

Über Bestandtheile der *Herniaria*

von

L. Barth und J. Herzig.

Aus dem k. k. I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

Einem von verschiedenen Seiten geäußerten Wunsche entsprechend, wurde in die demnächst erscheinende 7. Ausgabe der österreichischen Pharmacopoë auch das sogenannte Bruchkraut (*Herniaria glabra* und *Herniaria hirsuta* L.) aufgenommen, eine krautartige Pflanze aus der Familie der *Caryophyllaceae*, welche unter andern auch der Wiener Flora angehört, als Volksmittel schon lange im Gebrauche steht und auch in den Pharmacopoëen einiger andern Länder schon früher Aufnahme gefunden hatte. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob in dieser Pflanze wirklich ein physiologisch wirksamer Stoff enthalten sei und im bejahenden Falle, womöglich seine Natur festzustellen.

Über die Resultate dieser Untersuchung berichten wir im folgenden und wollen nur hinzufügen, dass Herr Hofrath Professor Vogl die Freundlichkeit hatte, das zur Untersuchung verwendete Materiale (*Herniaria hirsuta*) zu prüfen und seine vollkommene Reinheit, die Abwesenheit jeder andern Pflanzenspecies zu constatiren, für welche Prüfung wir ihm an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

In der Literatur ist eine frühere Bearbeitung dieses Gegenstandes schon verzeichnet.

Über einen krystallisirten Bestandtheil der *Herniaria* liegt nämlich eine Notiz von Gobley¹ vor, welcher denselben auf folgendem Weg aus der Pflanze dargestellt hat. Die Blätter wurden

¹ Journal de Pharm. et de chimie Ser. 4, Bd. XX., p. 270.

zu einem groben Pulver zerstoßen und mit 85 % Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wird nach dem Verjagen des Alkohols mit der genügenden Menge Wasser zur Syrupconsistenz angerührt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers bleibt eine stark riechende grüne Masse, der man durch Aufkochen mit Wasser die von Gobleys Herniarin genannte Substanz entziehen kann. Die wässerigen Auszüge scheiden beim Erkalten Krystalle aus, welche in der Regel noch grüngefärbt sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle erhält man sie rein weiss von constantem Schmelzpunkt und zur Analyse vollkommen geeignet.

Bei der Darstellung des Herniarins haben wir diese Angaben Gobleys genau befolgt und sind auch so ziemlich zu demselben Resultate gelangt. Über die Ausbeute gibt er nichts an und wir wollen daher bemerken, dass wir aus je einen Kilo der Pflanze ungefähr 2 g des reinen Herniarins erhalten konnten. Der starke Geruch des ätherischen Auszuges verliert sich bei der successiven Reinigung immer mehr, so dass das reine Herniarin im trockenen Zustande in der Kälte fast gar keinen Geruch besitzt. Hingegen kommt beim Erhitzen auf 100° oder beim Schütteln mit Wasser ein Geruch zum Vorschein, der ganz deutlich an den des Cumarins erinnert.

Den Schmelzpunkt des Herniarins fanden wir constant bei 117—118° (uncorr.), während ihn Gobleys bei 118° angibt.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigte eine blauviolette Fluorescenz, während die in Kalilauge nicht fluorescirte. Beide Lösungen sind schwach gelb gefärbt.

Aus der Lösung in Kalilauge lässt sich das Herniarin durch Ansäuern wieder unverändert ausfällen; der Schmelzpunkt liegt nach wie vor bei 117—118°.

Wenn nun unsere Erfahrungen bisher mit den Angaben Gobleys gestimmt haben, so können wir das in Bezug auf die Elementaranalyse nicht mehr behaupten; es ergab sich im Gegentheil zwischen unseren Zahlen und denen Gobleys eine bedeutende Differenz.

Unser Präparat von verschiedenen Darstellungen aus dem alkoholischen Extracte lieferte bei der Elementaranalyse folgende Daten:

Darstellung I: 0·2698 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6749 g Kohlensäure und 0·1132 g Wasser.

Darstellung II: 0·2118 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5295 g Kohlensäure und 0·0888 g Wasser.

Darstellung III: 0·3141 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7836 g Kohlensäure und 0·1311 g Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	Mittel
C	68·22	68·18	68·03	68·14
H	4·66	4·66	4·66	4·66

G o b l e y gibt als Resultat einer einzigen Analyse $C = 61·23$; $H = 4·46$ an.

Die von uns gefundenen Zahlen stimmen mit den theoretisch für die Formel $C_{10}H_8O_3$ geforderten ganz gut überein, wie folgende Zusammenstellung deutlich zeigt.

	Mittel unserer Zahlen	Berechnet für $C_{10}H_8O_3$
C	68·14	68·18
H	4·64	4·54

Bedenkt man, dass das ganze Verhalten des Herniarins darauf hindeutet, dass dasselbe ein sehr naher Abkömmling des Cumarins sein muss, so sind, mit Rücksicht auf die oben aufgestellte Formel, nur zwei Möglichkeiten zu discutiren. Das Herniarin kann dann nämlich nur das Homologe oder der Methyläther eines Oxyumarins sein. Für die letztere Eventualität sprach allerdings schon der Umstand, dass der von Tiemann und Reimer¹ synthetisch dargestellte Methyläther des Umbelliferons in der That fast ganz dieselben Eigenschaften zeigt, wie wir sie oben vom Herniarin beschrieben haben. Er soll in Wasser unlöslich sein, hingegen sich in Alkohol und Äther leicht lösen. Beim Erhitzen riecht der Methyläther stark cumarinartig und die Lösung in concentrirter Schwefelsäure soll eine blaue Fluorescenz besitzen. Ausserdem heben die genannten Forscher es ausdrücklich hervor, dass sich das Methyläther des Umbelliferons gegen Kalilauge ganz anders verhält wie der Umbelliferon selbst. Während das Umbelliferon mit Kalilauge auf 60—70° erhitzt

¹ Berl. Ber. 1879, S. 996.

leicht in Umbellsäure übergeht, ist der Methyläther selbst gegen concentrirtes Kaliumhydroxyd ziemlich resistent, ein Verhalten welches wir auch beim Herniarin constatiren konnten. Die einzige wohl nicht schwer wiegende Differenz lag im Schmelzpunkte, den Tiemann und Reimer bei 114° angeben, während er beim Herniarin constant bei $117-118^\circ$ gefunden wurde.

Auf Grund dieser Thatsachen war daher mit der grössten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass im Herniarin in der That der Methyläther des Umbelliferons vorliegt. Immerhin hielten wir es nicht für überflüssig, diese Ansicht noch durch die quantitative Methoxylbestimmung nach Zeisel¹ und durch die Überführung des Herniarins in Umbelliferon weiterhin zu stützen.

Die Methoxylbestimmung an Herniarin verschiedener Darstellung ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2969 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.3937 g Jodsilber.
 II. 0.2462 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.3235 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	I.	II.	
CH ³ O	17.48	17.33	C ₁₀ H ₈ O ₃ für 1CH ₃ O
			17.61

Zum Behufe der Überführung des Herniarins in Umbelliferon wurde eine grössere Partie mit Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler behandelt, die Jodwasserstoffsäure nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen einer Lösung von Natriumbisulfit versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der mehrmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene, in Wasser schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Körper schmilzt constant bei $224-226^\circ$ und die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure zeigte eine violblaue Fluorescenz, während eine alkalische Lösung rein blau fluorescirte. Alle diese Eigenschaften, sowie die beobachtete grosse Empfindlichkeit gegen Ätzalkalien sprechen für die Identität mit Umbelliferon.

Die Elementaranalyse unseres Körpers ergab folgendes Resultat:

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. VI, S. 989.

0.1969 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.4322 g Kohlensäure und 0.0680 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6O_3$
C	66.80	66.67
H	3.89	3.70

Mit einem Theile des Umbelliferons haben wir noch ausserdem die Kalischmelze mit gutem Erfolge vorgenommen. Wir konnten das dabei auftretende Resorcin isoliren und in allen seinen Eigenschaften identificiren.

Schon Tiemann und Reimer¹ erwähnen, dass es ihnen auch bei Anwendung concentrirter Kalilösung nicht gelungen ist, aus dem Methyläther die entsprechende Methylumbellsäure darzustellen. Die Resistenz unseres Methyläthers gegen Kali haben wir schon oben hervorzuheben Gelegenheit gehabt. Trotzdem haben wir es versucht, auch hier die von Herzig² zur Zersetzung der Alkyläther natürlicher Farbstoffe benützte Methode in Anwendung zu bringen. In der That führt das Behandeln des Herniarins mit der fünf- bis sechsfachen Menge alkoholischen Kalis in zugeschmolzenen Röhren bei 150—160° zur Methylumbellsäure, obgleich die Reaction keineswegs glatt verläuft und die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig lässt. Bei niedriger Temperatur (110—120°, 4—5 Stunden) erhielten wir wesentlich unverändertes Herniarin. Andererseits geht die Reaction bei 150—160° schon weiter und wir konnten nur sehr geringe Mengen Methylumbellsäure erhalten. Bei der Darstellung derselben verfahren wir folgendermassen. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verjagen des Alkohols in Wasser aufgenommen und mit Kohlensäure übersättigt, wobei sich etwa vorhandenes unzersetztes Herniarin, sowie vom Glas herrührende Kieselsäure abscheiden. Davon wird abfiltrirt, das Filtrat angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt wird. Die Methylumbellsäure scheidet sich aus wässriger Lösung

¹ L. c.

² Monatshefte für Chemie, Bd. V, S. 72.

in Form kleiner glänzender Nadeln aus, die unter starkem Schäumen bei 180—185° schmelzen. Es ist dies mehr ein Zersetzungs- als Schmelzpunkt und begreiflicher Weise ist die Constanz desselben keine besonders grosse. Auch von der Art des Erhitzens scheint der Schmelzpunkt abhängig zu sein.

Die Analyse zweier von verschiedenen Darstellungen herührender Substanzen ergab folgendes Resultat:

- I. 0·3183 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7187 g Kohlensäure und 0·1542 g Wasser.
 II. 0·2323 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5286 g Kohlensäure und 0·1096 g Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61·58	62·06	61·85
H	5·38	5·21	5·15

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Werthe:

0·3174 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3800 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$ und $1CH_3O$
CH_3O	15·79	15·98

Die Methylumbellsäure krystallisirt ohne Krystallwasser und konnten wir sie nicht ganz rein weiss erhalten, die Krystalle besaßen vielmehr immer einen Stich ins Gelbe. Die Säure löst sich leicht in kohlensauren und kaustischen Alkalien und wurde zur Bestimmung der Basicität mit Natronlauge und Phenolphthaleïn als Indicator titirt.

- I. 0·3474 g bei 100° getrockneter Substanz verbrauchten 5·2 cm einer Natronlauge vom Titre 0·01354 g pr. cm. Die Menge Natron ist daher 0·0708 g, während sich theoretisch 0·074 g berechnet.
 II. 0·4810 g bei 100° getrockneter Substanz verlangten 7·5 cm³ derselben Natronlauge. Es berechnet sich daraus die Menge NaOH zu 0·0981 g während theoretisch 0·1015 g verlangt wird.

Das Herniarin ist im Extract der *Herniaria* nur in sehr untergeordneter Menge vorhanden und es war daher mit der Aufklärung der Constitution desselben die nach den Bestandtheilen

speciell den wirksamen der *Herniaria* noch nicht erschöpfend beantwortet. Von Cumarinderivaten ist bisher nie eine ähnliche Wirkung berichtet worden, wie man sie bei der *Herniaria* beobachten konnte. Allein, abgesehen davon, spricht schon die geringe Löslichkeit des Herniarins in Wasser mit aller Bestimmtheit dagegen, dass dasselbe das wirksame Princip des *Infusum Herniariae* sein könnte. 1 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst nämlich nur 0.133 g Herniarin auf. Wir haben daher den von Herniarin befreiten Extract weiterhin auf seine Bestandtheile untersucht.

Die wässrige Lösung dieses Extractes gab mit Alkohol versetzt, eine reichliche Fällung eines amorphen Körpers, der auf einem Leinwandfilter gesammelt und mit Alkohol gut gewaschen wurde. Der Niederschlag ist im feuchten Zustande grauweiss bis weiss, trocken verharzt er oberflächlich und lässt sich zu einem grauweissen amorphen Pulver zerreiben. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol lässt sich keine besondere Veränderung in den Eigenschaften dieser Substanz wahrnehmen, auch konnten wir sie auf diesem Wege nicht aschenfrei erhalten. Die wässrige Lösung derselben schäumt beim Schütteln sehr stark und zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ausscheidung eines amorphen Niederschlages und Bildung eines Stoffes, der Fehling'sche Lösung reducirt. Das pulverisirte Glucosid reizt sehr zum Niessen und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber bis brauner Farbe auf. Die Substanz ist colloïd und löst grosse Mengen anorganischer Fällungen, wie z. B. Schwefelblei auf.

Die meisten dieser Eigenschaften hat unser Glucosid mit dem käuflichen Saponin gemein. Die einzigen unterscheidenden Merkmale sind die leichte Verharzbarkeit unserer Verbindung und die Reaction mit Schwefelsäure, da sich das käufliche Saponin in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Durch gründliche pharmakologische Untersuchungen hat nun aber Kobert¹ gezeigt, dass das käufliche Saponin überhaupt keine einheitliche chemische Verbindung ist. Die Bestandtheile sind nach Kobert Quillajasäure und Sapotoxin, zwei Körper, die sich durch Behandlung

¹ Archiv für exper. Pathologie und Pharmakologie. Bd. 23, S. 233.

mit Alkohol von einander trennen lassen. Sapotoxin ist nämlich in Alkohol unlöslich, während sich Quillajasäure darin sehr leicht auflöst. Die Lösung von Sapotoxin in concentrirter Schwefelsäure ist gelb bis gelbroth. Beide Bestandtheile zersetzen sich mit verdünnten Säuren in Zucker und Sapogenin.¹ Das Product aus *Herniaria* löste sich aber, wie schon erwähnt, mit gelber bis gelbbrauner Farbe in Schwefelsäure auf. Obwol nun unsere Substanz vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol unmöglich Quillajasäure sein konnte, so war doch andererseits die chemische Identificirung derselben mit Sapotoxin äusserst schwierig. So sehr das Studium der Körper der Saponingruppe chemisch interessant sein mag, so verwickelt sind die Verhältnisse in dieser Richtung. Die beiden Körper (Quillajasäure und Sapotoxin) können pharmakologisch noch so gut charakterisirt sein, chemisch sind sie es trotz der vielen Mühe Kobert's noch immer nicht in dem Masse, dass man auf Grund der vorhandenen Daten eine Substanz mit ihnen identificiren könnte. Wir wollen beispielsweise erwähnen, dass die Kohlenstoffzahlen der Quillajasäure bei Kobert noch immer zwischen $53 \cdot 45$ und $55 \cdot 23\%$ liegen. Von Sapotoxin konnten wir in der Literatur keine Analysen finden. An eine chemische Identificirung unserer Verbindung mit Sapotoxin war daher unter diesen Verhältnissen und bei der schwierigen Beschaffung des Materials gar nicht zu denken.

Wir haben schon früher hervorgehoben, dass Pacharukow² von Sapotoxin angibt, es liefere bei der Zersetzung mit Säuren neben Zucker ein Product, welches wahrscheinlich das Sapogenin Rochleder's ist, und dass letzteres auch von Kobert aus Quillajasäure erhalten wurde.

Da nun Sapogenin ein krystallisirter Körper ist, den man in Folge dessen weit eher rein darzustellen hoffen durfte, so wollten wir uns darauf beschränken, die beiden Sapogenine (aus Saponin und dem Körper aus *Herniaria*) einem chemischen Vergleiche zu unterziehen, wobei sich selbstverständlich die Nothwendigkeit herausstellte, das Sapogenin aus dem käuflichen

¹ Kobert, l. c. und Pacharukow, Arbeiten des pharmakolog. Institutes zu Dorpat. Bd. 1, S. 1

² L. c.

Saponin genauer zu studiren. Vorerst wollten wir uns aber durch Versuche überzeugen, ob denn die physiologischen Eigenschaften unseres Productes geradeso auf eine Identität mit Sapotoxin hindeuten wie die chemischen.

Herr Professor Sigmund Exner, der die Güte hatte, unser Präparat mit käuflichem Saponin, das ja Sapotoxin neben der ganz ähnlich wirkenden Quillajasäure enthält, zu vergleichen theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Die mir zur Untersuchung übergebene Substanz wendete ich in 5% und in 1% Lösung an, indem ich $\frac{1}{2}$ —2 cm derselben Fröschen unter die Haut eines Oberschenkels injicirte. Die Wirkung wurde verglichen mit der von ebenso angewendeten Lösungen käuflichen Saponins. Es ergab sich zwischen der physiologischen Wirkung dieser Substanzen qualitativ kein constatabarer Unterschied. Auch der neue Körper stört Sensibilität und Motilität des betreffenden Beines, welche Störung sich bis zur vollständigen motorischen und insofern das zu erkennen ist, sensorischen Lähmung steigert; auch er bewirkt, dass der Nervus ischiadicus, am Oberschenkel durchschnitten, von seinem peripheren Stumpfe aus keine Spur einer Muskelcontractur bei elektrischer Reizung auslöst, während die Reizung des centralen Stumpfes noch deutliche Schmerzäußerungen hervorruft.“

„Eine 1% Lösung des neuen Präparates wirkte bedeutend schneller und stärker als eine 5% Lösung des käuflichen Saponins.“

Nachdem nun so die Ähnlichkeit der physiologischen Wirkung beider Substanzen constatirt war, sind wir an das vergleichende Studium der aus denselben zu erhaltenden Zersetzungsproducte geschritten.

Vorerst haben wir ein Sapogenin untersucht, welches Trommsdorff auf unsere Veranlassung aus käuflichem Saponin dargestellt hatte. Da die bisherigen Analysen der verschiedenen Forscher nicht sehr gut übereingestimmt haben, so haben wir damit begonnen, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf Reinheit und Constanz der Zahlen zu studiren. Bei Beurtheilung der Reinheit kam uns der Schmelzpunkt des Sapogenins, der, wie es scheint, bisher nicht beobachtet wurde, sehr zu statten.

Um die Substanz möglichst aschenfrei zu erhalten, wurde diesslbe in Wasser suspendirt und in Ather aufgenommen. Nach dem theilweisen Abdestilliren des alkoholfreien Äthers krystallisirte das Sapogenin in Form kleiner weisser Nadeln aus. Dieselben zeigten beim langsamen Erhitzen einen Schmelzpunkt, der bei $257-258^{\circ}$ (uncorr.) lag. Nach weiterem zweimaligem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei $256-258^{\circ}$ gefunden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgendes Resultat:

0.2871 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.7962 g Kohlensäure und 0.2541 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden
C	75.63
H	9.83

Ein Theil der Substanz wurde daraufhin dreimal aus verdünntem Alkohol (50%) umkrystallisirt, aus welchem sich das Sapogenin in Form schöner, langer, weisser Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt derselben wurde wieder bei $255-257^{\circ}$ gefunden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0.3320 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.922 g Kohlensäure und 0.2905 g Wasser.

II. 0.3114 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.8686 g Kohlensäure und 0.2772 g Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	75.74	76.07
H	9.72	9.89

Endlich wurde das Sapogenin auch aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem es sich sehr leicht löst. Der Schmelzpunkt wurde wieder constant bei $256-260^{\circ}$ gefunden.

0.2584 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.7157 g Kohlensäure und 0.2328 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden
C	75.54
H	9.97

Diese von uns gefundenen constanten Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll, ganz gut mit den letzten Analysen Rochleder's¹ überein, welche er selbst als die sichersten und einwurfsfreiesten ansah.

	Rochleder			Barth und Herzig			
C ...	75·68	75·70	75·79	75·63	75·74	76·07	75·54
H ...	9·91	10·12	10·27	9·83	9·72	9·89	9·97

Für die bisher angenommene Formel $C_{14}H_{22}O_2$ berechnet sich:

C	75·67
H	9·90

Sapogenin, welches wir uns selbst aus käuflichem Saponin durch Erhitzen mit 2% Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° dargestellt haben, zeigte dieselben Eigenschaften. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Eisessig umkrystallisirten Körpers wurde bei 257—260° gefunden, und die Analyse ergab Zahlen, welche denen des käuflichen Sapogenins sehr nahe lagen (C; 75·72% H; 9·91%.

Wir müssen aber, wenn auch nur mit einigen Worten, auf die Zersetzung des Saponins zurückkommen. Nach unserer Erfahrung verläuft diese Reaction keineswegs derart, dass man zu der Behauptung berechtigt ist, das Saponin (respective die beiden Bestandtheile desselben), zersetze sich dabei unmittelbar in Zucker und Sapogenin. Die Glukosidnatur des Saponins ist allerdings über jeden Zweifel erhaben, dass aber das Sapogenin das primäre Zersetzungsproduct sei, halten wir nicht für vollständig erwiesen. Nach der geringen Ausbeute zu schliessen, könnte man vielmehr sich zu der Ansicht hinneigen, dass das Sapogenin das Product einer weiteren tiefer gehenden Zersetzung sei. Allerdings darf man auch nicht übersehen, dass vielleicht nur ein Bestandtheil des Saponins (Sapotoxin oder Quillajasäure) Sapogenin liefert, da sowohl Kobert als auch Pacharukow die Identität der Zersetzungsproducte nicht als ganz sicher festgestellt betrachten, so dass ein etwaiges zweites Zersetzungsproduct wegen der Schwierigkeiten der Reinigung vorläufig nicht

¹ Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. LVI, S. 97.

aufgefunden werden konnte. Es ist dies noch eines der ungelösten Probleme, deren diese Körperklasse eine Anzahl bietet und wir wollten hier vorläufig nur constatirt haben, dass die Zersetzung des Saponins in Sapogenin und Zucker durchaus nicht so glatt und quantitativ verläuft, wie man es sonst bei Glucosiden zu beobachten gewohnt ist.¹

In gleicher Weise wie das Saponin des Handels haben wir nun auch unser Glucosid aus der *Herniaria* mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 140—150° erhitzt. Wir erhielten neben einer in Wasser löslichen, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz, eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel genau so wie das Sapogenin in weissen, langen Nadeln, welche aber bis auf 290° erhitzt werden konnten, ohne zu schmelzen. Der Versuch wurde wiederholt, aber mit ganz gleichem Erfolg, so dass also hier eine vom Sapogenin verschiedene Verbindung vorlag. Damit stimmt auch das Resultat überein, welches wir bei der Analyse der beiden getrennt aufgearbeiteten Producte erhielten.

I. 0·3142 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8131 g Kohlensäure und 0·2589 g Wasser.

II. 0·2468 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6410 g Kohlensäure und 0·2012 g Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	70·58	70·83
H	9·16	9·06

Diese Zahlen stimmen am besten auf die Formel eines Oxysapogenins $C_{14}H_{22}O_3$. Dieselbe verlangt:

C	70·59
H	9·32

Das Verhältniss dieses Körpers zum Sapogenin weiterhin zu verfolgen, war für uns schon desshalb mit grossen Schwierigkeiten

¹ Rochleder erwähnt zwar, dass sich bei zu schwachem Erhitzen anstatt Sapogenin amorphe Zwischenproducte bilden, spricht sich aber über deren Natur nicht aus. Das Sapogenin aber sieht er als primäres Zersetzungsproduct neben Zucker an.

verbunden, weil über das Sapogenin selbst, von der empirischen Formel abgesehen, gar kein experimentelles Material vorliegt.

Berticksichtigt man das, was wir bereits früher über die Zersetzung des Saponins gesagt haben, so sieht man ein, dass wir nicht berechtigt sind, aus der Nicht-Identität beider Zersetzungsproducte den sichern Schluss zu ziehen, dass unser Product weder mit Sapotoxin noch mit Quillajasäure identisch ist. Wohl aber lässt sich dafür ein Wahrscheinlichkeitsbeweis erbringen. Wenn wir nämlich auch früher die Möglichkeit zugeben mussten, dass uns das Zersetzungsproduct eines der beiden Bestandtheile des käuflichen Saponins entgangen sein konnte so halten wir es doch für höchst unwahrscheinlich, dass dies der Fall hätte sein können, wenn das Zersetzungsproduct Oxysapogenin gewesen wäre. Dies ist um so unwahrscheinlicher, als wir bei Wiederholung unserer Versuche mit dem käuflichen Saponin die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Oxysapogenins schon gekannt hatten.

Wenn wir die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammenfassen, so ergibt sich Folgendes.

Der alkoholische Auszug der *Herniaria* enthält ausser verschiedenen Extractivstoffen Herniarin, das ist den Methyläther des Umbelliferons und ein Glucosid mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher toxischer Wirkung wie das Saponin, welches aber bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz als das Sapogenin liefert, die wir deshalb Oxysapogenin genannt haben.
