

**Ueber**  
das wirksame Princip und  
einige andere Bestandtheile der  
**Sennesblätter.**

---

Eine mit Genehmigung der  
Hochverordneten Medicinischen Facultät  
der Kaiserlichen Universität Dorpat

zur Erlangung der Würde eines

**Magisters der Pharmacie**

verfasste und zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

Abhandlung

von

**Melchior Kubly.**

---

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1865.

Der Druck ist unter den gesetzlichen Bedingungen gestattet.  
Dorpat, den 23. November 1865.

№ 351.

Dr. Rud. Buchheim,  
d. Z. Decan der med. Fakultät.

D32766

Herrn

Mag. Iwan Artamonowitsch

**TÜTSCHEFF,**

ausserordentlichem Professor der Chemie an der  
St. Wladimir-Universität zu Kiew,

widmet diese Schrift

als Zeichen freundlichen

Andenkens

Der Verfasser.

## V o r w o r t.

---

**D**ie wegen ihrer physiologischen Wirkung auf den Darmkanal so bekannten Sennesblätter behaupten noch gegenwärtig, gegenüber den in der Neuzeit aufgetauchten Purganzen, ihre schon seit den ältesten Zeiten im Arzneischatz eingenommene Stellung. Die medicinische Wichtigkeit dieser Drogue erkennend, hat die Chemie auch schon frühzeitig versucht einiges Licht über die chemischen Bestandtheile, namentlich aber über das wirksame Princip derselben zu verbreiten, und ist die bis jetzt darüber erschienene Literatur zu einer Fülle herangewachsen, deren sich wenige Droguen dieser Art zu erfreuen haben.

Ungeachtet dessen sind doch unsere heutigen Kenntnisse über die wichtigeren Bestandtheile, namentlich aber über den Träger der medicinischen Wirksamkeit dieses Arzneimittels noch in der Kindheit geblieben. Während Einige denselben in einem ätherischen Oel, in einem Bitterstoff, in der neueren Zeit in der Chrysophansäure suchten, glaubten Andere annehmen zu dürfen, dass die Heilkraft der Sennesblätter — wie das auch von der Rhabarber behauptet wird — wesentlich von dem Zusammenwirken der Gesamtbestandtheile bedingt werde. Erst die Arbeiten, die in der neuesten Zeit unter *Buchheim* über

die Senna erschienen sind, werfen mehr Licht über diese vielfach angeregte Frage, indem dieselben wahrscheinlich machen, dass die specifische Wirkung der in Rede stehenden Droge weder in einem der oben genannten Stoffe, noch in einem Complex der in derselben vorhandenen Bestandtheile, sondern in einer eigenthümlichen, leicht zersetzbaren Säure zu suchen sei.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit, die ich auf den gütigen Rath des Herrn Professor *Buchheim* unternommen hatte, war nun, diese immer noch schwebende Frage durch weitere Versuche ihrer Lösung näher zu bringen; in wie weit mir die Beantwortung derselben gelungen, überlasse ich dem nachsichtigen Urtheile des Sachverständigen, dem die Schwierigkeiten einer Arbeit, wie der in den vorliegenden Blättern beschriebenen, wo mit den chemischen Versuchen fortwährende physiologische Versuche verbunden werden mussten, und bei denen das Object oft unter den Händen des Experimentirenden sich zersetzt, nicht unbekannt sind.

Ich ergreife diese Gelegenheit, um Herrn Professor Dr. *Dragendorff* für das Interesse und die mehrfachen Winke, die er dieser meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen, so wie Herrn Professor Dr. *Buchheim*, unter dem ich die in dieser Schrift angeführten Vorversuche angestellt habe, hiemit meinen aufrichtigen Dank zu sagen. Desgleichen fühle ich mich allen den hochverehrten Herren, die mich bei den so wichtigen physiologischen Versuchen unterstützten, auf das dankbarste verpflichtet.

---

## Einleitung.

---

Die ersten exacten Untersuchungen über die Sennesblätter sind von *Lassaigne* und *Feneulle*<sup>1)</sup>. Dieselben operirten mit der Alexandriner-Sorte und fanden in derselben Folgendes: grünes Pflazenharz, fettes Oel, flüchtiges Oel, Eiweiss, Cathartin, gelben in Wasser löslichen Farbstoff, Schleim, essigsäures Kali, Aepfelsäure, äpfelsauren und weinsteinsauren Kalk. Das sogenannte Cathartin wurde wie folgt dargestellt. Eine wässrige Abkochung der Sennesblätter wurde mit essigsäurem Bleioxyd ausgefällt, in das Filtrat, um das überschüssige Blei zu entfernen, Schwefelwasserstoff geleitet, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne gebracht, das erhaltene Extract mit Weingeist ausgezogen, der eine braune Materie, bestehend aus Schleim und etwas Farbstoff, ungelöst zurückliess. Der weingeistige Auszug wurde zur Extractdicke eingedampft, darauf, um das darin befindliche essigsäure Kali abzuschneiden, mit Schwefelsäure haltigem Weingeist behandelt, das neugebildete, in Weingeist unlösliche schwefelsäure Kali abfiltrirt, aus dem Filtrat die überschüssige Schwefelsäure durch Bleizucker und der Ueberschuss des letzteren durch Schwefelwasserstoff entfernt. Beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterblieb das Cathartin. Dasselbe wird als eine hygroskopische, in Weingeist und Wasser in allen Verhältnissen lösliche, in Aether unlösliche

---

1) Berlinisches Jahrbuch für die Pharmacie. Berlin. Jahrg. XXIV. Abthl. I. S. 85. 1823.

Materie beschrieben, von rüthlichgelber Farbe, eigenthümlichem Geruch und bitterem, ekelerregenden Geschmack. Eine wässrige Lösung dieser Materie wird durch Bleizucker, Iodide, Brechweinstein und Leim nicht verändert; durch Galläpfelauszug und Bleiessig dagegen in gelblichen Flocken gefällt. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird sie braun und durch Alkalien nur dunkler gefärbt. In einem verschlossenen Glase der Hitze ausgesetzt, zerlegt sie sich in Kohlensäure, Essigsäure, empyreumatisches Oel, Kohlenwasserstoffgas und Kohle.

Der Farbstoff wurde erhalten durch Zerlegen des durch essigsäures Bleioxyd in der wässrigen Abkochung der Sennesblätter erhaltenen Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff, Auskochen des gebildeten Schwefelblei's mit Alkohol und Eindampfen des erhaltenen Auszuges zur Trockne. Der hinterbliebene Farbstoff, eine braungelbe Masse, löste sich in Wasser, wurde von Bleizucker und Bleiessig gefällt, gab aus einer wässrigen Lösung, die mit etwas Alaun versetzt war, auf Zusatz von kohlensaurem Natron einen Niederschlag von einer schönen gelben Ockerfarbe. Vermittelst Alaun liess er sich auf Geweben befestigen; beim Erhitzen wurde er analog anderen stickstoffhaltigen Körpern zerlegt.

*Deane* ) suchte den Werth der verschiedenen Sennesblätter-Sorten des Handels dadurch zu bestimmen, dass er deren Ausbeute an Extract prüfte. Nach seinen Versuchen ist die ausgelesene alexandrinische Senna die beste Sorte, dann folgen Tinnevelly- und ostindische Senna. Die geringste Menge Extract lieferte die gewöhnliche unreine alexandrinische Waare, was aber nur den gegen 30 pC. betragenden Unreinigkeiten zuzuschreiben sei.

*Heerlein* <sup>3)</sup> beschäftigte sich fast zu derselben Zeit mit der Prüfung der Wirksamkeit des von *Lassaigne* und *Feneulle*

---

2) *Buchners* Repertorium. Bd. 90. S. 439.

3) *Pharmaceutisches Centralblatt*. S. 863. 1847.

dargestellten Cathartins und dem weingeistigen Auszuge der Sennesblätter. Er gelangte durch seine Versuche zu entgegengesetzten Resultaten, indem er fand, dass weder das sogenannte Cathartin, noch der weingeistige Auszug der Sennesblätter irgend eine purgirende Wirkung besitzen oder sonstige Unbequemlichkeit bewirken, woraus zugleich einerseits die Zwecklosigkeit der Tinctura Sennae und andererseits der Behandlung von Sennesblättern mit Weingeist (*Folia Sennae alcohole depurata*) hervorgehe.

Eine tiefer eingehende Arbeit über die Sennesblätter lieferten *Bley* und *Diesel* <sup>4)</sup>. Sie geben, bevor sie zu ihren eigenen Untersuchungen übergehen, eine allgemeine pharmakognostische Uebersicht der Sennesblätter und darauf eine Zusammenstellung der wichtigeren Resultate ihrer Vorgänger. Unter diesen wird auch das von *Bernath* dargestellte Harz der Senna besprochen. Dasselbe wurde dadurch erhalten, dass man 32 Unzen ostindischer Sennesblätter mit 12 Pfd. Alkohol von 35° 3 Stunden lang digerirte, darauf warm auspresste, und den Auszug mit Wasser versetzte. Er hatte auf diese Art 5 Unzen eines schwarzen, harzglänzenden, eigenthümlich balsamisch riechenden und bittersüss schmeckenden, in Weingeist löslichen Harzes ausgeschieden. *Bernath* will davon  $\frac{1}{2}$  Drachme für Kinder und 2 Drachmen für Erwachsene als hinlänglich zur Wirkung gefunden haben. *Martius* bemerkt indessen in Bezug hierauf, dass das Harz der alexandrinischen Sennesblätter sich in Weingeist leicht löse und sich selbst in der Kälte nicht ausscheide.

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen, die *Bley* und *Diesel* angestellt, sind: ein gelber, harziger Stoff, von ihnen *Chrysoretin* genannt, wahrscheinlich derselbe, welchen *Feneulle* und *Lassaigue* in den Sennesblättern fanden, ein Braunharz, sowie ein brauner Extractivstoff, von den beiden französischen

---

4) Archiv der Pharmacie. Bd. LV. 2. Reihe. S. 257.



Chemikern mit dem Namen Cathartin belegt, der aber nicht rein abgetrennt werden konnte, indem derselbe in allen seinen Lösungen von dem Braunharz begleitet wird. Ferner glaubten sie mit Sicherheit annehmen zu können: Pectin, gummiartigen Extractivstoff, Chlorophyll und etwas Fett. Aepfelsäure, aetherisches Oel und essigsaure Salze, welche auch als Bestandtheile der Sennesblätter angegeben werden, konnten von ihnen nicht nachgewiesen werden. Die untersuchten Sennesblätter waren: Senna alexandrina, obovata und Tinnevelly. Der Senna alexandrina gaben sie den Vorzug, weil sie die grösste Menge an geistigem Extract giebt, und dieses zugleich den kräftigsten Geruch und Geschmack unter allen solchen Präparaten aus den anderen Blättersorten hat.

Was nun die Darstellung des Chrysoretins betrifft, so lässt sich dieses nach *Bley* und *Diesel* möglichst rein erhalten, wenn man Sennesblätter durch Infusion wiederholt erschöpft, die erhaltenen Flüssigkeiten zur Extractdicke eindampft, das Extract mit Weingeist von 0,75 sp. Gew. auskocht, die weingeistigen Auszüge zur Syrupconsistenz concentrirt, das so erhaltene Fluidum mit Aether wiederholt auszieht. Der Aether färbt sich dabei goldgelb, obgleich nur geringe Mengen des Harzes davon gelöst werden. Die ätherischen Auszüge hinterlassen, nachdem man den Aether zum grössten Theil abdestillirt hat, das Chrysoretin als eine bräunlichgelbe, dem Curcumin ähnliche Masse, wenn die letzten Reste des Aethers freiwillig an der Luft verdunstet sind. Das auf diese Art erhaltene Chrysoretin hat einen unangenehmen bitteren Geschmack, riecht nach Senna, doch tritt der Geruch erst beim Erhitzen hervor, wobei es zu einer dunkelbraunen Masse schmilzt. Beim starken und schnellen Erhitzen stösst es stechende Dämpfe aus, verbrennt mit Flamme und hinterlässt eine bedeutende Menge Kohle. In dünnen Lagen erscheint das Chrysoretin fast rein gelb. Es löst sich mit prächtig rother Farbe in Ammoniak, so wie überhaupt in den meisten Alkalien, aus welchen Lösungen es durch Säure

ren gelbflockig gefällt werden kann, dabei tritt der charakteristische Sennageruch kräftig hervor. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Wasser. Basisches Bleiacetat und Zinnchlorür geben Niederschläge damit, salpetersaures Silberoxyd wird bald reducirt, salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen kleinflockigen, gelben Niederschlag. Durch Salpetersäure wird das Chrysoretin unvollkommen zersetzt; erhitzte Schwefelsäure zerstört es, während die kalte Säure weniger energisch einwirkt. Kochendes Wasser nimmt eine ziemlich gelbe Farbe davon an; die Lösung trübt sich beim Erkalten. *Feneulle* beschreibt seinen „löslichen Farbestoff“ als braun von Farbe, er kann aber höchstens, wie schon erwähnt, als bräunlichgelb, wenn er in dickeren Lagen angesehen wird, bezeichnet werden (oder man müsste in ammoniakhaltiger Luft verdunstet haben). Auch ist er nicht stickstoffhaltig, wie *Feneulle* angiebt.

Wird der Rückstand nach der Gewinnung des Chrysoretins mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd versetzt, so erhält man eine intensiv braune Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von nicht zu verdünnter Schwefelsäure das obenerwähnte Braunharz in braunen Flocken gefällt wird. Dieses Harz hat die grösste Aehnlichkeit mit dem in der Rhabarber vorkommenden Braunharze. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher beim Erhitzen besonders hervortritt, wobei es sich stark aufbläht und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlässt. Alkalien lösen dieses Harz leicht auf, indem eine intensiv rothbraune Lösung erhalten wird, welche hinsichtlich ihrer Farbe und ihres chemischen Verhaltens dem Phaeoretin der Rhabarber sehr nahe steht. Vom Aether und Wasser wird fast garnichts aufgenommen, nur der Alkohol löst es sehr leicht auf.

Die Trennung des Braunharzes kann auch so vorgenommen werden, dass man ein alkoholisches Extract der Sennesblätter mit Wasser zerlegt, das wässerige Filtrat mit Glauber-

salz versetzt, wodurch das Harz, mit Chrysoretin verunreinigt, ausgeschieden wird.

Wird die rückständige Flüssigkeit nach der Gewinnung des Chrysoretins und des Braunharzes mit kohlenisaurem Kali neutralisirt, darauf durch die Wärme des Wasserbades zur Extractdicke eingedampft, das erhaltene Extract durch wiederholtes Schütteln mit Alkohol von 0,75 sp. Gew. erschöpft, aus den alkoholischen Auszügen der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand weiter verdunstet: so hinterbleibt ein braunes Extract, welches einen eigenthümlichen Geruch und ekelhaft bitteren Geschmack hat. Wasser und Weingeist nehmen es leicht auf, die Alkalien färben es intensiv rothbraun. Beim Erhitzen verbrennt es unter Aufblähen und unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches, dabei eine ziemliche Menge von Kohle hinterlassend. Es besteht grösstentheils, aus einem eigenthümlichen Extractivstoff, enthält aber noch eine nicht unbeträchtliche Menge von dem Braunharz gelöst; es repräsentirt der Hauptsache nach Feneulle's sogenanntes Cathartin.

Es folgen in der bezeichneten Abhandlung jetzt physiologische Versuche mit den dargestellten Sennapräparaten. Das Chrysoretin wurde in steigenden Gaben bis zu 45 Gran gereicht, ohne dass jedoch eine Wirkung auf den Darmkanal bemerkt wurde. Mit dem Braunharz wurden Versuche an 3 Personen angestellt und von 16—80 Gran in steigenden Portionen gereicht. Es erregte aber keine andere Wirkung als grossen Ekel, so dass die angegebene stärkste Gabe fast Erbrechen bewirkte.

Das sogenannte Cathartin wurde in Gaben von 2½ bis 3 Drachmen gereicht, ohne dass die geringste abführende Wirkung bemerkt wurde; es erregte nur Ekel und unangenehmes Aufstossen. — Auch das weingeistige Extract von ½ Unze Sennesblättern (mit Weingeist vollständig erschöpft), bei nüchternem Magen genommen, erregte nur Ekel und Unbehaglichkeit.

*Bley* und *Diesel* gelangen endlich zu der Schlussfolgerung,

dass die Heilkraft der Senna wesentlich abhänge von dem Zusammenwirken des Extractivstoffs und der Harze und nur in untergeordnetem Grade von Pektin, den pektinsauren Salzen und den anderen Salzen der Blätter.

Von den nach dieser Zeit erschienenen kleineren Arbeiten wäre die Darstellung des sauren weinsauren Kalks aus einem wässrigen Senna-Extract von *Casselmann*<sup>5)</sup> hervorzuheben<sup>6)</sup>. Dieses Salz scheidet sich aus demselben in weissen stabförmigen, selten prismatischen Krystallen aus.

Eine in der neueren Zeit erschienene ausführlichere Arbeit über die Senneblätter ist die von *Martius*<sup>7)</sup>. In dem chemischen Abschnitt seines Werkes giebt er uns zunächst eine gedrängte historische Skizze der bis dahin über die Senneblätter erschienenen Mittheilungen. *Martius* geht dann zu seinen eigenen Untersuchungen über, die sich in die Wiederholung der Arbeit von *Lassaigne* und *Feneulle*, in die Darstellung eines von *Winkler* beschriebenen Bitterstoff's<sup>8)</sup> und Untersuchungen über den Farbstoff der Senneblätter theilen.

Was zunächst das sogenannte Cathartin anbelangt, so geht aus den Untersuchungen von *Martius* hervor, dass dasselbe ein Gemenge der verschiedensten Körper ist, indem es neben vielen anorganischen Salzen noch schwankende Mengen von Bitterstoff und Zucker enthält.

Den Bitterstoff von *Winkler* hatte *Martius* auf folgende Weise dargestellt: 600 Grm. mit Wasser vorher ausgezogener Senneblätter wurden in einem Verdrängungsapparat mit heissem Weingeist bis zur vollständigen Erschöpfung extrahirt. Die nach dem Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeiten hinterbliebene dunkelgrüne, eigenthümlich riechende Masse wurde

---

5) *Pharmac. Centralblatt.* 1855. S. 613.

6) Wie oben bemerkt, hatten allerdings schon *Lassaigne* und *Feneulle* Weinsäure an Kalk gebunden in den Senneblättern nachgewiesen.

7) *Monographie der Senneblätter.* 1857. Leipzig bei L. Voss.

8) *Jahrbuch der Pharmacie.* 19. Bd. S. 263. 1849.

mit Wasser ausgekocht, der wässerige Auszug zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Der in Alkohol unlösliche Theil löste sich, ausser einer geringen Menge eines Apothem-ähnlichen Körpers, fast vollständig wieder in Wasser auf. Aus der wässerigen Lösung wurde der Farbstoff durch Bleizucker und Bleiessig ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat, nachdem daraus das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt war, im Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine dunkelbraune, wie Süssholzextract riechende Masse, die äusserst intensiv bitter schmeckte. *Martius* meint, das Sennabitter von *Winkler* sei noch mit Farbsäuren verbunden gewesen; derselbe haben icht den Bitterstoff mit basischem Bleiacetat, sondern die Farbsäure ausgefällt. Auch glaubt er, dass der von ihm dargestellte Bitterstoff noch nicht vollkommen rein sei, wenigstens liege die Vermuthung nahe, dass noch Gummi und Zucker-ähnliche Stoffe ihm beigemischt seien.

Um den Farbstoff der Sennesblätter darzustellen, war *Martius* nach mehreren misslungenen Versuchen bei folgender Methode stehen geblieben:

2 Kilogramm Tinnevelly-Senna wurden mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron 24 Stunden lang bei mässiger Wärme digerirt, die abgegossene bierbraune Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, der gesammelte schmutzig gelbbraune Niederschlag ausgesüsst, getrocknet und darauf mit Aether ausgezogen. Derselbe färbte sich intensiv goldgelb und liess nach oftmaligem Ausziehen des Niederschlages eine braune, bröckliche Masse zurück. Die ätherische Lösung, zur Trockne gebracht, hinterliess ein gelbes, körniges Pulver, von dem eine Probe mit Kalilösung jene oben erwähnte (für Chrysophansäure charakteristische) Farbe gab. Dasselbe wurde nun mit siedendem Weingeist behandelt, wobei ein brauner Antheil ungelöst blieb, während in der intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit weisse nadelförmige Krystalle sich ausschieden. Die von denselben abfiltrirte Flüssigkeit

wurde zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit Weingeist aufgenommen, wobei abermals eine geringe Menge eines dunklen, harzähnlichen Körpers zurückblieb. Die weingeistige Lösung hinterliess nach dem Verdunsten ein rothbraunes Pulver, welches mit Aether behandelt, nach dem Verdunsten desselben eine Masse gab, aus welcher Weingeist von 85  $\frac{0}{0}$ , eine Substanz, die *Martius* für Chrysophansäure in reinem Zustande hält, aufnahm. Dieselbe hinterblieb nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung als ein intensiv gelber, warziger Körper zurück. Die Menge desselben war aber so gering, dass sie eben hingereicht, um sich durch ihr Verhalten zu den verschiedenen Reagentien von der Identität mit der Chrysophansäure zu überzeugen. In jenem rothbraunen Pulver, aus welchem der Farbstoff durch Alkohol ausgezogen wurde, glaubt *Martius* Phaeoretin, und in dem dunkelbraunen Körper, welcher bei den verschiedenen weingeistigen Lösungen zurückgeblieben war, Aporetin gefunden zu haben.

Am Schluss seiner chemischen Versuche führt *Martius* noch eine quantitative Aschenanalyse der Tinnevelly- und eine der Alexandriner-Sennesblätter an.

Die der Tinnevelly-Senna ergab in 100	Die der Alexandriner electa, von den Stielen durch Aussuchen gereinigt :
Kali . . . . . 16,580	. . . . . 11,20
Natron . . . . . 1,077	. . . . . 8,50
Magnesia . . . . . 7,463	. . . . . 6,10
Kalk . . . . . 35,924	. . . . . 36,28
Phosphorsaures	
Eisenoxyd . . . . . 0,321	. . . . . 5,70
Kieselsäure . . . . . 2,005	. . . . . 4,06
Chlor . . . . . 0,348	. . . . . 0,70
Schwefelsäure . . . . . 2,955	. . . . . 3,52
Kohlensäure . . . . . 24,750	. . . . . 21,10
Sand u. Kohle . . . . . 6,975	. . . . . 3,69
	98,398
	100,85

Die physiologischen Versuche, die *Martius* theils mit dem weingeistigem Auszuge der Sennesblätter, theils mit dem *Feneulle'schen* Cathartin angestellt hatte, bestätigten die bereits von *Heerlein* und *Bley* erhaltenen negativen Resultate; nur in einem einzigen Fall hatten 10 Gran Cathartin, einem jungen reizbaren Mädchen eingegeben, 2 breiige Stühle zur Folge gehabt. Dagegen hatten die mit Weingeist ausgezogenen Blätter stets gewirkt unter mehr oder weniger heftigen Leibschniden.

Die Schlussfolgerung, die *Martius* aus seinen Untersuchungen zieht, ist mit den eben erwähnten Resultaten seiner physiologischen Versuche nicht in Einklang zu bringen. *Martius* ist der Ansicht, die Chrysophansäure sei höchst wahrscheinlich das wirksame Princip in den 3 Purgirpflanzen: Cassia Senna, Rheum und *Rhamnus frangula*, eine Ansicht, der wenigstens für das Rheum *Schroff* beistimmt.

Arbeiten der neuesten Zeit über Senna, die vorzugsweise als Richtschnur zu der vorliegenden Untersuchung gedient haben, sind die unter *Buchheim* erschienenen Inaugural-Dissertationen von *Tundermann*, *Sawicky*, *Schubersky*, *Baumbach* und *Fudakowsky*.

Nachdem *Tundermann*<sup>9)</sup> durch Versuche nachgewiesen hatte, dass der wirksame Bestandtheil der Sennesblätter ein in Weingeist nur schwer löslicher Körper sei, stellt er in Bezug auf den letzteren folgenden Versuch an:

Ein aus 60 Grm. Sennesblättern, welche vorher mit starkem Weingeist in einem Verdrängungscyliner extrahirt worden waren, bereitetes wässeriges Decoct wurde mit Alkohol versetzt, der dadurch reichlich entstandene Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Der vierte Theil davon =  $3\frac{1}{2}$  Grm., eingenommen, brachte 2 breiige Stühle hervor, während der Urin auf Zusatz von Alkalien röthlich gefärbt wurde. Der übrige Niederschlag wurde mit Weingeist von 70% ausgekocht; 5,46 Grm. des so ausgezogenen Niederschlages hatten mehrere breiige

---

9) Meletemata de Sennae foliis. Dissert. inaug. Dorp. 1856.

Stühle ohne Leibschnelden zur Folge; dagegen wurde der nach dem Einnehmen gelassene Harn auf Zusatz von Alkalien gar nicht gefärbt. Das Filtrat von dem durch Fällen mit Alkohol erhaltenen Niederschlage wurde auf ein geringes Volumen eingeeengt und nun mit der 2—3 fachen Menge starken Alkohols versetzt; es wurde eine braune, klebrige Substanz gefällt, welche nach dem Trocknen eine zimmtfarbige, leicht zerreibliche, nicht hygroskopische Masse darstellte. 2 Grm. davon bewirkten ohne vorhergegangene Leibschnelden 2 flüssige Stühle, während der Urin gelb gefärbt war und auf Zusatz von Alkalien eine intensiv rothe Färbung annahm. Essigsaures Bleioxyd gab in einer wässerigen Lösung dieser Substanz einen reichlichen bräunlichen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit farblos war.

*Sawicky*<sup>10)</sup>, welcher die von *Tundermann* erhaltenen Resultate bestätigt findet, stellt noch folgende Versuche an:

Ein aus 15 Grm. Sennesblättern bereitetes wässeriges Decoct wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und darauf im Wasserbade bis zur Hälfte eingedampft. Die vom entstandenen Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde mit Kalk neutralisirt, darauf filtrirt, und das Filtrat eingenommen: es erfolgten 2 flüssige Stühle, welche mit heftigen Leibschnelden verbunden waren; der Urin zeigte auf Zusatz von Kali die bekannte Reaction. — 30 Grm. Sennesblätter wurden zweimal mit Wasser ausgekocht, das Decoct mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der erhaltene Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Consistenz eines Extractes eingedampft und nun mit Alkohol behandelt. Derselbe löste nur einen Theil auf (*a*), während ein größerer Theil, eine pektinartige Materie vorstellend und keine Wirkung

---

10) *Quaedam de efficaci foliorum Sennae et radiceis Rhei substantia disquisitiones.* Dissert. inaug. Dorp. 1857.



auf den Darmkanal ausübend, unlöslich zurückblieb. Von dem in Alkohol löslichen Theil (*a*) wurde, nachdem derselbe vorher im Wasserbade zur Trockne gebracht worden war, eine 60 Grm. Senna entsprechende Quantität eingenommen: es erfolgten 2 flüssige Stühle, während der Urin auf Zusatz von Alkalien roth gefärbt wurde. Der noch übrige Theil (*a*) wurde zur Entfernung der beigemengten Weinsäure mit Ammoniak neutralisirt, darauf mit einer Lösung von Chlorcalcium so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand; das Filtrat hiervon wurde, nachdem der überschüssige Kalk durch kohlen-saures Natron entfernt worden war, eingenommen: es war gar keine Wirkung auf den Darmkanal erfolgt. Von der Vermuthung ausgehend, dass die wirksame Substanz im reinen Zustande zu schnell resorbirt würde, um wirken zu können, versuchte *Sawicky* die Magnesia-Verbindung derselben darzustellen, da nach den Untersuchungen von *Magawly*<sup>11)</sup> die Magnesiumsalze in sehr geringer Menge im Darmkanal resorbirt werden. Es wurde zu diesem Zweck eine grössere Portion des in Alkohol löslichen Theiles (*a*) mit gebrannter Magnesia bei gelinder Wärme digerirt, nach der Digestion filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand so lange mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe nicht mehr gefärbt wurde, darauf zwischen Fliesspapier getrocknet. 2,5 Grm. davon (91 Grm. Senna entsprechend), eingenommen, bewirkten einen reichlichen halbflüssigen Stuhl, welcher mit Leibschnneiden verbunden war. Der Urin wurde auf Zusatz von Alkalien, wenn auch schwach, geröthet. Ferner führt *Sawicky* an, dass er beim Einnehmen von Sennapräparaten häufig Gelbfärbung des Urins bemerkt, wo keine Wirkung auf den Darmkanal gewesen, dass also, schon aus diesem Umstande zu schliessen, die wirksame Substanz keine Chrysothansäure sein könne.

---

11) De ratione, qua nonnulli sales organici et anorganici in tractu intestinali mutantur. Dissert. inaug. Dorp. 1856.

Uebrigens muss hier erwähnt werden, dass *Sawicky*, welcher die Methode von *Rochleder* zur Nachweisung und Darstellung der Chrysophansäure aus den Sennesblättern eingeschlagen hatte, keine solche finden konnte. *Sawicky* meint, die wirksame Substanz sei eine eigenthümliche, im freien Zustande in Alkohol lösliche Säure, welche in den Sennesblättern theils an Magnesia, theils an Kalk gebunden vorkomme.

*Schubersky*<sup>12)</sup>, welcher sonst zu keinen weiteren Resultaten kommt, macht die Beobachtung, dass ein wässriger Auszug der Sennesblätter beim Kochen mit Kalk seine Wirksamkeit vollständig einbüsst, und dass auf Zusatz von Säuren zu einer solchen Abkochung mit Kalk sich Schwefelwasserstoff entwickelt.

*Baumbach*<sup>13)</sup>, der die Beobachtungen von *Sawicky* und *Schubersky* bestätigt findet, sucht die wirksame Substanz, welche er *Acidum cathartanicum* nennt, auf folgende Weise zu gewinnen: Eine Partie Sennesblätter wird mit Oxalsäure haltigem Alkohol wiederholt ausgezogen, der Auszug zur Entfernung der überschüssigen Oxalsäure mit Kalk versetzt und darauf eingedampft. Es hinterbleibt eine grünliche Extractmasse, die noch etwas Kalk gelöst enthält. Um diesen zu entfernen, wird die Masse in wenig destillirten Wassers gelöst, die Lösung mit einer eben hinreichenden Menge von Oxalsäure versetzt, wiederum filtrirt, und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Es blieb eine glänzende Materie von bräunlicher Farbe zurück, welche er nun *Cathartinsäure* nennt.

Dieselbe hatte einen sauren Geschmack, löste sich schwer in Weingeist, noch schwerer in Aether, dagegen leicht in Wasser. Sie bildet keine krystallinische Verbindungen, und es ist ihm

---

12) *Quaedam de cortice Rhamni Frangulae disquisitiones nec non de Sennae foliis. Dissert. inaug. Dorp. 1857.*

13) *Quaedam de efficaci foliorum Sennae substantia disquisitiones Dissert. inaug. Dorp. 1858.*

nicht gelungen, diese Substanz in ganz reinem Zustande darzustellen. Beim Verbrennen hinterlässt sie etwas Asche, die kalihaltig ist. Durch Magnesia wird sie etwas dunkler gefärbt; beim Kochen mit Baryt entsteht ein Sediment. Wird eine wässerige Lösung dieser Cathartinsäure mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischt, so entsteht ein schwarzflockiger Niederschlag, dessen Menge sich bedeutend vermehrt, wenn die Lösung an einen erwärmten Ort hingestellt wird. 10 Gran dieses mit destillirtem Wasser ausgesüßten und darauf getrockneten Niederschlages brachten gar keine Wirkung auf den Darmkanal hervor; ein anderes Mal aber hatten 15 Gran, eingenommen, 3 Stühle mit Kolikschmerzen zur Folge.

Salzsäure bringt in einer Lösung der Cathartinsäure einen ähnlichen Niederschlag wie Schwefelsäure hervor; Salpetersäure lässt rothe Flocken fallen, während sich zugleich salpetrige Säure entwickelt. Organische Säuren fällen nach ihm die Cathartinsäure nicht. In Kali löst sie sich mit einer braunen Farbe auf, welche nach einiger Zeit rothschwarz wird; Salzsäure färbt eine solche Lösung heller, und nach mässigem Erwärmen entsteht eine Trübung. Eisenchlorid, desgleichen Gerbsäure färben eine Lösung der Cathartinsäure braunschwarz, ohne eine Fällung hervorzubringen. Essigsäures Bleioxyd bringt einen gelbgrünen Niederschlag hervor, welcher sich in Essigsäure löst. Aether nahm aus der Cathartinsäure noch Fett und Chlorophyll auf, während durch die *Trommer'sche* Probe noch Zucker nachgewiesen werden konnte.

*Fudakowsky* <sup>14)</sup> experimentirte hauptsächlich mit dem alkoholischen Extract der Sennesblätter. Der Gang seiner Untersuchung ist in der Kürze folgender:

Eine Partie Tinnevelly-Senna wurde mit kaltem Alkohol von 95  $\frac{0}{0}$  wiederholt extrahirt, aus den vereinigten Auszügen

---

14) *Disquisitiones pharmacologicae de Senna. Dissert. inaug. Dorp. 1859.*

der Weingeist abdestillirt, und die rückständige wässerige Flüssigkeit zur Extractdicke eingedampft. Das erhaltene Extract wurde mit Aether behandelt, welcher eine salbenartige Materie auflöste, die keine Wirkung auf den Darmkanal besass, sich in Benzol zum grössten Theil löste und durch Alkalien roth gefärbt wurde. Der in Aether unlösliche Theil des Extractes, die grössere Menge desselben ausmachend, war von brauner Farbe, löste sich in Weingeist zum grössten Theil, in Wasser dagegen vollständig auf. 2 Drachmen davon, eingenommen, bewirkten im Verlauf von 19 Stunden zwei weiche Stühle, während der nach dem Einnehmen gelassene Harn durch Kali die bekannte Färbung annahm. Dieses mit Aether behandelte Extract wurde nun weiter wie folgt behandelt: Eine wässerige Lösung desselben wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure an einem erwärmten Ort einige Zeit stehen gelassen, der dadurch entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgesüsst und darauf getrocknet. Der trockne Niederschlag wurde nun mit Aether extrahirt; derselbe nahm eine gelbröthliche Farbe an und hinterliess nach dem Verdunsten einen harzähnlichen Stoff, welcher an Benzol eine gelbe, nicht krystallinische Materie, die *Fudakowsky* Chrysoretin nennt, abgab. Dieselbe wird durch Alkalien schön roth gefärbt; beim Erhitzen wird sie dunkler, schmilzt und sublimirt dann, aber schwieriger als die Chrysophansäure. Vollkommen rein konnte sie nicht erhalten werden; sie war noch mit etwas Fett und einer grünen Materie verunreinigt. 15 Gran davon, eingenommen, bewirkten 2 flüssige Stühle; der Urin wurde durch Kali roth gefärbt. — Das Kalksalz der sogenannten Cathartinsäure will *Fudakowsky* auf nachstehende Weise erhalten haben. Gepulverte Sennesblätter wurden in einem Verdrängungscylinder mit Weingeist von 75 %, dem 5 % officineller Salzsäure zugesetzt waren, ausgezogen, und der erhaltene Auszug zur Extractdicke eingedampft. Das Extract wurde bis zur alkalischen Reaction mit einer weingeistigen Lösung

von Ammoniak versetzt, worauf sich das angedeutete Kalksalz als ein brauner Körper ausschied, welcher an der Luft bald dunkler wurde und nach dem Trocknen im Vacuum ein braunes Pulver lieferte. 15 Gran davon brachten gewöhnlich 3—4 flüssige Stühle hervor; der nach dem Einnehmen gelassene Harn erlitt durch Kali keine Veränderung. In Wasser war die Substanz leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Beim Verbrennen hinterliess sie eine Asche, welche aus sehr viel kohlensaurem und etwas phosphorsaurem Kalk bestand.

Ich kann endlich diese Uebersicht nicht schliessen, ohne des Bitterstoffs zu erwähnen, den *Ludwig*<sup>15)</sup> unlängst aus den Sennesblättern auf nachstehende Weise erhalten hatte:

Aus dem weingeistigen Auszuge von 2 Pfd. Sennesblättern wurde der Weingeist durch Destillation entfernt, die rückständige wässrige Flüssigkeit mit gekörnter Knochenkohle versetzt und im Dampfbade unter öfterem Umrühren zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde einigemal mit kaltem Regenwasser ausgezogen, der erhaltene Auszug mit frischer gekörnter Knochenkohle vermischt, abermals im Wasserbade zur Trockne gebracht, und das kalt gewordene Gemenge mit kaltem Regenwasser ausgewaschen. Die beiden Portionen Knochenkohle wurden mit höchst rectificirtem Weingeist ausgekocht, aus dem erhaltenen Auszuge der Weingeist abdestillirt, die rückständige schleimige Flüssigkeit mit fein präparirtem Bleioxyd vermischt, sodann im Dampfbade unter öfterem Umrühren zur Trockne gebracht. Die Bleioxydverbindung, welche ein pflasterartiges Ansehen hatte, wurde, um die etwa vorhandenen Bitterstoffe von den an Bleioxyd gebundenen organischen Säuren zu trennen, in einer verschlossenen Flasche mit höchst rectificirtem Weingeist unter häufigem Umschütteln einige Zeit digerirt, der weingeistige Auszug abfiltrirt und, zur Entfernung

---

15) Archiv der Pharmacie. Zweite Reihe. Bd. CXIX. Heft 1 und 2. 1864.

von etwas gelöstem Bleioxyd, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hatte beim Stehen in einem verschlossenen Glase bis zum andern Morgen eine ziemliche Anzahl nadelförmiger Krystalle fallen lassen, welche für saures phosphorsaures Kali gehalten wurden. Dieselben wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, und diese verdunstet. Es blieb eine gelbbraune Extractmasse nach von anfangs süßlichem, dann aromatisch bitteren und kratzenden Geschmack. Eine Probe davon wurde in Wasser gelöst und damit folgende Versuche angestellt:

1) Mit wässriger Gerbsäurelösung vermischt, entstand ein voluminöser flockiger Niederschlag.

2) Quecksilberchlorid gab keine Fällung.

3) Platinchlorid eben so wenig.

4) Mit Natronlauge gemischt, röthete sich die Lösung des Bitterstoffs.

5) Eine Probe der Lösung wurde mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung und überschüssiger Natronlauge gemischt und zum Sieden erhitzt; es trat dabei keine Reduction des Kupferoxydes zu Kupferoxydul ein, woraus folgt, dass noch kein freier Zucker zugegen war. Der Rest der wässrigen Lösung wurde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, und die Mischung einige Minuten gekocht. Es schieden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ölige Tropfen ab unter Verbreitung eines stark aromatischen Geruchs, während in der vom abgeschiedenen Oel abfiltrirten Lösung Zucker nachzuweisen war. Um nun diesen zu den Elaeoglycosiden gehörigen Bitterstoff in reinerer Form zu erhalten, wurde die Hauptmenge desselben zunächst in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit Gerbsäure gefällt; der darauf entstandene Niederschlag war von verschiedener Beschaffenheit: ein Theil desselben war nämlich flockig und setzte sich rasch zu Boden, während der Rest auch nach längerer Ruhe in der Flüssigkeit vertheilt blieb und ihr ein milchiges Ansehen ertheilte, in Folge dessen er auch

nicht abfiltrirt werden konnte. Es wurde deshalb die über dem Niederschlage stehende milchige Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag einigemal mit Wasser abgewaschen, derselbe mit Wasser und Bleioxyd gemengt, darauf im Wasserbade eingetrocknet, mit Weingeist der Bitterstoff aus der trocknen Masse extrahirt, aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff das mitgelöste Blei gefällt, und die Lösung wieder abgedunstet. Ein Gleiches wurde mit der milchigen Flüssigkeit vorgenommen.

Es waren amorphe Rückstände erhalten worden, die nicht krystallisiren wollten. Der aus dem Gerbsäureniederschlage geschiedene Bitterstoff liess sich nicht vollkommen austrocknen; er wurde deshalb in einem wohl verschlossenen Glase mit Aether behandelt, worin er sich theilweise löste und den Aether gelb färbte. Der in Aether unlösliche Theil wurde mit Weingeist aufgenommen und in einer Porcellanschale im Wasserbade der Weingeist davon hinweggedunstet.

Jetzt blieb der Bitterstoff vollständig trocken zurück. — *Ludwig* nennt diesen am 23. Juli 1863 von ihm rein erhaltenen Bitterstoff der Sennesblätter Sennepikrin. Derselbe stellt einen dem Jalapenharz gleichenden, luftbeständigen Körper von bräunlich-gelber, zerrieben gelblicher Farbe dar, leicht löslich in Weingeist, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, von süsslich bitterem und erwärmenden Geschmack. Gerbsäure fällt die wässerige Lösung des Sennepikrins in gelblichweissen Flocken. Alkalien färben die Lösung röthlich, Eisenchlorid färbt sie grün. Mit verdünnten Säuren gekocht, spaltet sich das Sennepikrin in Zucker und ein stark aromatisch riechendes ätherisch-öliges Produkt. Der neben dem Sennepikrin vorhandene, in Aether lösliche Körper blieb nach dem Verdunsten des Aethers als eine braun gefärbte, nicht austrocknende terpenthinartige Masse zurück, deren weingeistige Lösung einen bitteren und zugleich kratzenden Geschmack besass. Beim Kochen der mit etwas Wasser vermischten spirituösen Lösung dieses Sennacrols, wie *Ludwig* es nennt, mit ver-

dünnter Schwefelsäure trat derselbe aromatische Geruch ein, wie bei der Spaltung des Sennepikrins durch heisse verdünnte Schwefelsäure; als hierauf die Flüssigkeit mit Kupfervitriol und Kalilauge gekocht wurde, fand eine Reduction des Kupferoxydes zu Kupferoxydul statt. Dieser bis auf Weiteres als Sennacrol vom Sennepikrin zu unterscheidende Körper hat mithin eine dem letzteren analoge Zusammensetzung und wird wohl durch einen Mehrgehalt an den ätherisch-ölichen Bestandtheilen und einen Mindergehalt an Zucker von dem Sennepikrin sich unterscheiden. Diesem Weichharze ganz gleich verhielt sich der Stoff, welcher aus der milchigen Gerbsäurefällung durch Bleioxyd und Weingeist abgeschieden worden war.

---

Nachdem ich so der wichtigeren Arbeiten meiner Vorgänger Erwähnung gethan habe, sei es mir gestattet, zu meinen eigenen Untersuchungen überzugehen.

---



## Vorversuche.

---

Unter dieser Rubrik will ich nachstehende, theilweise schon von meinen Vorgängern angestellte Versuche anführen, die gleichsam als Vorversuche zu den im Haupt-Abschnitt der vorliegenden Arbeit beschriebenen von mir wiederholt worden sind.

1. Eine Unze gepulverter Sennesblätter, von denen eine Drachme, in Substanz eingenommen, im Verlauf von 7 Stunden 2 flüssige Stühle mit heftigen Leibschnitten zur Folge hatte, wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und darauf 48 Stunden der Dialyse unterworfen. Der vierte Theil der äusseren Flüssigkeit, welche eine etwas schleimige Beschaffenheit hatte und gelb gefärbt war, eingenommen, brachte gar keine purgirende Wirkung hervor. Ein anderer Theil derselben wurde eingedampft, und der Rückstand geglüht; es war eine alkalisch reagirende Asche zurückgeblieben, in welcher Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Kali, Kohlensäure und Spuren von Schwefelsäure und Chlor nachzuweisen waren. Die Masse im Dialysator war in ihrer Wirkung unverändert geblieben: der vierte Theil des daraus bereiteten Decoctes hatte, eingenommen, 3 flüssige Stühle mit starken Bauchgrimmen zur Folge. Wenn demnach die wirksame Materie in der Senna ausser allem Zweifel als sehr leicht löslich in Wasser bezeichnet werden kann, so geht hieraus doch eben so bestimmt hervor, dass sie colloidalen Natur ist.

2. Ein aus 3 Unzen Sennesblättern bereitetes wässriges Extract wurde, unter Anwendung von Wärme, mit Weingeist

von 92° Tr., welchem 20% conc. Essigsäure zugesetzt waren, wiederholt extrahirt, der Auszug bis zur Extractdicke eingedampft und davon der 12. Theil, entsprechend 2 Drachmen Senna, eingenommen: es war keine Wirkung auf den Darmkanal erfolgt. Von dem nach der Behandlung mit saurem Weingeist hinterbliebenen Rückstande brachte dagegen ein 2 Drachmen Sennesblättern entsprechender Theil nach 9 Stunden einen halbfüssigen Stuhl hervor. Bei einer Wiederholung dieses Versuches 2 war dasselbe Resultat erhalten worden. — Dieser Versuch widerspricht den Beobachtungen, aus welchen eine Löslichkeit der vermeintlichen „Cathartinsäure“ *Baumbach's* in Weingeist gefolgert worden, wenigstens insofern, als eine solche Löslichkeit bei Gegenwart von Essigsäure bestritten werden könnte. (Vergl. übrigens weiter unten.)

3. Ein aus einer halben Unze Sennesblättern bereitetes wässeriges Decoct wurde in 2 Hälften getheilt, die eine Hälfte mit einem Ueberschuss von Kalkwasser, die andere mit 10 C. C. Zehent-Natronlauge versetzt und darauf 4 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. In der mit Kalkwasser versetzten Portion hatte sich ein flockiger, schmutzig roth-brauner Niederschlag gebildet, während die mit Natronlauge versetzte vollkommen klar geblieben war. Die beiden Hälften des so behandelten Decoctes wurden nun eingenommen, nachdem die alkalische Reaction derselben vorher durch Essigsäure neutralisirt worden war. Die mit Kalkwasser digerirte Hälfte bewirkte einen halbfüssigen Stuhl, dem geringe Leibschnneiden vorangegangen waren, während die mit Natronlauge digerirte, von Herrn Professor *Buchheim* eingenommen, gar keine purgierende Wirkung hervorbrachte. — Es zeigen sich auch hier wieder die Beobachtungen bestätigt, nach denen Basen beim Kochen in wässriger Lösung um so schneller die wirksame Substanz zerlegen, je stärker sie sind.

4. 1½ Pfd. Sennesblätter wurden zweimal mit destillirtem Wasser ausgekocht, der Auszug zur dünnen Syrupconsistenz ein-

gedampft und nun mit einem gleichen Volumen Alcohol versetzt; der ausgeschiedene Schleim nebst Salzen wurden abfiltrirt, und, nachdem man sich davon überzeugt, dass in diesem Praecipitat keine wirksame Substanz vorhanden sei, das auf ein geringes Volumen eingedampfte Filtrat so lange mit Alcohol von 95° Tr. versetzt, als noch ein Niederschlag (*a*) sich ausschied. Letzterer wurde in dunkelbraunen, langen Flocken gefällt und legte sich fest an den Boden des Gefässes <sup>16)</sup>. 0,5 Grm. des noch feuchten Niederschlages, eingenommen, hatten 2 reichliche flüssige Stuhlentleerungen zur Folge, während 0,7 Grm. desselben aber vorher auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachten Niederschlages, von derselben Person einige Tage darauf eingenommen, nur einen geringen flüssigen Stuhl hervorbrachte. — Der noch übrige Theil des feuchten Niederschlages *a* wurde in destillirtem Wasser gelöst, und die Lösung zuerst mit neutralem, darauf basischem Bleiacetat ausgefällt. Das erstere Fällungsmittel gab einen schmutzig graugrünen Niederschlag (*b*), während das letztere einen citrongelben (*c*) gab. Aus dem Filtrat vom letzteren wurde auf Zusatz von Ammoniak noch ein gelbweisser Niederschlag (*d*) erzielt. Jeder der 3 Niederschläge wurde mit destillirtem Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, und dieser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten wurden zur Extractconsistenz eingedampft. Aus dem Niederschlage *b* war eine braune, stark sauer reagierende Masse erhalten worden, welche sich in Wasser zum grössten Theil löste, auf den Darmkanal keine Wirkung hatte — höchstens etwas Poltern im Magen verursachte. Die Nie-

---

16) Das Filtrat von diesem Niederschlage hatte nur noch äusserst geringe Wirksamkeit, so dass angenommen werden konnte, dass in ihm nur noch sehr kleine Mengen wirksamen Princips vorhanden waren. Bei längerem Aufbewahren in der Kälte schied es noch eine kleine Menge weisser warziger Krystallaggregate aus. Letztere übten, in Dosen von 0,5 Grm. eingenommen, keine abführende Wirkung aus. Sie enthielten von anorganischen Stoffen vorzugsweise Magnesia und Phosphorsäure.

derschläge *c* und *d* hatten braune, hygroskopische, in Alcohol schwer lösliche Massen geliefert, welche sehr viel mineralische Bestandtheile, namentlich Phosphate enthielten. 0,6 Grm. der aus dem Niederschlage *c* erhaltenen Masse bewirkten einen halbflüssigen Stuhl, während dieselbe Dosis von der aus dem Niederschlage *d* erzielten Masse 2 flüssige Stühle zur Folge hatte.

Um die mineralischen Bestandtheile aus der letzteren Masse zu entfernen, wurde dieselbe in heissem Weingeist von 70° Tr. gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, die gebildeten schwefelsauren Salze abfiltrirt und aus dem Filtrat die freige wordene Phosphorsäure und überschüssige Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat entfernt. Nachdem noch das aufgelöst gebliebene Bleioxyd aus der weingeistigen Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt worden war, wurde dieselbe zuerst im Wasserbade, darauf im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es war eine röthlich-gelbe, rein sauer schmeckende Masse hinterblieben, die noch nicht vollkommen frei von mineralischen Bestandtheilen, namentlich Phosphaten war. 0,9 Grm. dieser Masse, von einem jungen, kräftigen Mann eingenommen, brachten 3 flüssige Stühle, die mit heftigen Leibschnitten verbunden waren, hervor.

Beachtenswerth ist es, dass dieselbe Substanz, aus einer grösseren Quantität Sennesblättern, und zwar einmal aus 3 und ein anderes Mal aus 4 Pfd. dargestellt, gar keine Wirkung auf den Darmkanal hervorbrachte, selbst wenn die oben angegebene Dosis von 0,9 Grm. verdoppelt wurde. — Diese Einbusse an purgirender Wirkung erstreckte sich auch auf das der letzteren Substanz in der Darstellung vorangegangene Präparat *a*, welches, wie oben angegeben, durch fractionirte Fällung mit Alcohol aus dem concentrirten wässerigen Sennauszuge erhalten wurde. — Es muss hier durch das Eindampfen, bei dem die Einwirkung der atmosphärischen Luft nicht vermieden war, und welches bei der grösseren Menge des wässerigen Auszu-

ges längere Zeit in Anspruch nahm, die wirksame Substanz eine Zersetzung erlitten haben.

Wie schon aus den Arbeiten meiner Vorgänger wahrscheinlich werden musste, so geht also auch aus diesen Versuchen zur Genüge hervor, dass das wirksame Princip der Sennesblätter eine im höchsten Grade leicht zersetzbare Substanz sei, welche nicht einmal ein längeres Eindampfen an der atmosphärischen Luft verträgt. — Wenn nun die nachfolgenden Versuche mit etwas mehr Erfolg gekrönt sind, so habe ich das ausschliesslich dem Umstande zu verdanken, dass ich in der Folge in den Stand gesetzt war, die wässerigen Auszüge der Sennesblätter in einem, für das hiesige pharmaceutische Institut angekauften, Vacuumapparat zu verdampfen.

---

## Versuche zur Reindarstellung der wirksamen Substanz.

---

5 Pfd. Tinnevelly-Sennesblätter, welche vorher durch Sieben von den sandigen Theilen befreit worden waren, wurden mit heissem Wasser übergossen und eine Nacht stehen gelassen; es wurde nach dem Auspressen eine Flüssigkeit erhalten, welche eine gesättigt braune Farbe hatte und schwach sauer reagirte. Dieselbe wurde nun im *Lenz'schen* Vacuumapparat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Das erhaltene Extract, dessen Menge  $3\frac{1}{2}$  Pfd. betrug, hatte eine braungelbe Farbe — in dünnen Schichten war dieselbe gelbbraun bis ins Olivengrüne spielend — einen angenehmen aromatischen Geruch, einen bitteren Geschmack, gab mit Wasser eine trübe Lösung, welche schwach sauer reagirte.

Dieses Extract wurde nun in einer Flasche mit einem

gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, darauf tüchtig umgeschüttelt, und das Gemenge einige Stunden in der verkorkten Flasche stehen gelassen. Es hatte sich ein reichlicher Niederschlag ausgeschieden, welcher zum grössten Theil aus Schleim und Salzen bestand. Derselbe wurde, nachdem die überstehende Flüssigkeit klar abgegossen war, noch mit Weingeist von 65° Tr. vermischt, darauf die weingeistige Flüssigkeit, nachdem dieselbe klar abgestanden war, wiederum decantirt. Die vereinigten Flüssigkeiten, welche den grössten Theil des Wirksamen enthalten mussten, wurden filtrirt; das Filtrat wurde nun so lange mit absolutem Alkohol versetzt, als noch ein Niederschlag sich abschied. Derselbe wurde in langen gelbbraunen Flocken gefällt, welche sich auch unter der Flüssigkeit bald schwarz färbten und dann eine am Boden des Gefässes haftende, klebrige Masse bildeten. Dieselbe wurde bis zur vollkommenen Geschmacklosigkeit mit Alkohol von 90° Tr. ausgesüsst und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie stellte jetzt eine dunkelbraune, stellenweise auch gelbbraune, ziemlich poröse Masse dar, welche fast geschmacklos war und, zerrieben, ein braungelbes Pulver gab. 0,5—0,6 Grm. dieser Substanz brachten gewöhnlich im Verlauf von 6—9 Stunden nach dem Einnehmen 2 flüssige Stühle, die stets mit geringen Leibschnitten verbunden waren, hervor<sup>17)</sup>.

Beim Verbrennen hinterliess diese „wirksame Substanz“ eine Asche, welche stark alkalisch reagirte und aus Kohlensäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Magnesia und Alkalien bestand.

Es wurden nun mit dieser Substanz folgende dialytische Versuche angestellt:

1. 2,4 Grm. derselben wurden in Wasser gelöst, und die

---

17) Der in den nächsten Stunden nach dem Einnehmen gelassene Harn war nicht auffallend tingirt. Eine der Chrysophansäure analoge Substanz war weder in dem frischen noch in dem durch Eindampfen concentrirten Harn nachweisbar.

Lösung 48 Stunden der Dialyse unterworfen; während dieser Zeit war das Wasser in dem äusseren Gefäss zweimal erneuert worden. Der vierte Theil der inneren Flüssigkeit, entsprechend 0,6 Grm. der trocknen Substanz, eingenommen hatte 2 reichliche flüssige Stuhlentleerungen, welche mit Leibschnitten verbunden waren, zur Folge. Der übrige Theil der inneren Flüssigkeit wurde eingedampft, darauf geglüht; die erhaltene Asche enthielt nur Kalk, Magnesia und Phosphorsäure.

Die äussere Flüssigkeit, von welcher die Hälfte eingenommen wurde, zeigte sich auch hier (vergl. Vorversuch 1) vollkommen wirkungslos. Es waren in ihr nachzuweisen Alkalien, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

2. Eine wässrige Lösung von 2,4 Grm. wurde mit Salzsäure zuerst angesäuert und darauf 60 Stunden der Dialyse unterworfen; das Wasser in dem äusseren Gefäss war in dieser Zeit dreimal erneuert worden. Die Resultate, die hier erhalten wurden, waren dieselben wie im Versuch 1: d. h. nur die innere Flüssigkeit erwies sich wirksam, und war in einer eingedampften und darauf eingeäscherten Portion derselben ausser Kalk und Magnesia stets noch Phosphorsäure, aber keine Schwefelsäure nachzuweisen.

Es geht also aus diesen beiden Versuchen hervor, dass die wirksame Substanz gar kein oder nur ein sehr geringes Diffusionsvermögen besitzt, und dass die dieselbe verunreinigenden mineralischen Bestandtheile sich auf dialytischem Wege bis auf die Phosphate allerdings vollkommen entfernen lassen. (Weitere Versuche ergaben, dass die vorhandene Kalk- und Bittererde theilweise Bestandtheile der wirksamen Substanz ausmachen.)

Um nun den noch übrigen Theil der aus 5 Pfd. Sennesblättern dargestellten wirksamen Substanz, deren Gewicht 77,7 Grm. betrug, in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wurde dieselbe wie folgt behandelt:

Sie wurde in einer eben hinreichenden Menge destillirten Wassers gelöst, und die Lösung, welche vorher filtrirt war, 60 Stunden in der Diffusion erhalten. Die Flüssigkeit aus dem Dialysator wurde nun so lange mit absolutem Alkohol versetzt, als sich noch ein kleinflockiger, schmutzig rothbrauner Niederschlag (*a*) ausschied. Derselbe wurde von der überstehenden Flüssigkeit abgetrennt, und dieser weiter Alkohol zugesetzt; es wurde jetzt ein gelbbrauner Niederschlag (*b*) in langen Flocken gefällt. Da beide Niederschläge sich selbst unter der Flüssigkeit schnell schwärzten, so wurden sie, nachdem jeder für sich vorher mit Alkohol von 90° Tr. ausgesüsst worden war, im Vacuum getrocknet. Der Niederschlag *a* war in kleinen, harten Stücken nachgeblieben, welche äusserlich schwarz gefärbt waren, während sie im Innern mehr eine gräulichgelbe Farbe hatten. Der Niederschlag *b* stellte nach dem Trocknen im Vacuum eine poröse, schwammige Masse dar, etwa von der Farbe des zweifach Schwefelzinns (*aurum musivum*). Beide Niederschläge hatten einen eigenthümlichen ranciden Geschmack, welcher namentlich beim letzteren hervortrat. 0,55 Grm. des Niederschlages *a* bewirkten gewöhnlich nach 12—14 Stunden zwei flüssige mit Leibscheiden verbundene Stühle, während von der Substanz *b* nur 0,2 Grm. nöthig waren, um dieselbe Wirkung hervorzubringen. Die letztere Substanz, die als annähernd rein betrachtet werden kann, hinterliess, bei 110° vorher getrocknet, beim Verbrennen 14,5038 % Asche, welche aus 37,902 % Kalk, 23,236 % Magnesia und 7,203 % Phosphorsäure bestand.

Die wässerigen Lösungen der beiden Substanzen *a* und *b* liessen auf Zusatz von Salzsäure bräunlich flockige Niederschläge (*a*) fallen, welche, wenn sie im feuchten Zustande mit concentrirter Salzsäure gekocht wurden, in eine mehr gelb gefärbte, gleichfalls flockige Substanz (*β*) und Zucker zerfielen. Wurde der auf Zusatz von Salzsäure in einer wässerigen Lösung der Substanz *a* oder *b* entstandene Niederschlag abfiltrirt, und



das Filtrat mit concentrirter Salzsäure gekocht, so wurde ebenfalls jenes gelbe Spaltungsprodukt  $\beta$  als Niederschlag erhalten, während zugleich Zucker in der Flüssigkeit nachzuweisen war.

Sowohl die mit kalter Salzsäure gefällte Substanz  $\alpha$ , als das aus dieser oder dem Filtrat durch Kochen mit conc. Salzsäure erhaltene Spaltungsprodukt  $\beta$  hatten einen sauren Geschmack. Beide waren stickstoff- und schwefelhaltig.

Es wurden, behufs weiterer Untersuchung der Substanzen  $\alpha$  und  $\beta$ , noch folgende Proben angestellt:

1. Eine wässrige Lösung von 1 Grm. der Substanz  $b$  wurde mit Salzsäure in der Kälte ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgesüsst und darauf noch feucht von einem jungen, kräftigen Menschen eingenommen: im Verlauf von 7 Stunden waren 4 flüssige Stühle erfolgt, von denen die 3 ersten mit ausserordentlich heftigen Leibschnitten verbunden waren; der in 12 Stunden gesammelte Harn schien keine Veränderung in der Farbe erfahren zu haben und wurde auf Zusatz von Alkalien nicht geröthet, auch wenn er vorher concentrirt worden. <sup>18)</sup>

Das Filtrat vom eben erwähnten Niederschlage theilte man in 2 Hälften; die eine Hälfte wurde, um die überschüssige Salzsäure zu neutralisiren, mit kohlensaurem Natron versetzt und darauf eingenommen: es waren 3 halbflüssige Stühle erfolgt; der Ausleerung ging auch hier heftiges Leibschnitten voraus. Die andere Hälfte des Filtrates wurde etwa 5—6 Minuten lang mit  $\frac{1}{3}$  Vol. Salzsäure von 1,16 sp. Gew. gekocht, darauf der Ueberschuss der Salzsäure durch Diffusion entfernt, und nun die Flüssigkeit mit dem beim Kochen erhaltenen Niederschlage  $\beta$  eingenommen: es war, ausser einigen Blähungen, keine Wirkung auf den Darmkanal erfolgt. (Vergl. übrigens weiter unten.)

---

18) Ein ähnliches Resultat wurde stets erhalten, wo man in der Folge den Harn, nach dem Einnehmen der wirksamen Substanz oder ihrer Zersetzungsproducte, mit Alkalien prüfte.

2. Aus 0,6 Grm. der Substanz *a* wurde der Niederschlag, wie oben, durch kalte Salzsäure abgeschieden und darauf noch feucht eingenommen: es war keine Wirkung erfolgt. Das Filtrat dagegen, eingenommen, hatte nach 12 Stunden eine flüssige Stuhlentleerung zur Folge.

3. 1,2 Grm. der Substanz *a* wurde in  $1\frac{1}{2}$  Unzen Wasser gelöst, die Lösung mit 15 Tropfen Salzsäure von 1,16 sp. Gew. versetzt, der entstandene Niederschlag *a* abfiltrirt, mit Wasser ausgesüsst, im Vacuum getrocknet und darauf eingenommen: nach 16 Stunden war ein flüssiger Stuhl erfolgt. Das vom eben erwähnten Niederschlage erhaltene Filtrat, dessen Menge  $2\frac{1}{2}$  Unzen betrug, wurde in einer Kochflasche 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf in eine Porcellanschale gegossen und darin zur Trockne eingedampft; es war eine schwarze, pulverige Masse nachgeblieben, welche, eingenommen, nach 19 Stunden einen reichlichen flüssigen Stuhl hervorbrachte.

Die wirksame Substanz scheint also eine glukosidische Säure zu enthalten, die in ihm an Kalk und Magnesia gebunden vorkommt, aus diesen Verbindungen durch Salzsäure abgeschieden werden kann, dabei aber theilweise gelöst bleibt, und die beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, in Folge ihrer glukosidischen Natur, eine Spaltung in eine gelbgefärbte harzartige Materie und Zucker erfährt. Wie aus dem Versuche 3 hervorgeht, scheint indessen die Säure ein längeres Eindampfen mit verdünnter Salzsäure, ohne in ihrer specifischen Wirkung wesentlich beeinträchtigt zu werden, ertragen zu können.

Um nun eine grössere Menge der wirksamen Säure zu erhalten, wurden weitere 6 Pfd. Sennesblätter, und zwar diesmal Alexandriner-Sorte, in Angriff genommen und daraus das wässrige Extract von oben angegebener Consistenz im genannten Vacuumapparat bereitet. Dasselbe wurde, wie oben, mit einem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, das Ge-

menge tüchtig durchgeschüttelt, und, nachdem sich der Niederschlag, bestehend aus Schleim und unwirksamen Salzen, vollkommen abgesetzt, die klare, dunkelbraune Flüssigkeit decantirt. Die aus dieser durch weitere Füllung mit absolutem Alkohol erhaltene wirksame Substanz wurde noch feucht in wenig Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung abermals durch absoluten Alkohol gefällt. Nachdem das Gefällte einigemal mit Alkohol von 90° Tr. ausgewaschen war, wurde es wiederum in wenig Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung, um etwa noch beigemengte Albuminate zu entfernen, mit 60 Tropfen Salzsäure von 1,12 sp. Gew. angesäuert; der dabei entstandene bräunlich gelbflockige Niederschlag ( $\alpha$  I) wurde abfiltrirt, und dem Filtrat nun so lange Salzsäure hinzugethan, als noch eine Fällung entstand<sup>19)</sup>. Der zuletzt erhaltene Niederschlag ( $\alpha$  II) unterschied sich in Hinsicht der Farbe im frisch gefällten Zustande nicht wesentlich von dem Niederschlage ( $\alpha$  I), sah aber nach dem vollkommenen Auswaschen mit destillirtem Wasser, bis das ablaufende Wasser weder auf Salzsäure, noch auf irgend eine in der Senna vorkommende bekannte Säure reagierte, braun aus, während jener nach dem Aussüssen eine mehr dunklere Färbung hatte. Beide Niederschläge waren nach dem Trocknen im Vacuum in schwarzen Stücken, von mehr oder weniger matter Farbe, nachgeblieben; auf dem Bruch dagegen waren dieselben meist glänzend schwarz. Die mit dem

---

19) Aus der mit Salzsäure ausgefällten Flüssigkeit, in welcher, wie früher beschriebene Versuche dargethan hatten, eine namhafte Menge der wirksamen Säure gelöst bleibt, kann ein Theil derselben, wie ich mich nachträglich überzeigte, und ohne dadurch im geringsten in ihrer purgirenden Wirkung beeinträchtigt zu werden, auf folgende Weise gewonnen werden: Nachdem der grösste Theil der Salzsäure durch Diffusion aus der fraglichen Flüssigkeit entfernt worden, wird diese Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, darauf mit Citronensäure stark angesäuert, auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen gebracht, und nun der von ausgeschiedenen Kochsalzkrystallen abfiltrirte Rückstand abermals mit Salzsäure gefällt. 0,1 Grm. der so erhaltenen im Vacuum vorher getrockneten Substanz, eingenommen, bewirkten 2 halbfüssige Stühle.

Niederschlage  $\alpha$  II angestellten physiologischen Versuche ergaben folgendes Resultat:

0,3 Grm., um 10 Uhr Abends eingenommen, bewirkten am andern Morgen um 8 Uhr den ersten flüssigen Stuhl, welcher mit ziemlich heftigem Leibschnelden verbunden war; im Laufe des Vormittags erfolgten noch 3 flüssige Stühle.

0,1 Grm. bewirkten nach 14 Stunden den ersten und 1½ Stunden darauf einen zweiten Stuhl; beide Stühle waren halbflüssig, und gingen ihnen nur geringe Leibschnelden voraus.

0,1 Grm., vorher in kohlen-saurem Natron gelöst und darauf eingenommen, hatten schon nach 6 Stunden eine reichliche flüssige Stuhlentleerung zur Folge, welche mit bedeutenden Leibschnelden verbunden war.

0,3 Grm. wurden in 5 Drachmen Wasser, welchem 10 Tropfen Kalilösung von 1,26 sp. Gew. zugesetzt waren, gelöst, die Lösung 25 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und darauf, nachdem die alkalische Reaction durch Essigsäure vorher neutralisirt worden, eingenommen: es war keine Wirkung auf den Darmkanal erfolgt. Auch hier wäre wiederum die grosse Neigung dieser Substanz, sich beim Kochen mit Alkalien zu zersetzen, dargethan, während nach dem vorigen Versuch Einwirkung von kohlen-saurem Alkalisalz in der Kälte ertragen wird. Portionen von 0,3 Grm. des Niederschlages  $\alpha$  I, bewirkten, bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches, immer nur 2 flüssige Stühle, die nach 12—14 Stunden erfolgten.

Die Säure  $\alpha$  II, welche wegen ihrer energischeren Wirkung auf den Darmkanal als die reinere angesehen werden musste, wurde behufs weiterer Reinigung, mit heissem Weingeist von 60° Tr. behandelt, worin sie sich vollkommen löste; aus der filtrirten Lösung konnte sie durch Aether gefällt und darauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden, ohne dass sie durch diese Behandlung in ihrer Wirkung (wie angestellte physiologische Versuche lehrten) beeinträchtigt wurde. Flüssigkeiten wie Aether, Alkohol und Chloroform entzogen ihr keine

fremden Bestandtheile. Die sonstigen Eigenschaften der wie oben beschrieben dargestellten und jetzt für rein angenommenen Säure sind: Sie ist anfänglich geschmacklos; späterhin, wenn sie sich im Speichel — welcher dabei stark braun gefärbt wird — gelöst hat, ist der Geschmack ein saurer, etwas zusammenziehender. In Wasser, ebenso in Alkohol von 94 ° Tralles löst sie sich fast gar nicht, leicht dagegen in Weingeist von 40—60° Tr., namentlich beim Erwärmen; in Aether ist sie ganz unlöslich. Aus einer weingeistigen Lösung wird sie durch anorganische Säuren, weniger durch Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Citronensäure, nicht aber durch Gerbsäure, zum Theil wieder in bräunlichen Flocken gefällt. Wird aber eine solche weingeistige Lösung mit nicht gar zu verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, so scheidet sich jenes oben erwähnte gelbliche Zersetzungsprodukt  $\beta$  aus, während im Filtrat Zucker nachzuweisen ist. In Alkalien, so wie in kohlen sauren Alkalien, in letzteren unter Entbindung von Kohlensäure, löst sich die Säure leicht mit dunkelbrauner Farbe auf; aus diesen Lösungen wird sie durch Säuren wieder unverändert gefällt. — Wird aber eine solche alkalische Lösung einige Zeit gekocht, so scheiden sich auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure nicht mehr bräunliche, sondern schwärzliche Flocken aus, während zugleich die Entwicklung von Schwefelwasserstoff erkannt wird. Im Filtrat von eben erwähnten Flocken ist, selbst wenn das vorhergegangene Kochen nur eine kurze Zeit gedauert hat, kein Zucker nachzuweisen.

Eine kalt bereitete neutrale Auflösung der Säure in Ammoniak verhält sich Reagentien gegenüber wie folgt:

- 1) Salpetersaures Silberoxyd giebt einen bräunlichen, flockigen Niederschlag, welcher sich beim Kochen nicht schwärzt
- 2) Zinnchlorür bringt einen flockigen Niederschlag von gelbbraunlicher Farbe hervor; ähnliche Niederschläge geben auch Quecksilberchlorid und schwefelsaures Kupferoxyd.

3) Essigsäures Bleioxyd giebt sowohl in einer ammoniakalischen als auch weingeistigen Lösung der Säure einen röthlichbraunen flockigen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure leicht löst.

4) Brechweinstein, Gerbsäure, Ferro- und Ferridcyankalium bringen keine Fällungen hervor.

5) Erhitzt man etwas der Säure in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so sublimirt ein gelber ölartiger Körper; auf Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich unter Aufblähen, ohne zu schmelzen, und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

6) Keine einzige krystallinische Verbindung dieser Substanz konnte dargestellt werden.

7) Als Minimaldosis, in der nach Genuss dieser Substanz dieselbe ihre Wirkung sicher äussert, kann 0,1 Grm., also etwa  $1\frac{1}{2}$  Gran, angesehen werden.

Für dieses wirksame Princip der Sennesblätter schlage ich vor, den bereits von *Baumbach* für seine vermeintliche wirksame Substanz der genannten Drogue gewählten Namen „Cathartinsäure“ beizubehalten.

Für das daraus hervorgehende Spaltungsprodukt  $\beta$ , welches sich, wie aus den nachstehend erwähnten Eigenschaften desselben hervorgeht, gleichfalls wie eine schwache Säure verhält, bringe ich dagegen die Bezeichnung Cathartogeninsäure in Vorschlag. Dieselbe war erhalten worden, indem eine weingeistige Lösung der Cathartinsäure mit  $\frac{1}{3}$  Vol. Salzsäure von 1,16 sp. Gew. etwa 2 Minuten lang gekocht wurde; der erhaltene Niederschlag, das Spaltungsprodukt vorstellend, wurde abfiltrirt, mit destillirtem Wasser vollkommen ausgesüsst und darauf im Vacuum getrocknet. Die Cathartogeninsäure stellt, zerrieben, ein schmutzig gelbbraunes Pulver von folgenden Eigenschaften dar:

Sie hat einen schwach sauren, zusammenziehenden Geschmack, krystallisirt nicht, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol von 94° Tr., desgleichen in verdünntem

Weingeist. Ihre weingeistige Lösung röthet schwach das blaue Lackmuspapier; aus einer solchen Lösung ist sie durch die bei der Cathartinsäure erwähnten Säuren gleichfalls fällbar, und zwar in gelbbraunlichen Flocken. In Alkalien, sowie in kohlen sauren Alkalien löst sie sich mit einer dunkelbraunen Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

Beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt sie sich unter Aufblähen, ohne zu schmelzen, und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

In einer engen Glasröhre erhitzt, sublimirt ein gelber ölartiger Körper, während sich zugleich ein eigenthümlicher, gebratenen Zwiebeln nicht unähnlicher Geruch entwickelt.

In einer ammoniakalischen Lösung der Cathartogeninsäure bringen die bei der Cathartinsäure angeführten Metallsalze ebenfalls amorphe, röthlichbraune Niederschläge hervor.

Brechweinstein, Gerbsäure, Ferro- und Ferridcyankalium geben auch hier keine Fällungen. — Was die physiologische Wirkung der Cathartogeninsäure betrifft, habe ich zwar oben eines Versuches erwähnt, bei dem sie nicht gewirkt hatte, indessen scheint dieselbe dennoch nicht immer unwirksam zu sein, wenigstens hatte eine Gabe von 0,3 Grm. der, wie eben beschrieben, dargestellten Säure binnen 6 Stunden 3 halbflüssige Stühle mit geringen Leibschnitten zur Folge gehabt. Es scheint als wäre, wenn bei ihrer Abscheidung aus der Cathartinsäure schon ein 5—6 Minuten langes Kochen angewendet worden, die Wirkung auf die Defäcation soweit beeinträchtigt, dass wenigstens in diesen Dosen dieselbe nicht mehr nachweisbar, obgleich auch dann noch die Säure in ihren sonstigen Eigenschaften mit der eben beschriebenen übereinstimmt.

Die Analyse der in Rede stehenden Substanzen hatte folgende Resultate ergeben:

A. *Analyse der Cathartinsäure.*

Die Säure war bei 110° getrocknet.

I. C- und H-Bestimmung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer.

0,407 Grm. gaben 0,860 CO<sup>2</sup> = 57, 6 28 pC. C und 0,1915 HO = 5,228 pC. H.

0,387 Grm. gaben 0,815 CO<sup>2</sup> = 57,516 pC. C und 0,167 HO = 4,795 pC. H.

0,3667 Grm. gaben 0,7763 CO<sup>2</sup> = 57,781 pC. C und 0,1678 HO = 5,084 pC. H.

II. N-Bestimmung durch Verbrennen mit Natronkalk.

0,517 Grm. gaben 0,122 Platinsalmiak = 1,485 pC. N.

0,544 Grm. gaben 0,1305 Platinsalmiak = 1,510 pC. N.

III. S-Bestimmung durch Glühen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali.

0,8532 Grm. in einem Silbertiegel geglüht, gaben 0,03245 BaO SO<sup>3</sup> = 0,5223 pC. S.

0,7913 Grm. in einer Verbrennungsröhre geglüht, gaben 0,05145 BaO SO<sup>3</sup> = 0,891 pC. S. 2<sup>o</sup>).

IV. Atomgewichtsbestimmung mit einem Blei- und einem Silbersalz. Dieselben waren erhalten worden durch Doppelzersetzung von einer neutralen ammoniakalischen Lösung der Cathartinsäure mit essigsaurem Bleioxyd resp. salpetersaurem Silberoxyd.

0,598 Grm. des bei 110 getrockneten Bleisalzes gaben 0,2595 PbO = 43,227 pC.

0,247 Grm. des bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0,0775 Silber = 33,74 pC. AgO.

---

20) Da es bei den mit den verschiedensten Proben der Cathartinsäure angestellten Prüfungen nie möglich gewesen, einen Gehalt an Schwefelsäure zu constatiren, sie dagegen mit Kali und dann mit Säuren behandelt Schwefelwasserstoff giebt, so muss ich den Gehalt an Schwefel für wesentlich erklären.



V. Bestimmung der Menge des Zuckers.

0,493 Grm. wurden in Weingeist von 40° Tr. gelöst, die Lösung mit  $\frac{1}{3}$  Volumen Salzsäure von 1,16 sp. Gew. etwa 2 Minuten lang gekocht, darauf filtrirt, und im Filtrat der Zucker mittelst *Fehling'scher* Kupferlösung bestimmt. Es waren erhalten worden 0,14976 Zucker = 34,115 pC.

B. Analyse der Cathartogeninsäure.

Dieselbe war bei 110° getrocknet.

I. C- und H-Bestimmung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer.

0,519 Grm. gaben 1,1815  $\text{CO}^2$  = 62,086 pC. C und 0,2226 HO = 4,765 pC. H.

II. N-Bestimmung durch Verbrennen mit Natronkalk.

0,462 Grm. gaben 0,1805 Platinsalmiak = 2,458 pC. N.

III. S-Bestimmung durch Glühen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali in einer Verbrennungsröhre.

0,6625 Grm. gaben 0,05125 BaO  $\text{SO}^3$  = 1,0615 pC. S.

Mit Zugrundelegung der nach der 2. Bestimmung für die Cathartinsäure erhaltenen Schwefelmenge müsste der gefundene Procentgehalt der Cathartogeninsäure an Schwefel 1,352 betragen; statt dessen sind aber nur, wie aus der Analyse zu ersehen, 1,0615 pC. erhalten worden. Es musste also angenommen werden, dass beim Kochen der Cathartinsäure mit Salzsäure, behufs Abscheidung der Cathartogeninsäure, ein Theil des Schwefels in Form secundärer Zersetzungsprodukte, etwa als Schwefelwasserstoff entwichen sei. Diese letztere Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt, indem Bleipapier über einem Kölbchen, in welchem Cathartinsäure mit Salzsäure gekocht wurde, gehalten, sich schwärzte.

Versuchen wir die analytischen Ergebnisse in Procenten zusammenzustellen, so kommen wir zu folgenden Zahlen:

100 Theile Cathartinsäure enthalten:

	I.	II.	III.
C . . . .	57,628	57,516	57,781
H . . . .	5,228	4,795	5,084
N . . . .	1,485	1,510	—
S . . . .	0,5223	0,891	—
O . . . .	35,1367	35,288	—

100 Theile derselben Säure zerfallen mit Salzsäure gekocht in:

Cathartogeninsäure	65,885
Zucker . . . . .	34,115.

100 Theile Cathartogeninsäure enthalten:

C . . . . .	62,086
H . . . . .	4,765
N . . . . .	2,458
S . . . . .	1,0615 (1,352)
O . . . . .	29,6295.

Man muss fast Anstand nehmen, die folgenden Formeln, die sich aus den Resultaten der Analysen berechnen, aufzustellen. Der Gedanke, dass eine achtbasische Säure vorhanden, macht in der That misstrauisch; indessen gewähren die nachstehenden Formeln einen Ausdruck für die erlangten Thatsachen.

Es berechnet sich für die Cathartinsäure die Formel  $C^{180}$ ,  $H^{96}$   $O^{82}$   $N^2$   $S$ .

	V e r s u c h			
	Theorie	I.	II.	III.
$C^{180}$ . . . .	57,57	57,628	57,516	57,781
$H^{96}$ . . . .	5,12	5,228	4,795	5,084
$O^{82}$ . . . .	—	—	—	—
$N^2$ . . . . .	1,50	1,485	1,510	—
S . . . . .	0,85	0,5223	0,891	—

Nach dieser Formulirung wäre, wie angedeutet, die Säure eine achtbasische, und hätte demnach das Silbersalz die Zusammensetzung:  $8 \text{ AgO}$ ,  $\text{C}^{180} \text{ H}^{88} \text{ O}^{74} \text{ N}^2 \text{ S}$ ; das Bleisalz würde als ein basisches zu betrachten sein von der Zusammensetzung:  $8 \text{ PbO}$ ,  $\text{C}^{180}$ ,  $\text{H}^{88} \text{ O}^{74} \text{ N}^2 \text{ S} + 4 \text{ PbO}$ .

	Aeq.	berechnet	gefunden
$\text{C}^{180} \text{ H}^{88} \text{ O}^{74} \text{ N}^2 \text{ S}$	1804	66,04	—
8 AgO	928	33,96	33,74
$\text{C}^{180} \text{ H}^{88} \text{ O}^{74} \text{ N}^2 \text{ S}$	1804	57,44	—
12 PbO	3143,2	42,60	43,227.

Für die Cathartogeninsäure berechnet sich aus den erhaltenen Daten die Formel  $\text{C}^{128} \text{ H}^{58} \text{ O}^{46} \text{ N}^2 \text{ S}$ .

	Theorie	Versuch
$\text{C}^{128}$ . . .	62,036	62,086
$\text{H}^{58}$ . . .	4,68	4,765
$\text{O}^{46}$ . . .	—	—
$\text{N}^2$ . . . .	2,26	2,458
S . . . . .	1,29	1,0615 (1,352).

Endlich nach den in der Analyse A V gegebenen Zahlen zerfällt 1 Atom Cathartinsäure unter Aufnahme der Elemente von 8 HO in 4 Atome Zucker und 1 Atom Cathartogeninsäure.

Atomgewicht der Cathartinsäure . . .	1876
8 HO . . . . .	72
	<hr/>
	1948
Atomgewicht der Cathartogeninsäure	1238
4 $\text{C}_{12} \text{ H}_{12} \text{ O}_{12}$ . . . . .	720
	<hr/>
	1958

Indem ich für's Erste meine Untersuchungen über den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter schliesse, mir aber deren baldige Fortsetzung vorbehalte, kann ich nicht verschweigen, dass vorläufige, im hiesigen pharmaceutischen Institut angestellte Versuche mit Rhabarber und Faulbaumrinde zu dem Schluss geführt haben, dass auch in diesen als wirk-

samer Stoff ein demjenigen der Senna überraschend ähnlicher, vielleicht identischer Bestandtheil anzunehmen ist. Die Abscheidung desselben gelingt in analoger Weise wie bei der Senna. Eingehendere Versuche, welche hoffentlich bald zum Abschluss gelangen werden, werden, wie zu erwarten steht, auch weiteres Verständniss auf die Constitution der vorliegenden Substanz werfen. Von jenem ausgehend, dürfen wir hoffen, namentlich manche uns jetzt bei diesem unwahrscheinlich dünkende Verhältnisse der Constitution etc. in günstigeres Licht gestellt zu sehen.

Schliesslich kann ich nicht umhin hervorzuheben, dass wenn in der neueren Zeit von Einzelnen behauptet worden ist, die Chrysophansäure sei das eigenthümliche die Heilkraft der Senna bedingende Princip, diese Behauptung durch meine Untersuchungen vollkommen widerlegt wird.

---

# Ueber einige andere Bestandtheile der Senna.

---

Die weingeistigen Lösungen, aus welchen der wirksame Bestandtheil in den vorigen Versuchen im gebundenen Zustande abgeschieden war, wurden dazu benutzt, um aus ihnen den Farbstoff, welcher bekanntlich nach *Martius* Chrysophansäure sein soll, und etwa vorhandenen Zucker darzustellen.

---

## A. Ueber das Chyrosorethin Bley und Diesel's (Chrysophansäure nach *Martius*, *Batka* u. A.)

Es wurde zunächst aus den genannten Lösungen der Weingeist durch Destillation entfernt, der wässrige Rückstand zur Extractconsistenz eingedampft, und das erhaltene Extract, welches einen aromatischbitteren Geschmack hatte, mit immer neuen Mengen Aether so lange geschüttelt, bis derselbe sich nur schwach gelb färbte. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen wurde darauf das Lösungsmittel abdestillirt, und der Rest des letzteren durch freiwillige Verdunstung verjagt; es war eine ölige, braungelbe, aromatisch riechende, sehr bitter schmeckende Materie hinterblieben, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, eine grosse Menge rothbrauner, warziger Krystalle zeigte, die ausserdem von weissen nadelförmigen Krystallmassen, die sich als freie Fettsäure zu erkennen gaben (Mangarinsäure?), umgeben waren. Diese braungelbe Materie, von *Bley* und *Diesel*

mit dem Namen Chrysoretin bezeichnet, wurde wiederholt mit kaltem Weingeist von 60° Tr. extrahirt; die ölig-harzige Substanz, an welcher der eigenthümliche aromatische Geruch haftete, war dadurch vollständig entfernt worden. Der Rückstand, die Fettsäure und den grössten Theil des Farbstoffes enthaltend, bildete jetzt ein gelbes Pulver, dessen Aussehen demjenigen der Chrysophansäure nicht unähnlich war.

Dieser Rückstand gab, mit kaltem Ammoniakhaltigem Weingeist behandelt, diesem den Farbstoff vollständig ab, während die Fettsäure unlöslich zurückblieb. Die weingeistige Lösung wurde, nachdem sie vorher mit Salzsäure neutralisirt worden, im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, darauf in heissem Weingeist von 94° Tr. gelöst, und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; es hatte sich ein kleiner Theil des Farbstoffes in Warzen abgesetzt, während der grösste Theil schon beim Erkalten der Lösung im amorphen Zustande sich ausgeschieden hatte. Beim Eindampfen der Mutterlauge zur Trockne wurde noch eine geringe Menge desselben Farbstoffes erhalten. Die Menge des Farbstoffes, die ich auf diese Weise aus 6 - 8 Pfd. Senna erhalten hatte, betrug höchstens 0,4 Grm.

Die Eigenschaften dieses Farbstoffes stimmen mit denen der Chrysophansäure fast vollkommen überein, nur hat derselbe eine röthlichbraune Farbe und wird selbst aus einer concentrirten weingeistigen Lösung auf Zusatz von Aether nicht gefällt, obgleich das letztere Lösungsmittel nur höchst geringe Mengen davon aufnimmt <sup>21)</sup>).

0,2535 Grm. bei 100° getrocknete Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten  $0,579\text{CO}^2 = 61,563 \text{ pC. C}$  und  $0,123 \text{ HO} = 5,328 \text{ pC. H}$ .

---

21) Ich muss übrigens gestehen, dass bei Wiederholung dieses Versuches mit angeblich reiner Chrysophansäure dasselbe Resultat erlangt wurde.

Daraus berechnet sich die Formel  $C^{10}H^5O^4$

	Theorie	Versuch
$C^{10}$ . . .	61,86	61,563
$H^5$ . . .	5,15	5,328
$O^4$ . . .	32,99	38,109

Die Chrysophansäure besteht nach *Rochleder* und *Heldt* aus:

C . . . .	68,45
H . . . .	4,56
O . . . .	26,99

Sie stellten dafür die Formel  $C^{10}H^4O^3$  auf.

Der von mir dargestellte Farbstoff liesse sich demnach als  $C^{10}H^4O^3 + HO$ , d. i. Chrysophansäure + Wasser betrachten. Ich muss es dahingestellt lassen, ob, wie zu vermuthen, beide Stoffe identificirt werden können.

Wenn nun in der jüngsten Zeit *Batka* <sup>22)</sup> „reine Chrysophansäure“ aus den Sennesblättern dadurch erhalten haben will, dass er dieselben mit Aetzkalilauge behandelte, das Filtrat mit Salzsäure ausfällte, den ausgewaschenen und darauf getrockneten Niederschlag mit Chloroform auszog und den Auszug verdampfte, wobei die Chrysophansäure in gelben körnigen Krystallen rein zurückgeblieben sein soll: so habe ich dagegen zu erwidern, dass ich diese „Methode Chrysophansäure darzustellen“ allerdings auch versucht habe, allein den beim Verdunsten des Chloroforms hinterbliebenen Rückstand nicht aus „reiner Chrysophansäure“, sondern grösstentheils aus einer weissen wachsartigen Materie, dann freier Fettsäure und einer grünlichen, ölig-harzartigen Substanz, die allerdings Spuren jenes von mir untersuchten Farbstoffes (Chrysophansäure?) zu enthalten schien, — bestehend fand. Letzterer Versuch wurde mit 2 Pfd. Tinnevelly-Blättern angestellt.

---

22) Chemisches Centralblatt. 1864. № 39.

*B. Ueber eine zuckerartige Substanz der Senna.*

Der Rückstand vom Extract, aus welchem der Farbstoff mittelst Aether ausgezogen war, bestand der Hauptsache nach aus den von *Ludwig* dargestellten Glycosiden, Sennepikrin und Sennacrol, neben bereits zersetzter wirksamer Substanz. Ausserdem enthielt derselbe die gleich zu beschreibende zuckerartige Substanz. Zur Gewinnung der letzteren diente folgender Weg: Der eben erwähnte Rückstand wurde wiederholt mit Weingeist von 90° Tr. extrahirt, aus den weingeistigen Auszügen das Lösungsmittel abdestillirt, und der wässerige, syrupartige Rückstand, welcher von bräunlicher Farbe war, zuerst mit neutralem, darauf basischem Bleiacetat ausgefällt. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem daraus vorher das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt worden war, auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft, die hinterbliebene Masse, welche einen süsslichen, hinterher bitterlichen Geschmack hatte, mit absolutem Alkohol überschichtet und unter einer Glasglocke stehen gelassen; es hatte sich nach einigen Tagen eine grosse Menge warzenförmiger Krystalle ausgeschieden, welche von der syropösen, bitterlich schmeckenden Mutterlauge getrennt und darauf zwischen Fliesspapier ausgepresst wurden. Die erhaltenen Krystalle waren noch etwas gelblich gefärbt. Sie wurden deshalb in Wasser gelöst, die Lösung mit frisch geglühter Weinsteinkohle 24 Stunden digerirt, darauf filtrirt, und das Filtrat zur Syrupsconsistenz eingedampft; aus der jetzt farblos hinterbliebenen Masse hatten sich, nach der Uberschichtung mit absolutem Alkohol, nach einigen Tagen vollkommen farblose Krystalle der fraglichen Zuckerart abgeschieden.

Die Eigenschaften dieser in Warzen krystallisirenden zuckerartigen Substanz sind:

Sie hat einen ebenso süssen Geschmack wie der Rohrzu-



cker, löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist, ist unlöslich in Aether und absolutem Alkohol.

Sie entwickelt beim Erhitzen keinen Caramelgeruch, ist der geistigen Gährung nicht fähig, dreht die Polarisationsebene des Lichts um  $51,3^{\circ}$  nach rechts.<sup>23)</sup> Eine wässerige Lösung verhindert die Fällung des Kupferoxydes durch Alkali, reducirt aber ersteres, selbst nach vorhergegangenen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, nicht. Auch Quecksilber-, Platin- und Goldlösungen, desgleichen wässriges und ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd werden von ihr beim Erhitzen nicht reducirt.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse dieser Substanz, nachdem dieselbe bei  $110^{\circ}$  vorher getrocknet worden, sind:

0,475 Grm. (aus Tinnevely-Senna erhalten) mit Kupferoxyd verbrannt gaben  $0,317 \text{ HO} = 7,415 \text{ pC. H}$  und  $0,723 \text{ CO}^2 = 41,517 \text{ pC. C}$ .

0,6206 Grm. (aus der Alexandriner-Senna erhalten) gaben  $0,4144 \text{ HO} = 7,419 \text{ pC. H}$  und  $0,9525 \text{ CO}^2 = 41, 858 \text{ pC. C}$ .

Diess führt zu der Formel  $\text{C}^{42} \text{H}^{44} \text{O}^{38}$  nach der Vergleichung:

		gefunden	
berechnet		I.	II.
$\text{C}^{42}$	. . . . 42,—	41,517	41,858
$\text{H}^{44}$	. . . . 7,33	7,415	7,419
$\text{O}^{38}$	. . . . 50,67	51,068	50,723

Dieser, sowohl der empirischen Zusammensetzung, als den angeführten Eigenschaften nach am meisten noch mit dem Mannit und diesen ähnlichen Körpern correspondirenden zuckerartige Substanz gebe ich den Namen Cathartomannit.

23) Berechnet nach der Biot'schen Formel  $[\alpha]_j = \frac{a}{l E \delta}$ . Es wurde beobachtet  $a = 6, 4$ ,  $l = 1$ ,  $E = 1,10392$  und  $\delta = 0,12009$ .



# Theses.

---

1. Die Cathartinsäure ist das wirksame Princip in den 3 Purgirpflanzen: Cassia Senna, Rheum und Rhamnus frangula.
  2. Das Aporetin von Schlossberger und Döpping ist theilweise zersetzte Cathartinsäure.
  3. Zeitgemäss wäre es, das officinelle Bittermandelwasser durch Zusammenmischen der dasselbe zusammensetzenden Bestandtheile darzustellen.
  4. Der Mannit ist ein 6 atomiger Alkohol.
  5. Das Hahnemann'sche Präcipitat ist eine Amidverbindung.
  6. Die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{H}^2 \\ \text{Cu} \\ (\text{H}^4 \text{N}) \end{array} \right\} \text{NO, SO}_3$  für Cuprum ammoniatum ist die richtige.
-