

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

V. Über *Alchemilla alpina* L.

Von

Hans Vogl

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Die Gattung *Alchemilla* (Ordnung der Rosaceen) ist bisher chemisch völlig unbekannt, obwohl einige ihrer Arten seit alter Zeit in der Volksmedizin eine Rolle spielen.

So erwähnt Lonicer (Kreuterbuch von Adamo Lonicerio, der Artzney Doctorn, Frankfurt a. M. 1573) die *Alchemilla vulgaris* als wertvolles Wundkraut und Verzascha (Theatrum botanicum, d. i. Neu vollkommenes Kräuterbuch von Bernhard Verzascha, verbessert durch Theodorum Zuingerum, Basel 1696) gibt an, daß die Pflanze nicht bloß Wunden, sondern auch »alle Versehrung und Schäden in dem Mund und Hals« heile und daß die nahverwandte *Alchemilla alpina* dieselben Wirkungen im gleichen oder noch höheren Grade aufweise. Später wird der Verwendungsbereich der Pflanze noch sehr erweitert. Trotzdem hat die moderne Pharmazie die Pflanze von der Liste der officinellen Kräuter gestrichen, während sie sich als Volksheilmittel bis zum heutigen Tage des größten Ansehens erfreut. So schreibt ihr Künzli, der Schweizer Kneipp, in seinem Kräuterbüchlein »Chrut und Uhrut« geradezu märchenhafte Wirkungen bei den verschiedenartigsten Krankheiten zu. Schulz äußert sich in seinen »Vorlesungen über Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen für Ärzte und Studierende, Leipzig 1919« nicht bestimmt über den medizinischen Wert der Pflanze.

Die ungeklärten Ansichten über die physiologische Wirksamkeit und das Fehlen jeglicher chemischen Angaben boten die Veranlassung zu der nachfolgenden Untersuchung.

Es gelangten 2 kg der herba *Alchemillae alpinae* (Stengel und Blätter) in lufttrockenem Zustande zur Verarbeitung. Das Material stammte aus der Umgebung von Engelberg (Schweiz).

I. Der durch erschöpfende Behandlung mit Petroläther erhaltene Extrakt bildet einen tiefgrünen, ziemlich festen Kuchen. Ein Teil desselben wurde zur Prüfung auf Alkaloide mit angesäuertem Wasser in der Wärme behandelt, das wässrige Filtrat alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt; es wurde nichts an das Lösungsmittel abgegeben. Der Petrolätherrückstand ist in der Kälte

glatt löslich in Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in kaltem Äther und Aceton, unvollständig in Äthylalkohol und sehr wenig in Holzgeist. Zur Bestimmung der Kennzahlen mußte der Extrakt mehrere Tage im Kochsalzbade unter Durchleiten von Kohlendioxyd erhitzt werden, da er Reste des Lösungsmittels hartnäckig festhielt.

- a) 4·6029 g verbrauchen zur Neutralisation $3\cdot0\text{ cm}^3$ KOH ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot03122\text{ g KOH}$) daher Säurezahl 20 (Tüpfelanalyse mit Phenolphthalein);
- b) 1·2580 g verbrauchen zur Verseifung $6\cdot98\text{ cm}^3$ KOH ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot01878\text{ g KOH}$), daher Verseifungszahl 104·2, 1·1020 g verbrauchen zur Verseifung $6\cdot20\text{ cm}^3$ derselben Lauge, Verseifungszahl 105·6 (Tüpfelanalyse mit Phenolphthalein);
- c) 0·3022 g addieren das Chlorjod von $5\cdot76\text{ cm}^3$ Wijs'scher Lösung ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot02675\text{ g J}$), daher Jodzahl 51;
- d) 4·6029 g liefern 2·439 g Unverseifbares = $53\cdot0\%$, 2·3600 g liefern 1·281 g Unverseifbares = $54\cdot3\%$. Die Bestimmung erfolgte nach Allen und Thomson¹ durch Extraktion der getrockneten Natronseifen mit Chloroform (Äther löst zu wenig) und sorgfältige Beseitigung des Chloroforms aus dem Extrakt (siehe oben).

Die Verarbeitung des Rohextraktes wurde auf Grund mehrerer Vorversuche folgendermaßen durchgeführt: man löst in siedendem Aceton (Tierkohlezusatz hat keine merkliche Wirkung) und filtriert im Heißwassertrichter; beim Erkalten scheidet sich ein dicker, gallertiger Brei aus, der sich absaugen läßt; das Filtrat wird weiter eingengt und liefert eine zweite und dritte Ausscheidung; die festen Produkte werden neuerlich aus siedendem Aceton umgefällt; durch fortgesetzte Wiederholung der Prozeduren läßt sich der Extrakt so aufarbeiten, daß als eine Endfraktion ein wenig gefärbter krystallinischer Stoff, als andere Endfraktion ein dickes, schwarzgrünes Öl erhalten wird. Zu demselben Resultate gelangt man schließlich auch durch Alkoholbehandlung, doch ist die Anwendung des letzteren Lösungsmittels weniger empfehlenswert, da der krystallinische Körper im siedenden Alkohol schmilzt, was die Reinigung erschwert. Der schließlich erhaltene feste Stoff bildet ein Pulver von weißer Farbe mit einem ganz schwachen Stich ins Gelbgrüne und erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt farbloser Krystallplättchen. Der Fp. liegt nicht ganz scharf bei $64\text{--}65^\circ$. In diesem Zustand zeigt der Stoff folgende Kennzahlen:

- a) 1·0692 g verbrauchen $0\cdot93\text{ cm}^3$ KOH ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot00403\text{ g KOH}$) daher Säurezahl 3·5;
- b) 1·0692 g verbrauchen nach Bestimmung der Säurezahl noch $1\cdot66\text{ cm}^3$ KOH ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot01940\text{ g KOH}$), daher Verseifungszahl $3\cdot5 + 30\cdot1 = 33\cdot6$; 2·1137 g verbrauchen $2\cdot32\text{ cm}^3$ KOH ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot02931\text{ g KOH}$), somit Verseifungszahl 32·2;
- c) Jodzahl 0;
- d) 1·0692 g ergeben $1\cdot0018\text{ g}$ Unverseifbares = $93\cdot70\%$, 2·1137 g liefern $1\cdot9623\text{ g}$ Unverseifbares = $92\cdot84\%$.

¹ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 5. Auflage 1908, p. 217.

Aus diesen Werten geht hervor, daß der Stoff weder ein Glyzerid, noch ein Wachsester, noch eine Fettsäure sein kann, sondern daß ein Wachsalkohol oder ein Kohlenwasserstoff vorliegen muß; zugleich zeigt sich aber, daß der Körper noch nicht rein ist. Es mußte solange umkrystallisiert werden, bis keine Verseifungszahl mehr nachzuweisen war und das Unverseifbare 100 % betrug. Dies wurde durch weiteres fünfmaliges Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol-Benzolgemisch erreicht. Die beste Krystallbildung gelingt aus einem Benzol-Alkoholgemisch, wenn man den Kolben mit der Lösung samt dem Wasserbade ganz langsam erkalten läßt, so daß der Abkühlungsprozeß mehrere Stunden dauert. Nun erscheint der Stoff vollkommen weiß, zeigt unter dem Mikroskop große, scharfkantige sechsseitige Tafeln und schmilzt scharf bei 70°

Anfangs wurde der Körper für einen Wachsalkohol gehalten; Analyse und Eigenschaften des reinen Produktes zeigten aber, daß es sich um einen Kohlenwasserstoff handelt. Solche Körper scheinen zwar im Pflanzenreich nicht gerade selten zu sein, sind aber erst in wenigen Fällen rein dargestellt worden¹.

Der Stoff ist leicht löslich in kaltem Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Schwefelkohlenstoff und besonders in Chloroform; in der Kälte schwerer, in der Wärme leicht löslich in Aceton, Pyridin und Äther; auch in der Hitze schwer löslich in Alkohol. Der Körper ist nicht acetylierbar; längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert den Körper mit unverändertem Schmelzpunkt 70° und auch ein Mischschmelzpunkt ergab das gleiche Resultat. Jod und Brom werden nicht addiert, Permanganat wirkt nicht ein, es ist also keine Doppelbindung vorhanden. Für die Analyse wurde der Körper noch zweimal aus Aceton umkrystallisiert und getrocknet. Die ersten Analysenergebnisse waren nicht befriedigend, da das Lösungsmittel hartnäckig zurückgehalten wird. Erst durch längere Behandlung im Chlorcalciumbade bei 115° und unter einem Druck von 20 mm Hg wird die Substanz analysenrein erhalten.

0·1591 g Substanz ergaben 0·4969 g CO₂ und 0·2124 g H₂O; daher C = 85·17 %, H = 14·94 %.

0·1450 g lieferten 0·4533 g CO₂ und 0·1909 g H₂O; daher C = 85·25 %, H = 14·73 %.

Gefunden im Mittel 85·21 % C und 14·83 % H; dies entspricht der Formel C₂₈H₅₈ (berechnet C = 85·28 % und H = 14·79 %).

Der vorliegende Körper ist also ein Paraffin von der Formel C₂₈H₅₈; ein isomerer Stoff ist von Klobb, Garnier und Ehrwein² in *Tilia europaea* und *Antennaria dioica* gefunden worden

Erwähnt sei noch, daß der Körper optisch inaktiv ist.

¹ Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie I, p. 130 (1908), Czapek, Biochemie der Pflanzen III, p. 601 (1921).

² Bull. soc. chim. (4), 7, 940 (1910).

Die zweite Komponente des Petrolätherauszugs, das Rohöl, wurde mit wenig kaltem Aceton in Lösung gebracht, wobei noch kleine Mengen des Paraffins ungelöst zurückbleiben. Behandlung mit Tierkohle hellt die schwarzgrüne Lösung nur wenig auf. Zunächst wurden einige Kennzahlen ermittelt:

- a) 1·7768 g Öl verbrauchten zur Neutralisation $13·55 \text{ cm}^3$ KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0·00403 \text{ g KOH}$), daher Säurezahl 30·8;
- b) 1·1114 g benötigten zur Verseifung $5·62 \text{ cm}^3$ KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0·02785 \text{ g KOH}$), Verseifungszahl 140·8, 2·6445 g verbrauchten $20·16 \text{ cm}^3$ KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0·01857 \text{ g KOH}$), Verseifungszahl 141·6.
Esterzahl im Mittel 110·4;
- c) 0·2455 g verbrauchen $6·90 \text{ cm}^3$ Wijs'sche Lösung ($1 \text{ cm}^3 = 0·02675 \text{ g Jod}$ Jodzahl 75·2;
- d) 1·7768 g Öl gaben 0·5846 g Unverseifbares = $32·90 \text{ ‰}$, 2·6445 g Öl gaben 0·8246 g Unverseifbares = $31·17 \text{ ‰}$.

Das Öl ist also noch immer reich an unverseifbaren Bestandteilen; doch handelt es sich um andere Körper wie den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff. Das Öl wird in bekannter Weise verseift und die Seifenlösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand zeigt einen eigentümlichen Geruch, und bildet eine hellgelbe, wachsartige Masse, die unter dem Mikroskop in feinen, nadelartigen, radial angeordneten Krystallen erscheint. Die Liebermann'sche Cholestolreaktion ist undeutlich. Die Substanz ist in Äther schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol erst in der Wärme und scheidet sich beim Erkalten in Flocken aus. Die vorhandene geringe Menge gestattete keine nähere Untersuchung. Die wässrige Seifenlösung wird mit Schwefelsäure zerlegt, wobei ein starker Geruch nach niedrigen Fettsäuren auftritt; die höher molekularen Fettsäuren scheiden sich ölig ab. Zur Reinigung werden sie in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen und nach Beseitigung des Äthers im Kohlendioxidstrom getrocknet. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

- a) 2·4667 g Fettsäuren verbrauchen $17·13 \text{ cm}^3$ KOH ($1 \text{ cm}^3 = 0·02854 \text{ g KOH}$), Neutralisationswert 198·2, 1·3610 g verbrauchen $9·40 \text{ cm}^3$ derselben Kalilauge, daher der Neutralisationswert 197·1;
- b) 0·3192 g benötigen $16·90 \text{ cm}^3$ Wijs'sche Lösung ($1 \text{ cm}^3 = 0·02675 \text{ g Jod}$), daher die Jodzahl 141·6.

Aus den Kennzahlen geht hervor, daß es sich um ein Gemisch von Öl- und Linolsäure zu ungefähr gleichen Teilen handelt.

Glyzerin könnte in der sauren Unterlage nach den gebräuchlichen Verfahren nicht aufgefunden werden; hingegen gelang der Nachweis kleiner Mengen von Phosphorsäure (Lecithin).

II. Die Extraktion mit Äther ergibt einen tiefgrünen, bröckeligen Rückstand. Mit Petroläther oder besser Benzol entfernt man salbenartige Begleitkörper, mit Wasser geringe Mengen von Gerbstoffen. Alkaloide konnten auch hier nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig Gallussäure, deren Anwesenheit aus später zu erörternden

Gründen anzunehmen war. Nun löst man in heißem Alkohol und kocht wiederholt unter Zusatz von Tierkohle. Diese Operation ist mühsam — es mußten wenigstens ein Dutzend Auskochungen vorgenommen werden — liefert aber schließlich eine hellgelbe Lösung, aus der sich beim Einengen ein nahezu weißer Körper abscheidet. Derselbe ist nicht krystallisiert, stickstofffrei, gibt die Liebermann'sche Cholestolreaktion in ausgezeichneter Weise und mit konzentrierter Schwefelsäure allein eine purpurrote Färbung. Er ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, nicht so gut in Äther, nahezu unlöslich in Aceton und anderen Fettlösungsmitteln; gegen kalte, wässrige Lauge ist er indifferent. Die weitere Reinigung geschah durch längere Behandlung mit starker wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade, wobei etwas Substanz in Lösung geht, Auflösen in Alkohol und Fällen mit verdünnter Salzsäure und schließlich Ausfällen aus Eisessiglösung mit Wasser. Diese Prozeduren wurden wiederholt, bis ein rein weißes Produkt vorlag. Trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel und ihrer Mischungen gelang es nicht, den Körper krystallisiert zu erhalten; er bildet ein weißes Pulver, das unter dem Mikroskop in Gestalt kleiner rundlicher Körner und größerer Aggregate mit bisweilen scharfen Kanten erscheint. Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich der Stoff bei 240° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 253°. Rasches Erhitzen ist empfehlenswert. Da der getrocknete Harzkörper hygroskopisch ist, muß die Wägung des Schiffchens für die Elementaranalyse im Wäageglas vorgenommen werden.

0·1370 g Substanz ergaben 0·383 g CO₂ und 0·141 g H₂O, daher C = 76·27 %
und H = 11·52 %.

0·1930 g lieferten 0·5412 g CO₂ und 0·1950 g H₂O, daher C = 76·48 % und
H = 11·32 %.

Gefunden im Mittel C = 76·38 % und H = 11·42 %.

Der Stoff ist optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend.

Eine Eisessiglösung, die pro Kubikzentimeter 0·01421 g Substanz enthielt, drehte im 200 mm Rohr um 3·40° Ventzke nach rechts; daher $[\alpha] = +41·49$.

Die Substanz addiert kein Jod. Ihre Abkömmlinge sind nicht krystallisiert. Durch kurze Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde ein pulveriges Acetylprodukt vom Fp. 164° erhalten; mehrstündiges Erhitzen lieferte ein solches vom Fp. 138°. Ferner wurde das Harz in Eisessiglösung mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, das erhaltene Nitroprodukt hat den Fp. 206°, ist gelb gefärbt, aber trotz seines schönen Aussehens amorph. Im Gegensatz zur Muttersubstanz zeigen die Derivate sehr gute Löslichkeit in Äther. Wegen ihrer amorphen Beschaffenheit wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Hingegen wurde festzustellen versucht, ob der native Harzstoff durch die Behandlung mit Lauge eine Veränderung erlitten hatte. Zu diesem Zwecke wurde ein frischer Ätherauszug in gleicher Weise, wie oben beschrieben, gereinigt, nur entfiel die Behandlung

mit Kalilauge. Es gelang auch so ein völlig weißes Produkt zu erhalten, das äußerlich dem vorher beschriebenen sehr ähnlich war. Auch die Elementaranalyse ergab keinen wesentlichen Unterschied.

0·1322 g Substanz gaben 0·3685 g CO₂ und 0·1317 g H₂O, daher C = 76·02 % und H = 11·15 %.

0·1570 g lieferten 0·4382 g CO₂ und 0·1575 g H₂O, daher C = 76·12 % und H = 11·23 %.

Gefunden im Mittel C = 76·07 %, H = 11·19 %; diese Zahlen entsprechen der einfachsten Formel C₈H₁₄O (C = 76·19 %, H = 11·11 %).

Molekulargewichtsbestimmung: 0·1626 g Substanz in 17·8882 g Eisessig gelöst, erniedrigen den Erstarrungspunkt um 0·100°, daher das Molekulargewicht 355. Die obige Formel ist also zu verdreifachen; Molekulargewicht, berechnet für C₂₄H₄₂O₃, 378.

Indes zeigt der native Körper gegenüber dem mit Kalilauge behandelten doch einige Unterschiede: im Kapillarrohr rasch erhitzt, bräunt er sich bei 245° und schmilzt unter Zersetzung erst bei 268°; ferner ist er in Äther leichter löslich. Es ist möglich, daß der native Stoff ein Harzester ist und daß durch die Laugenbehandlung eine Verseifung stattgefunden hat, so daß der zuerst beschriebene Stoff ein Spaltprodukt des ursprünglichen Körpers oder ein Gemisch des letzteren mit seinen Komponenten darstellt. Gegen diese Annahme spricht die Ähnlichkeit der Analysenzahlen und der Schmelzpunkte, namentlich aber der Umstand, daß ein zweites Spaltprodukt nicht aufgefunden werden konnte. Immerhin muß die Frage, ob es sich um identische oder verschiedene Stoffe handelt, vorläufig offen bleiben. Bei dieser Gelegenheit möge erwähnt werden, daß Harzkörper ähnlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit, die an der Grenze der krystallinen und kolloiden Stoffe stehen, nach den Erfahrungen im hiesigen Laboratorium im Pflanzenreich weit verbreitet sind.

III. Der Alkoholauszug liefert nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen sirupösen Rückstand. Wird dieser mit Wasser verdünnt, so bleibt ein Phlobaphen als feiner, schwer filtrierbarer Körper ungelöst, der auch in absolutem Alkohol und Äther nahezu unlöslich ist. Er wird mit wässrigem 50 prozentigen Aceton in Lösung gebracht und durch Eingießen der heißen Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure in Flockenform abgeschieden. Schließlich wird er aus einer alkalischen Lösung mit Säure ausgefällt. Das Verhalten einer verdünnten Lösung des Phlobaphens in Aceton ist aus der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

Im Filtrat von der Phlobaphenabscheidung sind Gerbstoffe in reicher Menge vorhanden. Dieser Gerbstoffreichtum ist der Pflanze mit einigen nahestehenden Gattungen: *Comarum*, *Geum*, *Tormentilla*, *Dryas*, *Poterium* u. a. gemeinsam und dürfte der Grund ihrer medizinischen Verwendung sein. Eine Vorbehandlung mit Eisenchlorid zeigt, daß es sich um eisengrünende Gerbstoffe handelt, die Stiasny'sche Kondensation mit konzentrierter Salzsäure und 40 prozentigem Formaldehyd gibt in der Hitze eine Fällung, die

auch beim Erkalten bestehen bleibt (Reaktion auf Protokatechugerbstoffe). Im Filtrat wird nach dem Abstumpfen der Mineralsäure mit Natriumacetat durch eine einprozentige Eisenalaunlösung keine Fällung erzeugt. Die Aufarbeitung der Gerbstofflösung nach der Rochleder'schen Bleimethode ergibt zwei Gruppen von Gerbstoffen. Die Fällung mit Bleizucker ist gelblich-fleischfarben und in kochendem Weingeist völlig unlöslich. Nach der Beseitigung des Bleies mit Schwefelwasserstoff und der Konzentration im Vakuum resultiert ein amorphes Produkt, das äußerlich dem Tannin gleicht und nicht hygroskopisch ist. Seine Reaktionen sind in der Tabelle angeführt. Im Filtrat von der Bleizuckerfällung werden die Gerbstoffe weniger saurer Natur durch Bleiessig niedergeschlagen. Sie bilden, in bekannter Weise gereinigt, eine braune sirupöse, sehr hygroskopische Masse, die im Gewicht nur etwa ein Zehntel der durch Bleizucker fällbaren Tannoide beträgt. Ihre Reaktionen enthält die Tabelle.

Reagens	Phlobaphen	pulvriger Gerbstoff	sirupöser Gerbstoff
Bleizucker	braungrüne Fällung	gelblich-fleischfarbiger Niederschl.	keine Fällung
Bleiessig	braungrüne Fällung	gelblich-fleischfarbiger Niederschl., in heißem Alkohol unlöslich	hellgelber Niederschlag, in heißem Alkohol unlöslich
Kupferacetat	blaugrüne Fällung	brauner Niederschlag	in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen braune Fällung
Bariumacetat	blaugrüne Fällung	Trübung	Trübung
Ätzbaryt	braungrüne Fällung	gelbbrauner Niederschlag	in der Kälte und Hitze bräunliche Trübung
Uranylнитrat	bräunliche Fällung	rote Färbung	schwachrote Färbung
Eisenchlorid	in der Kälte Dunkel-färbung, beim Kochen braungrüner Niederschlag	reichlicher grüner Niederschlag	olivgrüne, beim Kochen in Braun übergehende Färbung, kein Niederschlag
Kaliumbichromat	keine Fällung	schon in der Kälte ein braunroter Niederschlag	keine Fällung
Zinnchlorid	keine Fällung	gelbe Fällung, im Überschuß des Fällungsmittels lösl.	auch in der Hitze keine Fällung
Molybdänsaures Ammon	keine Reaktion	tief rotgelbe Lösung	rotgelbe Lösung
Kalilauge	Dunkelwerden der Lösung	tief rotgelbe Lösung, auf Säurezusatz heller	rotgelbe Lösung, auf Säurezusatz heller
Schwefelammon	—	wie Lauge	wie Lauge
Leimlösung	—	starke Fällung	starke Fällung

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, weisen die Gerbstoffe außer ihren physikalischen Verschiedenheiten auch bemerkenswerte Unterschiede in ihrem Verhalten zu Eisenchlorid, Bichromat und Zinnchlorid auf.

Die quantitative Bestimmung der Gesamtgerbstoffe erfolgte nach der offiziellen technischen Methode.¹

Wassergehalt des luftgetrockneten Materials 13·61 %; in der Trockensubstanz 22·44 % Gesamtextrakt, hiervon 7·34 % gerbende Stoffe und 15·10 % Nichtgerbstoffe.

Außerdem wurde ein Dekokt des Krautes bereitet, indem eine starke Handvoll (15·70 g) in 750 cm³ Wasser durch 20 Minuten gekocht wurde, um zu ermitteln, welche Gerbstoffmengen bei der Teebereitung zu medizinischen Zwecken in Lösung gebracht werden.

Wassergehalt des Materials wie vorher; bezogen auf Trockensubstanz: 14·47 % Gesamtextrakt, 4·40 % gerbende Stoffe und 10·07 % Nichtgerbstoffe; das Dekokt selbst enthält kaum 0·1 % Gerbstoff.

Das Filtrat von den oben erwähnten Bleiniederschlägen wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingeeengt. Es zeigt folgendes Verhalten:

a) Alkaloide lassen sich nach dem Stas-Otto-Verfahren und durch Fällungsmittel nicht nachweisen; nur Kaliumquecksilberjodid gibt eine kleine Menge eines gelben Niederschlages, der in bekannter Weise mit Silberoxyd zerlegt wird. Die sirupöse Base gibt mit Goldchlorwasserstoffsäure ein hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Doppelsalz, das aus heißem Wasser in schönen nadelartigen Krystallen sich abscheidet und bei 252° schmilzt. Daraus ist auf Cholin zu schließen;

b) Eisenchlorid gibt trotz der Abwesenheit von Gerbstoffen Dunkelfärbung, was auf phenolartige Stoffe hinweist;

c) Hexosen sind reichlich vorhanden (Rechtsdrehung, α -Naphtholreaktion, Bildung des Glukosazons, das in gelben Nadeln vom Fp. 203° erhalten wird). Die quantitative Untersuchung zeigt, daß ein Gemisch von viel Glukose mit wenig Fruktose vorliegt.

Eine mit Tierkohle entfärbte Partie der Lösung drehte im 2 dm-Rohr 5·5° Ventzke nach rechts und reduzierte pro 100 cm³ eine Kupfermenge von 6·76 g. Bedeutet x die vorhandene Glukose und y die Fruktose, so findet man aus den Gleichungen

$$1\cdot8564x + 1\cdot7185y = 6\cdot76$$

$$\frac{x}{0\cdot3268} - \frac{y}{0\cdot1838} = 5\cdot5$$

für $x = 3\cdot0100$ g und für $y = 0\cdot6820$ g.

IV. Der Wasserauszug bietet im wesentlichen nur Mineralstoffe und Kohlehydrate amorpher Natur. Man engt ein, fällt mit überschüssigem Alkohol, löst den reichlichen Niederschlag in heißem

¹ Kollégium, Jahrg. 1902 und 1908.

Wasser, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an und fällt neuerdings mit Alkohol. Der schleimig-gallertige Niederschlag wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und mit dreiprozentiger Schwefelsäure im Autoklaven bei 3 Atmosphären einige Stunden behandelt. Der Abbau liefert neben geringen Mengen Galaktose (Nachweis durch Überführung in Schleimsäure) reichliche Mengen von Pentosen, die durch die Furoolreaktionen (mit Phloroglucin-Salzsäure und Anilinacetat) erkannt werden. Glukose und Mannose sind nicht nachweisbar.

Die Mineralstoffe der Pflanze wurden nicht untersucht. Es wurde bloß festgestellt, daß der Aschengehalt 7·03 % der Trockensubstanz beträgt und daß in den Wasserauszug viel Kalksalze gehen, darunter Gips, der als solcher isoliert wurde.

Schließlich sei noch bemerkt, daß einfache Abbauprodukte von Eiweißkörpern (Aminosäuren u. dgl.) im Wasserauszug mit den gebräuchlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden konnten.

Anhangsweise seien noch die Ergebnisse kurz erwähnt, welche die Voruntersuchung der sogenannten Radix *Alchemillae alpinae* (hauptsächlich aus Rhizomen bestehend) geliefert hat. Diese Droge ist gleichfalls Volksheilmittel; ihre genauere Untersuchung dürfte sich infolge der Abwesenheit von Chlorophyll einfacher gestalten als die des Krautes. Vorläufig wurde folgendes festgestellt:

Alkaloide sind nicht vorhanden. Der Kohlenwasserstoff tritt stark zurück, während das Kraut 1 bis 2 % davon enthalten dürfte; der aus dem Ätherauszug gewonnene Harzkörper zeigt zwar große Ähnlichkeit mit dem oben beschriebenen ($C_{24}H_{42}O_3$), löst sich jedoch in kalter wässriger Lauge, zeigt also ausgesprochene Phenolnatur. Gerbstoffe sind ebenfalls reichlich vorhanden, und zwar ganz überwiegend durch Bleizucker fällbare, eisengrüne Protokatechugerbstoffe; die sirupösen, bloß durch Bleiessig fällbaren treten ganz zurück.

Die quantitative Gerbstoffbestimmung erfolgte wie oben bei der Untersuchung der Blätter.

Feuchtigkeit des lufttrockenen Materials 12·34 %; in der Trockensubstanz 30·22 % Gesamtextrakt, davon 7·47 % gerbende Substanz und 22·75 % Nichtgerbstoffe.

Dekokt analog wie oben bereitet aus 17·4 g lufttrockenem Material und 750 cm³ Wasser; bezogen auf Trockensubstanz: 21·08 % Extrakt, davon 3·73 % Gerbstoff und 17·35 % Nichtgerbstoff; das Dekokt enthält etwa 0·08 % Gerbstoff.

Der Gesamtextrakt der Wurzel ist fast um die Hälfte höher wie der des Krautes. Das Verhältnis von Glukose zu Fruktose ist ebenfalls ein anderes.

Ein mit Bleiessig gereinigter wässriger Auszug der Wurzel zeigte unter gleichen Verhältnissen wie oben eine Drehung von 0.3° Ventzke nach links und pro 100 cm^3 eine Reduktion von 12.975 g Cu . Aus den Gleichungen

$$1.8564x + 1.7185y = 12.975$$

$$\frac{x}{0.3268} - \frac{y}{0.1838} = -0.3$$

folgt x (Glukose) = 4.563 g und y (Fruktose) = 2.622 g . Aus derselben Lösung wurde das Glukosazon mit dem Fp. 204° dargestellt.

Will man auf Grund des voranstehenden analytischen Bildes zur Frage, ob sich die vermeintliche Heilkraft der Pflanze chemisch begründen lasse, Stellung nehmen, so bietet wohl nur der Gerbstoffgehalt einen Anhaltspunkt, der bei der Wurzel ein Viertel, beim Kraute ein Drittel der wasserlöslichen Stoffe beträgt. Er macht es erklärlich, daß die ältere Medizin konzentriertere Auszüge der Pflanze bei der Wundbehandlung in Anwendung brachte, da diese möglicherweise blutstillend oder schwach antiseptisch wirken, und daß solche Dekokte mit Erfolg gegen Durchfall Anwendung fanden. Was sonst in der heutigen Kräuterliteratur der Pflanze an Heilwirkungen nachgerühmt wird, muß, da die nachgewiesenen wasserlöslichen Stoffe eine spezifische Wirkung nicht bedingen, als unglaubhaft bezeichnet werden.

Ich kann nicht schließen, ohne Herrn Dr. Karl Amberg (Engelberg, Schweiz) für die Beschaffung des Materials und sein sonstiges freundliches Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.
