)</sup> mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom zu destillieren, wurde unterlassen, weil es an Material mangelte, und weil überdies Halberkann<sup>12)</sup> sowie Kiliani<sup>13)</sup> feststellten, daß eine Ermittlung der Konstitution durch pyrogene Eingriffe nicht sonderlich geeignet ist, und sie daher es nicht für angezeigt halten, aus den bei der Destillation erhaltenen Kohlenwasserstoffen auf die Konstitution der Saponine zu schließen.

Hier soll nur noch darauf hingewiesen werden, daß Kruskal<sup>14)</sup> bei der Spaltung des Senegins in 80-proz. Alkohol, dem die officinelle Salzsäure (2 ccm auf 100) zugesetzt war, einen braunen, harzigen, aromatisch riechenden Körper gefunden hat, der sich bei der Spaltung des Saponins gebildet hat. Asahina und Momoya<sup>15)</sup> haben bei ihrer Untersuchung der Jago-Saponine der Meinung Ausdruck gegeben, daß dieselben Glucoside von Harzderivaten sind, und berufen sich auf Shimanzono<sup>16)</sup>, nach welchem die höheren fettsauren Salze von C<sub>9</sub> bis C<sub>25</sub> ebenfalls hämolysisch wirken. Der letztgenannte ist der Ansicht, daß die Saponin-Substanzen nichts anderes als „echte Seifen“, und zwar Harzseifen sind.

Es erübrigt nun noch, das bei der Polygala amara gefundene neutrale Saponin mit dem am besten untersuchten der anderen Polygalaceae, dem neutralen Saponin der Polygala Senega, dem Senegin zu vergleichen.

Die in dieser Beziehung vorliegenden Daten sind in nachfolgender Tabelle niedergelegt.

Autor	C %	H %	Abgespalt. Zucker %	Formel
Quevenne <sup>17)</sup> . . . . .	55.70	6.53	—	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>10</sub>
Bolley <sup>18)</sup> . . . . .	53.38	6.23	—	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>10</sub>
Schulz <sup>19)</sup> . . . . .	53.18	6.84	—	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub>
Funaro <sup>20)</sup> . . . . .	54.13	7.45	50.85	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>17</sub> oder C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>10</sub>
Kruskal <sup>21)</sup> . . . . .	51.81	7.34	69.77	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> O <sub>13</sub> oder C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>10</sub>

<sup>11)</sup> Bio. Z. **76**. <sup>12)</sup> Ar. **253**, 187. <sup>13)</sup> B. **49**, 714 [1916].

<sup>14)</sup> Arb. Pharmakol. Institut Dorpat **6**. <sup>15)</sup> Ar. **252**, 56.

<sup>16)</sup> A. Pth. **65**, 361. <sup>17)</sup> J. de Pharm. **22**, 460 [1836]. <sup>18)</sup> A. **40**, 211 [1854].

<sup>19)</sup> Arb. Pharmakol. Institut Dorpat **1896**, 87.

<sup>20)</sup> G. **19**, 2124. <sup>21)</sup> Arb. Pharmakol. Institut Dorpat **6**.

Die von uns durch Elementaranalyse und Molekulargewichts-Bestimmung festgestellte Bruttoformel  $C_{34}H_{52}O_{20}$  ist mit der doppelten der von Kruskal für das Senegin angegebenen gleich. Kobert glaubte, dem Endsapogenin vielleicht die Formel  $C_{14}H_{22}O_2$  zuschreiben zu können. Unser Endsapogenin stimmt mit diesem von Kobert vermuteten überein, so daß wir wohl mit einiger Berechtigung der Meinung Ausdruck geben können, daß unser Saponin mit dem Senegin der Polygala Senega identisch sein dürfte.

#### Das saure Saponin.

Von braunem, amorphem Aussehen, reagierte es schwach sauer. Überdies ging der saure Charakter auch daraus hervor, daß es mit neutralem Bleiacetat ausgefällt wurde.

Zur Analyse wurde es bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.124, 0.1466 g Sbst.: 0.2627, 0.3092 g  $CO_2$ , 0.082, 0.1018 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{38}O_{10}$ . Ber. C 57.39, H 7.82. Gef. C 57.79, 57.54, H 7.40, 7.77.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmann. 0.1498 g Sbst. in 20 g  $H_2O$ : Depression 0.03<sup>0</sup>. — 0.1763 g Sbst. in 20 g  $H_2O$ : Depression 0.035.

Mol.-Gew. Ber. 460. Gef. 471, 476.

Polarisation war wegen geringer Durchsichtigkeit nicht durchführbar.

Bei der in derselben Weise, wie oben angegeben, ausgeführten Spaltung von 0.435 g des sauren Saponins wurde ein brauner, amorpher Körper von einem Schmp. 198<sup>0</sup> erhalten, welcher in Alkohol, verd. Alkalien, Chloroform, Pottasche-Lösung löslich, in Äther schwer und in Wasser und in verd. Säuren unlöslich war.

Die nach dem Abfiltrieren des Sapogenins übrigbleibenden 87 ccm Flüssigkeit gaben ebenfalls alle Glucose-Reaktionen, ein Osazon vom Schmp. 205—207<sup>0</sup> und polarimetrisch, durch Gärung und titrimetrisch einen Zuckergehalt von 0.2%. Es waren demnach in 0.435 g Sbst. 0.174 g Glucose enthalten, was bei einem Molekulargewicht von 460 für  $C_{22}H_{38}O_{10}$  1 Mol. Glucose entspricht.

Mikro-Elementaranalysen dieses Sapogenins nach Pregl: 4.685, 4.02 mg Sbst.: 10.414, 4.02 mg  $CO_2$ , 3.734, 3.19 mg  $H_2O$ .

$(C_8H_{14}O_3)_2$ . Ber. C 60.72, H 8.86, Gef. C 60.64, 60.82, H 8.92, 8.88.

Die Hydrolyse des sauren Saponins dürfte sich somit nach folgender Formel vollzogen haben:  $C_{22}H_{38}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + (C_8H_{14}O_3)_2$ , wobei bemerkt wird, daß die Formel  $C_8H_{14}O_3$  die empirische ist, da die Molekulargewichts-Bestimmung wegen Materialmangels nicht durchgeführt werden konnte.

Der Bromadditionsversuch, der mit dem ganzen Rest der vorhandenen Substanz in der früher angeführten Weise ausgeführt wurde, verlief negativ. Die Substanz enthielt somit keine Doppelbindung im Molekül.

Schulz, der die Polygalasäure der Radix Senegae bisher allein untersucht hat, gibt für dieselbe C 57.95, H 7.32 und die Formel  $C_{22}H_{38}O_{10}$  an; unsere Zahlen stimmen mit diesen fast vollkommen überein; es wird daher das saure Saponin der Polygala amara, da auch die übrigen Eigenschaften dieselben sind, als identisch mit der Polygalasäure der Polygala Senega anzusehen sein.

Da nun Analysen der beiden Saponine der Polygala amara vorliegen und diese die wirksamen Bestandteile derselben darstellen, so wurde eine annähernd quantitative, wenn auch grobe Bestimmung derselben zu machen versucht, um Anhaltspunkte über die dabei in Betracht kommenden Mengenverhältnisse zu bekommen.

Von einem Dekokt von 10 g Pflanze wurde der Zuckergehalt vor und nach der Spaltung mit HCl nach der Bangschen Methode bestimmt, woraus sich leicht ein Zuckergehalt von 0.73 %, der auf die Spaltung der in der Pflanze enthaltenen Saponine zurückzuführen ist, errechnen läßt. Da die Polygalasäure in geringer Menge vorkommt, so kann mit einem Saponin-Gehalt von ca. 1 % gerechnet werden. Bemerkte sei hiezu, daß aus der Bestimmung des hämolytischen Index des Dekoktes der Droge sich ein Saponin-Gehalt von 2 % ergibt.

Da der Gehalt an Saponin bei Radix Senegae von Atlaß mit 1.64 % angegeben wird, so würde er gegenüber diesem zurückstehen, obwohl auch hier anzunehmen sein wird, daß in der Wurzel verhältnismäßig mehr Saponine vorhanden sein werden als in der ganzen Pflanze.

Bekanntlich kommt den Saponin-Drogen eine expektorierende und diuretische Wirkung zu, und sie werden in der Praxis vielfach verwendet, wenn auch der Mechanismus ihrer Wirkung noch nicht geklärt ist. R. Kobert<sup>22)</sup> und R. Wasicky<sup>23)</sup> traten daher für die Aufnahme einer quantitativen Saponin-Bestimmung in das Arzneibuch ein, und Kobert gab hierfür die hämolytische Methode an. Es wurden daher daraufhin die gefundenen Saponine in der üblichen Weise untersucht.

Zur Bestimmung des hämolytischen Index wurden aufsteigende Mengen einer 0.01-proz. Saponinlösung mit physiologischer Kochsalzlösung auf 10 ccm aufgefüllt, nachdem vorher die Versuchsgläser mit je 5 ccm einer 2-proz. Aufschwemmung von defibriniertem Rattenblut ebenfalls in physiologischer Kochsalzlösung beschickt wurden. Beim neutralen Saponin trat in dem Glase, in welchem sich 2 ccm der Saponinlösung befanden, beim sauren in dem, welches 4 ccm der Lösung enthielt, Hämolyse auf, was im ersteren Falle einer Verdünnung von 1:50 000, im letzteren Falle einer von 1:12 500 entsprechen würde.

Da auch die Schaumzahlen Anhaltspunkte für die Identität der einzelnen Saponine gaben und in dieser Beziehung Vergleiche gestatten, so wurden nach dem Vorgange von Apt<sup>24)</sup> auch diese ermittelt. Es wurde bei dem neutralen Saponin eine 0.01-proz., beim sauren eine 0.02-proz. Lösung verwendet. Die Versuchsgläser wurden mit steigenden Mengen dieser Lösungen beschickt und alle auf 10 ccm mit Wasser aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln (15 Sek.) stellte sich nach 15 Min. beim neutralen in der Epruvette, in der sich 4 ccm der Lösung, beim sauren in jener, in welcher sich 6 ccm befanden, eine Schaumhöhe von 1 cm ein, was für das Senegin eine Verdünnung bzw. Schaumzahl von 1:20 000, für die Polygalasäure eine solche von 1:7143 bedeutet.

Beim Dekokt der Droge (1:100) betrug der hämolytische Index 1:1000, die Schaumzahl 1:2000.

Hämolytischer Index durch Schaumzahl dividiert, gibt den Gift-Schaum-Quotienten, der von Kofler<sup>25)</sup> zur Identifizierung der einzelnen Saponine herangezogen wurde; er ist nach obiger Darstellung beim neutralen Saponin 2.5, beim sauren 1.74, beim Dekokte der Droge 0.5.

Van der Haar<sup>26)</sup> behauptet, daß die hämolytische Kraft mit abnehmender Homologie sich verringert. Ob es sich in dieser Beziehung um eine gesetzmäßige Erscheinung handelt, konnten wir bei unseren Saponinen nicht feststellen.

<sup>22)</sup> Ber. D. Pharm. Ges. **22**, 205 [1912].

<sup>23)</sup> Pharm. Post **46**, 889 [1913].

<sup>24)</sup> Ber. D. Pharm. Ges. **31**, 155 [1921].

<sup>25)</sup> Bio. Z. **129**, Heft 1—2 [1922].

<sup>26)</sup> C. **1914**, II 334.