MISCELLANEA DELLA R. BIBLIOTECA MEDICA

Studien

über

die Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften

des Sennits

(Cathartomannits).

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserl. Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

R. BIBLIOTECA ROMA

von

Albert Seidel,

aus Wolhynien.

Ordentliche Opponenten:

Privatdoc. Mag. **K. Mandelin.** — Doc. Mag. **E. Masing.** — Prof. Dr. **G. Dragendorff.**

Dorpat.

Druck von H. Laakmann's Buch- und Steindruckerei.

1884.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Dorpat, den 16. October 1884

Nr. 471

Decan: L. Stieda.

Meinem Bruder

GUSTAV SEIDEL

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

Zur feierlichen

Magister-Promotion

des Herrn

Albert Seidel,

welche

Mittwoch, den 31. October 1884, 11 Uhr Vormittags,

im grossen Hörsaale der Kaiserlichen Universität

stattfinden wird,

laden ergebenst ein

Decan und Mitglieder

der medicinischen Facultät.

Dorpat,
im October 1884

Beim Abschluss meiner Studien an der hiesigen Hochschule ist es mir ein angenehmes Bedürfniss meinen hochverehrten Lehrern für die vielfache wissenschaftliche Anregung, die ich hier genossen habe, öffentlich meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen. Derselbe gilt aber ganz besonders Herrn Professor Dr. G. Dragendorff für die ausserordentlich liebenswürdige Unterstützung mit Rath und That bei der Ausführung meiner vorliegenden Arbeit.

Einleitung.

Zu denjenigen Droguen, welche, seitdem ihre Heilkraft erkannt worden ist, ihren Werth Jahrhunderte hindurch bewährt und bis heute wenig von demselben eingebüsst haben, müssen unstreitig die Sennesblätter gezählt werden. Sie waren zwar den alten Griechen und Römern unbekannt, ja, in einzelnen Eigenschaften selbst den Egyptern und Arabern nicht genügend bekannt. Es ist jedoch hierbei zu berücksichtigen, dass die Kenntniss der purgirenden Wirkung der sogenannten Sennesbälge, d. h. der Früchte, derjenigen der Sennesblätter um mehrere Jahrhunderte vorangeschritten war und es muss ausserdem angenommen werden, dass der Gebrauch der Hülsen und Blätter der Sennapflanze als Abführungmittel sich unter dem Volke bedeutend früher eingebürgert hatte, bevor die Schriftsteller sie im Arzneischatze erwähnen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die mit dem Chalifen Omar (641 n. Ch.) in Aegypten eingewanderten arabischen Aerzte der vorgefundenen Senna ihre Aufmerksamkeit schenkten und den Handel damit einleiteten.

Sehr bald wurden die Sennesblätter in den verschiedensten Formen, als Pulver, Latwerge, Senneswein etc. ein beliebtes Heilmittel, welches nicht nur als Purgans, sondern gegen alle mögliche Krankheiten innerlich und äusserlich angewendet wurde. In den fünfziger Jahren unseres Jahrhunderts betrug die durchschnittliche Einfuhrmenge der Sennesblätter in England, Frankreich und Deutschland 1,076,426 Pfund, eine Menge, welche — wie Martius in seiner ausführlichen Monographie der Sennesblätter [1]) bemerkt — hinreicht, um fast 60 Millionen Menschen wenigstens ein Mal jährlich zu laxiren. Jetzt ist ihr Consum herabgesunken, aber noch immer sind sie ein geschätztes Hausmittel und ein auch von Aerzten häufig verordnetes Medicament.

Es ist begreiflich, dass eine so ausgezeichnete Arzneipflanze schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat. Berücksichtigen wir jedoch die späte Entwickelung der rationellen Pflanzenanalyse, so wird es uns nicht wundern, dass die bezüglichen Angaben bis zu unserem Jahrhundert kein Licht auf die chemische Beschaffenheit der Sennesblätter werfen.

Als Hauptzweck bei den früheren und auch späteren Untersuchungen galt die Auffindung des wirksamen Bestandtheils. Als einer der ersten Bearbeiter

1) Versuch einer Monographie der Sennesblätter. Habilitationsschrift. Leipzig 1857. pag. 35.

des Gegenstandes kann Neumann[1]) gelten, welcher die abführende Wirkung einem ätherischen Oele zuschreibt, ohne dasselbe durch Destillation darstellen zu können. Er fand unter Anderem, dass der wirksame Bestandtheil der Sennesblätter durch starkes Kochen im offenen Gefäss zum Theil verloren geht.

Von weiteren Analytikern möge Braconnot[2]) erwähnt werden Letzterer fand unter anderen Stoffen auch äpfelsauren Kalk.

Die bedeutendste nächste Untersuchung ist von Lassaigne und Feneulle[3]) geliefert. Sie fanden neben den gewöhnlichen Pflanzenstoffen gelben Farbstoff, Aepfel- und Weinsäure und deren Kali- und Kalksalz, und einen in Alcohol löslichen Bitterstoff, Cathartin, welchen sie für den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter hielten

1843 untersuchte Heerlein[4]) eingehender das nach Feneulle's Angaben dargestellte Cathartin, wobei er zur Ueberzeugung gelangte, dass weder letzteres, noch der eingeengte weingeistige Auszug der Sennesblätter purgirende Eigenschaften besitze.

1845 stellte Deane[5]) vergleichende Versuche über die Extractmenge, welche verschiedene Sorten

---

1) C. Neumann, Chymie Bd. II Th. 3. Züllichau, pag. 209.
2) Journal de phys. T. 84, pag 267.
3) Annales de chimie et de physique. T. XVI, pag 16 und im Journal de pharmacie. T VII, pag. 548.
4) Buchners Repertorium. Bd. 79, pag. 219.
5) Buchners Repertorium. Bd. 90, pag. 439.

von Sennesblättern liefern, an, um nach der erhaltenen Menge den medicinischen Werth der Drogue zu beurtheilen.

1849 stellte Winkler[1]) aus dem alcoholischen Auszug den Bitterstoff der Senna dar.

Zu gleicher Zeit beschäftigten sich Bley und Diesel[2]) recht eingehend mit der chemischen Erforschung der Sennesblätter. Sie stellten vergleichende Versuche an, die Menge des Extracts, welche die weingeistigen Auszüge der Alexandriner- und Tinevelly-Sennesblätter geben, zu bestimmen, ähnlich wie Deane es mit wässrigen Auszügen gethan hatte. Auch die Asche der beiden Sennaarten wurde von ihnen qualitativ und quantitativ bestimmt und verglichen. Dem weingeistigen Extract entzogen sie mit Hilfe von Aether einen der Chrysophansäure ähnlichen Stoff, den sie Chrysoretin nannten. Feneulle's Cathartin ist dagegen von ihnen nicht gefunden worden; sie glauben dasselbe für ein Gemenge ihres Sennaextractivstoffes mit einem Braunharze der Senna halten zu dürfen. Es ist ihnen auch weder der Nachweis eines aetherischen Oeles noch der der Apfelsäure gelungen.

Rau will auch Gallussäure und Zucker in der Senna gefunden haben.

---

1) Jahrbuch für pract. Pharm. 12 Jahrg. Thl. 2, pag. 263.
2) Archiv der Pharm. Bd. 105, pag 257.

1855 stellte Casselmann [1]) aus einem wässrigen Sennaextract sauren weinsauren Kalk dar.

1857 erschien die werthvolle Monographie der Sennesblätter von Martius [2]). Seine chemischen Untersuchungen bestehen in der Wiederholung der Feneulle'schen Arbeit, der Darstellung von Winkler's Bitterstoff und der Untersuchung des Farbstoffs der Sennesblätter. Das Feneulle'sche Cathartin ist von ihm als ein Gemenge verschiedenster Körper erkannt. Auch das von ihm reiner dargestellte Präparat will er nicht für einen einheitlichen Körper gelten lassen. Winkler's Sennabitter hielt Martius gleichfalls für ein Gemenge von Bitterstoff mit Farbsäuren. Auch das von ihm dargestellte Sennabitter erklärte er für noch nicht vollkommen rein. Den Farbstoff gelang es ihm nur in so geringer Menge darzustellen, dass sie eben nur hinreichend war, um ihn durch qualitative Reactionen für identisch mit der Chrysophansäure erklären zu können. Martius kommt zur Schlussfolgerung, dass die Chrysophansäure höchst wahrscheinlich das wirksame Princip in den drei Purgirpflanzen: Senna, Rheum und Rhamnus Frangula sei. Martius glaubt auch in der Senna ein rothbraunes Harz, Phaeoretin, und einen dunkelbraunen Körper, Aporetin, gefunden zu haben. Schliesslich führte er auch vergleichende quantitative

1) Pharm. Centralblatt 1855 pag. 613
2) Versuch einer Monographie etc.

Aschenanalysen der Tinnevelly-, resp. Alexandriner Sennesblätter aus.“

Es folgen dann die in Dorpat auf Prof. Buchheim's Veranlassung erschienenen Inaugural-Dissertationen von Tundermann[1]), Sawicky[2]), Schubersky[3]), Baumbach[4]) und Fudakowsky[5]). Die Arbeiten Letzterer, welche fast ausschliesslich darauf gerichtet waren, die wirksame Substanz zu ermitteln, zeigten, dass dieselbe ein im Weingeist nur schwer löslicher Körper sei, dass sie eine eigenthümliche, im freien Zustand in Alcohol lösliche Säure sei, welche in den Sennesblättern theils an Magnesia theils an Kalk gebunden vorkomme; dass ein wässriger Auszug der Sennesblätter beim Kochen mit Kalk seine Wirksamkeit vollständig einbüsse und dass auf Zusatz von Säuren zu einer solchen Abkochung Schwefelwasserstoff sich entwickele. Baumbach gelang es bereits den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter, die Cathartinsäure, im unreinen Zustande darzustellen. Fudakowsky experimentirte hauptsächlich mit

---

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

2) Quaedam de efficaci foliorum Sennae et radicis Rhei substantia disquisitiones. Dissert. inaug. Dorpat 1857.

3) Quaedam de cortice Rhamni Frangulae disquisitiones nec non de Sennae foliis. Dissert. inaug. Dorpat 1857.

4) Quaedam de efficaci foliorum Sennae substantia disquisitiones. Dissert. inaug. Dorpat 1858.

5) Disquisitiones pharmacolog. de Senna. Dissert. inaug. Dorpat 1859.

dem alcoholischen Extracte der Sennesblätter, ohne übrigens zu bemerkenswerthen Resultaten zu gelangen.

Ludwig [1]) stellte 1863 den Bitterstoff der Sennesblätter, Sennepicrin, rein dar und erhielt ausserdem einen in seinem Verhalten gegen Agentien dem Sennepicrin verwandten Körper, Sennacrol.

Batka [2]) giebt eine einfache Methode, reine Chrysophansäure aus den Sennesblättern darzustellen, an.

Kubly [3]), unterstützt von Prof. Dragendorff, gelang es 1865 den wirksamen Bestandtheil, die Cathartinsäure, rein darzustellen, seine procentische Zusammensetzung zu ermitteln und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure ihn in Zucker und Cathartogeninsäure zu spalten. Er widerlegt die Behauptung, dass die Chrysophansäure das die Heilkraft der Sennesblätter bedingende Princip sei. Kubly stellte ferner den Farbstoff der Sennesblätter dar, welcher bekanntlich von Bley und Diesel Chrysoretin genannt, von Martius, Batka u. A. für Chrysophansäure gehalten wurde. Kubly fand ausserdem eine zuckerartige Substanz, welcher er den

---

1) Archiv der Pharm. 2 R. Bd. CXIX pag. 42.

2) Chem. Centralblatt. 1864. N. 39; Comptes rendus Bd. LIX pag. 1052.

3) Ueber das wirks. Princip und einige andere Bestandth. der Sennesblätter. Inaug.-Dissert. Dorpat 1865; auch Pharm. Zeitschr. f. Russl. V. Jahrg. pag. 501.

Namen Cathartomannit gab und für welche er vorläufig die Formel $C^{21}H^{44}O^{19}$ aufstellte.

1870 erschien in Paris eine chemisch-physiologische Abhandlung von zwei französischen Professoren, Bourgoin und Bouchut [1]). Letztere nahmen leider keine Rücksicht auf die bereits bekannte leichte Zersetzbarkeit des wässrigen Auszuges der Sennesblätter, besonders beim Eindampfen desselben an der Luft, und stellten ihre physiologischen Versuche eigentlich mit Zersetzungsproducten an.

1877 arbeitete Keussler [2]) über die Sennesblätter. Er gab eine Darstellungsmethode des vollkommen reinen Farbstoffs derselben, erkannte ihn als ein Derivat des Methylanthracens und bewies seine Uebereinstimmung mit der Chrysophansäure des Rhabarbers. Er hat auch einige Versuche über den Kubly'schen Cathartomannit angestellt, welchen er jedoch, entgegen der Angabe Kubly's, optisch inactiv fand. —

Im Vorausgeschickten bemühte ich mich einen flüchtigen Ueberblick über die wichtigsten Resultate, welche bei der chemischen Untersuchung der Sennesblätter bis jetzt erzielt worden sind, zu geben. Man

---

1) Annales de pharm. et de chimie. T. XII pag. 305.

2) Untersuch. der chrysophansäureart. Substanz der Sennesblätter und der Frangulinsäure, nebst Vergleichung derselben mit der Chrysophansäure des Rhabarbers. Inaug.-Dissert. Riga 1879; auch Pharm. Zeitschr. für Russl. XVII. Jahrg. pag. 257.

kann schon aus diesen kurzen Angaben ersehen, dass dem Forscher hierbei grosse Schwierigkeiten sich entgegenstellen. Nur letzterem Umstande ist es zuzuschreiben, dass, trotz aller Arbeit und Mühe so Vieler, unsere Kenntnisse über die chemische Beschaffenheit der Sennesblätter noch heute mangelhaft sind

Wie bereits erwähnt, entdeckte Kubly bei Gelegenheit seiner Untersuchung des wirksamen Princips und des Farbstoffes der Sennesblätter eine zuckerartige Substanz, welcher er den Nameu Cathartomannit gab. Letzterer ist derjenige Körper, den ich auf Anregung des Herrn Prof. Dragendorff zum Gegenstande meiner vorliegenden Arbeit gewählt habe. Meine Aufgabe war es namentlich die Widersprüche zwischen den Erfahrungen, welche Kubly und Keussler in Bezug auf den Cathartomannit gesammelt hatten, zu lösen, dann aber auch genauere Studien über die Zusammensetzung und die wichtigeren Eigenschaften dieser Substanz zu unternehmen. Es sei mir gestattet, die diesbezüglichen Angaben meiner Vorgänger ziemlich unverkürzt hier einleitungsweise wiederzugeben.

Kubly's Arbeit über Cathartomannit.

„5 Pfd Tinnevelly-Sennesblätter — lesen wir in Kubly's Inaugural-Dissertation, — wurden mit heissem Wasser übergossen und eine Nacht stehen gelassen; es wurde nach dem Auspressen eine Flüs-

sigkeit erhalten, welche eine gesättigt braune Farbe hatte und schwach sauer reagirte, dieselbe wurde nun im Vacuumapparat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Das erhaltene Extract, dessen Menge 3 1/2 Pfd betrug, gab mit Wasser eine trübe Lösung.

Dieses Extract wurde in einer Flasche mit einem gleichen Volumen absoluten Alcohols 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. Die abgegossene Flüssigkeit, welche den grössten Theil des Wirksamen der Senna enthalten musste, wurde filtrirt; das Filtrat wurde nun so lange mit absolutem Alcohol versetzt, als noch ein Niederschlag sich abschied. Derselbe wurde in langen, gelbbraunen Flocken gefällt, welche sich schon unter der Flüssigkeit bald schwarz färbten und dann eine am Boden des Gefässes haftende, klebrige Masse bildeten. In ihr lag die wirksame Substanz der Senna, allerdings noch nicht rein, vor.

Die weingeistige Lösung, aus welcher der wirksame Bestandtheil abgeschieden war, wurde dazu benutzt, um aus ihr den Farbstoff, welcher bekanntlich nach Martius Chrysophansäure sein soll, und etwa vorhandenen Zucker darzustellen.

Es wurde zunächst aus der genannten Lösung

der Weingeist durch Destillation entfernt, der wässrige Rückstand zur Extractconsistenz eingedampft und das erhaltene Extract, welches einen aromatisch-bitteren Geschmack hatte, mit immer neuen Mengen Aether so lange geschüttelt, bis derselbe sich nur noch schwach gelb färbte.

Der Rückstand, aus welchem der Farbstoff mittelst Aether ausgezogen war, bestand der Hauptsache nach aus den von Ludwig dargestellten Glycosiden, Sennepicrin und Sennacrol, neben Zersetzungsproducten der wirksamen Stoffe. Ausserdem enthielt derselbe die zuckerartige Substanz. Zur Gewinnung der letzteren diente folgender Weg. Der ebenerwähnte Rückstand wurde wiederholt mit Weingeist von 90° Tr. extrahirt, aus den weingeistigen Auszügen das Lösungsmittel abdestillirt, und der wässrige, syrupartige Rückstand, welcher von bräunlicher Farbe war, zuerst mit neutralem, darauf mit 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, wurde mit absolutem Alcohol überschichtet und unter einer Glasglocke stehen gelassen; es hatte sich nach einigen Tagen eine grosse Menge warzenförmiger Krystalle ausgeschieden, welche von der syrupösen,

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 Syrupconsistenz eingedampft; aus der jetzt farblos hinterbliebenen Masse hatten sich, nach der Ueberschichtung mit absolutem Alcohol, nach einigen Tagen vollkommen farblose Krystalle der fraglichen Zuckerart abgeschieden.

Die Eigenschaften dieser in Warzen krystallisirenden Substanz waren:

Sie hatte einen ebenso süssen Geschmack wie Rohrzucker, löste sich leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist, war unlöslich in Aether und absolutem Alkohol.

Sie entwickelte beim Erhitzen keinen Caramelgeruch, war der geistigen Gährung nicht fähig, drehte die Polarisationsebene des Lichts um 51,3° nach rechts [1]). Eine wässrige Lösung verhinderte die Fällung des Kupferoxydes durch Alkali, reducirte aber ersteres, selbst nach vorhergegangenem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, nicht. Auch Quecksilber-, Platin- und Goldlösungen, desgleichen wässeriges und

1) Berechnet nach der Biot'schen Formel $[a]j = \frac{a}{1E\sigma}$.
Es wurde beobachtet a = 6,4, 1 = 1, E = 1,10392 und σ = 0,12009.

ammoniakalisches Silberoxyd wurden von ihr beim Erhitzen nicht reducirt.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse dieser Substanz, nachdem dieselbe bei 110° vorher getrocknet worden, waren:

0,475 Grm. (aus Tinevelly-Senna erhalten) mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,317 Ho = 7,415 pC. H und 0,723 CO^2 = 41,517 pC. C.

0,6206 Grm. (aus der Alexandriner-Senna erhalten) gaben 0.4144 Ho = 7,419 pC. H und 0,9525 CO^2 = 41,858 pC. C.

Dies führte zu der Formel $C^{42}H^{44}O^{38}$ nach der Vergleichung:

	berechnet	gefunden I	gefunden II
C^{42}	42,—	41,517	41,858
H^{44}	7,33	7,415	7,419
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 diesem ähnlichen Körpern correspondirenden zuckerartigen Substanz gab Kubly den Namen Cathartomannit.

Bourgoin und Bouchut's Arbeit.

Bourgoin und Bouchut haben im Journal de pharmacie et de chimie unter der Aufschrift „recherches chimiques et phisiologiques sur la nature

des principes purgatifs du séné de la Palte“ [1]) die Resultate ihrer Untersuchungen publicirt. Der IV. Abschnitt ihres Aufsatzes handelt von dem Carthartomannit, den sie als „matière nouvelle“ bezeichnen. Ich gebe hier die deutsche Uebersetzung des betreffenden Abschnittes.

„Diese Substanz (Catharto-mannite?), welche leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alcohol und Aether ist, wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cathartins gewonnen. Man verfährt dabei in folgender Weise. Nachdem man den (wässrigen) Sennaaufguss von der schleimigen Substanz (durch Vermischen mit einem gleichen Quantum starken Alcohols) befreit hat, concentrirt man die Lösung und fügt essigsaures Blei hinzu. Die filtrirte Flüssigkeit, aus welcher das überschüssige Blei mit Schwefelsäure ausgefällt ist, wird bis zur Syrupconsistenz abgedampft, dann mit starkem Alcohol behandelt: der im Lösungsmittel unlösliche Niederschlag enthält die fragliche Substanz Man löst ihn in wenig Wasser auf, filtrirt und fällt ihn wieder mit Alcohol; durch zwei bis dreimaliges Wiederholen dieses Verfahrens scheint diese Substanz noch nicht genug rein zu sein, um einer chemischen Analyse unterworfen zu werden, aber nichts desto weniger glaubten wir mit ihr einige klinische Experimente ausführen zu müssen, um über

1) Journal de pharm. et de chemie t. XII. 1870. pag. 310.

ihren therapeutischen Werth aufgeklärt zu sein. Sie wurde in soviel Wasser gelöst, dass die Lösung ein Zehntel davon enthielt."

Bei den an Kindern angestellten physiologischen Versuchen erwies sich die in Rede stehende Substanz als wirkungslos.

Bei solch einer Darstellungsmethode, ist anzunehmen, dass in dem qu. Präparate neben verschiedenen Zersetzungsproducten und anderen Stoffen, am wenigsten Cathartomannit vorhanden gewesen ist. Dem entsprechend kann auch den von Bourgoin und Bouchut gewonnenen Resultaten nicht einmal ein Werth für die Beurtheilung der physiologischen Wirkung desselben beigelegt werden.

Keussler's Arbeit.

Keussler[1]) theilt in seiner Dissertation Folgendes über den Cathartomannit mit.

„Ich versuchte zuerst aus einem mir aus der chemischen Fabrik von Dr. F. Witte in Rostock gelieferten Extract, aus welchem die Cathartinsäure und der Farbstoff entfernt waren, den Zucker herzustellen. Trotzdem dass ich mich an die von Kubly gegebene Darstellungsweise streng hielt, konnte ich aus diesem Extracte dennoch keinen Zucker gewinnen. Ob in dem Extracte zuviel nicht fortzuschaffen-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. XVII Jahrg. pag. 363.

der verunreinigender Substanzen waren, oder ob dasselbe überhaupt keinen Zucker enthielt, lasse ich dahingestellt. Aus dem von mir selbst hergestellten Extracte der Sennesblätter konnte ich nach der obigen Darstellungsweise den Zucker erhalten, obwohl das Auskrystallisiren desselben Monate in Anspruch nahm. Der noch unreine Zucker liess sich leicht durch Lösen in 85° Alcohol, nachdem die den Krystallen anhängende Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrirpapier entfernt und die ganze Masse bei 100° getrocknet worden war, zum grössten Theil von den beigemengten Verunreinigungen trennen. Durch Behandlung mit Weinsteinkohle und Umkrystallisiren aus Alcohol erhielt ich den Zucker in feinen sternförmig gruppirten Nadeln rein. So schwer der Zucker aus der alcoholischen Lösung des gereinigten Extractes in Krystallen erhalten werden kann, so leicht krystallisirt er, wenn er einmal ausgeschieden ist.

Bei der Untersuchung der äusseren Eigenschaften des Zuckers stiess ich (Keussler) bei der Untersuchung der wässrigen Lösung im Polaristrobometer von Wild auf eine wesentliche Abweichung von den Angaben Kubly's. Die wässrige Lösung desselben ist ganz ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht. Ich war anfänglich der Meinung, entweder einen wesentlich anderen Körper gefunden zu haben, oder es müsse dieser Zucker von einem entgegengesetzt drehenden begleitet werden,

der seine optische Wirksamkeit compensire. Bei näherer Vergleichung der äusseren Eigenschaften und ihrer quantitativen Zusammensetzung scheint der Unterschied nur in dem optischen Verhalten zu liegen. Der von mir dargestellte zeigte dieselbe Indifferenz gegen Gold-, Platin-, Quecksilber-, ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung, selbst nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Bei der Verbrennung erhielt ich Zahlen, die mit den von Kubly gefundenen gut übereinstimmen.

0,4475 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,6891 CO^2 und 0,2988 H^2O.

	Keussler	Kubly I	Kubly II	$C^{12}H^{22}O^{11}$	$C^{12}H^{26}O^{11}$	$C^6H^{14}O^6$
C =	41,988	41,517	41,858	42,10	41,61	39,56
H =	7,481	7,415	7,419	6,43	7,51	7,69

In der Hoffnung, in der Mutterlauge des erhaltenen Zuckers einen linksdrehenden zu finden, wurde ich getäuscht. Dieselbe war, nachdem sie mit Weinsteinkohle schnell und gut entfärbt worden, obwohl süss schmeckend, ebenfalls optisch inactiv. Die von mir und Kubly erhaltenen Zahlen stimmen aber durchaus nicht mit denen, welche die Formel des einfachen Mannits verlangt, überein, wenn auch die äusseren Eigenschaften des Productes denen des Mannits gleichkommen. Der Kohlenstoffgehalt ist von uns um ein Bedeutendes zu hoch gefunden. Von den Zuckerarten würde dieser mit dem Rohrzucker

noch am Besten passen, wenn der Wasserstoffgehalt von uns übereinstimmend nicht zu hoch gefunden wäre. Bis auf Weiteres glaube ich in diesem Zucker einen condensirten Alcohol, einen dem Dimannit ähnlichen Körper annehmen zu können, dessen procentische Zusammensetzung der von uns gefundenen noch am Besten entspricht. Vignon hat einen solchen aus dem Mannit dargestellt.

Vorversuche.

Meine nächste Aufgabe war es die Reindarstellung des Cathartomannits nach der von Kubly angegebenen und später auch von Keussler befolgten Methode zu versuchen. Als Material hierzu stellte mir Prof. Dragendorff eine grosse Quantität eines Extractes der Sennesblätter, welches in der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Witte in Rostock zur Darstellung der Cathartinsäure bereitet und nach Abscheidung der letzteren dem hiesigen pharmaceutischen Institute überlassen worden war, zur Verfügung. Es war ein dickflüssiges, mit Wasser und Weingeist leicht und in jedem Verhältnisse mischbares Fluidum von gesättigt dunkelbrauner Farbe, eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch, wiederwärtig bitterem Geschmack und saurer Reaction.

Ich schüttelte einige Pfund davon — wie Kubly es gethan hat — mit immer neuen Mengen Aethers so lange aus, bis letzterer fast farblos blieb. Das also behandelte Extract wurde mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat versetzt und nach 48 Stunden vom Niederschlage abfiltrirt. Die klare Flüssigkeit

wurde nun mit Bleiessig ausgefällt, und nach 2 Tagen vom Niederschlage abfiltrirt. Das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die abfiltrirte, bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit im Vacuo eingeengt, darauf mit frisch geglühter Kohle behandelt, welche aber die Farbe nur wenig beeinflusste. Nach dem weiteren Eindampfen im Vacuo hinterblieb ein intensiv braun gefärbtes Extract.

Einen Theil davon mischte ich mit dem mehrfachen Volumen 95° Alcohols. Das Gemenge trübte sich und nach kurzer Zeit hatte sich am Boden des Gefässes eine dickflüssige, braune, klebrige Substanz abgeschieden. Ich goss die darüber stehende klare Lösung ab und stellte sie verkorkt in den Eiskeller zur Krystallisation. Es hatte sich später noch ein Theil der braunen Masse am Boden abgesetzt. Von Krystallen fand ich aber auch nach mehreren Monaten keine Spur.

Einen anderen Theil behandelte ich ganz ebenso, nur mit dem Unterschiede, dass ich die Flasche mit der abgegossenen Lösung im Zimmer aufbewahrte. Auch hier hatte sich nochmals die braune, klebrige Masse ausgeschieden. Nach mehreren Monaten fand ich zwar in letzterer auch farblose Krystalle, es ist mir aber nicht gelungen dieselben von der anhängenden, klebrigen Masse zu befreien; übrigens war ihre Menge doch nur gering. In Wasser lösten sich diese Krystalle sehr leicht auf, ebenso in nicht starkem

Weingeist; absoluter Alcohol löste dagegen weder die Krystalle noch die schmierige Muttersubstanz.

Einen dritten Theil überschichtete ich in einer parallelwandigen Glasschale mit absolutem Alcohol, bedeckte letztere mit einer Glasplatte und liess sie auf dem Fensterbrett dem Lichte ausgesetzt mehrere Monate hindurch stehen. Auch hier war keine Krystallbildung eingetreten.

Einen Theil löste ich in heissem 90° Alcohol und fügte Aether hinzu. Die Flüssigkeit wurde anfänglich milchig, klärte sich jedoch bald auf, während an den Wänden und besonders auf dem Boden der Flasche sich die früher erwähnte Masse ausschied. Wie in letzterer, so fand auch in der abgegossenen Flüssigkeit keine Krystallisation statt.

Einen Theil trocknete ich mehrere Wochen über Aetzkalk, kochte dann die trockene, braune, an der Luft schnell feucht werdende Masse mit absolutem Alcohol aus und filtrirte heiss. Die alkoholische Lösung war kaum gelblich gefärbt. Beim Erkalten trübte sie sich und es setzte sich eine etwas bräunliche Masse ab, welche nach dem Abfiltriren dunkelbraun und klebrig wurde. Auch aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte Nichts aus.

Einen Theil trocknete ich viele Wochen über Aetzkalk und conc. Schwefelsäure, kochte ihn dann mit absolutem Alcohol aus und fügte zur filtrirten Lösung Aether. Es entstanden sehr voluminöse

weisse Flocken, welche sich aber sehr bald am Boden anhefteten und zu einer geringen Menge einschrumpften. Abfiltrirt, nahmen sie sofort eine braune Farbe und klebrige Beschaffenheit an.

Ich stellte dann selbst ein Sennaextract dar. 5 Pfd. Alexandriner Sennesblätter wurden mit destillirtem Wasser übergossen und 2 Tage lang stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde abgepresst und filtrirt, und die Blätter noch zweimal derselben Operation unterworfen. Die vereinigten Flüssigkeiten engte ich im Dampfbade unter Benutzung der Luftpumpe bis zur Syrupsconsistenz ein. Das erkaltete Extract wurde mit dem doppelten Volumen 90° Alcohols vermischt und 24 Stunden im Keller stehen gelassen; es bildete sich ein bedeutender Bodensatz, welcher wahrscheinlich nur aus Schleim und Salzen bestand. Die weingeistige Flüssigkeit hätte ich nach Kubly's Methode mit absolutem Alcohol so lange versetzen müssen, als sich noch ein Niederschlag bildet. Ich nahm aber wie von dieser, so auch von der Ausschüttelung des wieder eingeengten Extractes mit Aether und weiterer Behandlung mit neutralem Bleiacetat, Abstand, aus dem Grunde, weil bei der Behandlung mit Bleiessig die Cathartinsäure und der Farbstoff, an Blei gebunden, aus der Flüssigkeit entfernt werden. Dementsprechend destillirte ich von der weingeistigen Flüssigkeit den Alcohol im Dampfbade unter Luftverdünnung ab, verdünnte den Rückstand mit

Wasser und versetzte ihn so lange mit Bleiessig, als noch in einer abfiltrirten Portion durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels ein Niederschlag sich bildete. Den entstandenen sehr voluminösen gelbbraunen Niederschlag filtrirte ich nach zwei Tagen ab und entbleite die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Nach längerem Hindurchleiten von Luft — um nach Möglichkeit den Schwefelwasserstoff zu vertreiben — dampfte ich die gelbgefärbte Flüssigkeit im Dampfbade unter Luftverdünnung bis zur Extractconsistenz ein.

Ich überschichtete etwa die Hälfte davon in einer weiten parallelwandigen Glasschale mit dem doppelten Volumen absoluten Alcohols und liess sie mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Monate stehen. Später rührte ich die Masse häufig um. Von Krystallen war jedoch weder in der braunen Flüssigkeit, noch in der am Boden angesammelten dickflüssigen Masse etwas zu bemerken.

In einer anderen Portion hatte ich an Stelle des absoluten Alcohols 95-procentigen angewandt, aber mit demselben negativen Resultate.

Ich versuchte schliesslich in dieser Flüssigkeit die vom Bleiessig herstammende Essigsäure mit Ammoniak zu neutralisiren. Nach wenigen Tagen fand ich die Flüssigkeit in eine gelatinöse Masse verwandelt, in welcher unter dem Mikroskope zahlreiche äusserst feine Krystallnadeln zu sehen waren, welche sich um die amorphe Substanz nesterartig gelagert

hatten. Ich fügte noch 90° Alcohol hinzu, filtrirte die ausgeschiedene bräunlich gefärbte Masse ab und wusch sie mit ebensolchem Alcohol nach. Dann löste ich sie in kochendem 80°-procentigen Weingeiste, schüttelte die heisse Lösung mit frisch geglühter reiner Knochenkohle und liess die abfiltrirte Lösung — sie war jetzt nur noch gelblich gefärbt — in einem parallelwandigem Glasschälchen, mit Filtrirpapier bedeckt, bei ca. 40° Wärme verdunsten. Es hatten sich einige Krystalle in Form von Nadeldrusen gebildet, aber der übrige Theil war amorph. Beim Verbrennen auf Platinblech hinterliess diese, kaum gelblich gefärbte Substanz einen ebenso voluminösen weissen Rückstand, welcher sich bei der qualitativen Untersuchung als Calciumoxyd erwies. Ich ignorirte daher anfänglich diese Masse, welche in Wirklichkeit die Kalkverbindung der fraglichen Zuckerart gewesen ist.

Die von der amorphen Masse abfiltrirte braune Flüssigkeit war nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Inzwischen hatten sich in zwei Portionen des nach der Kubly'schen Methode behandelten Witte'schen Extracts, nachdem sie nach langem Stehen als zur Krystallisation unfähig betrachtet und deshalb von mir vernachlässigt worden waren, sehr zahlreiche Krystalle gebildet. Der Alcohol hatte sich verflüchtigt und die Masse war ganz dickflüssig geworden. Die Mutterlauge löste sich in wenig 90° Alcohol auf und wurde von den farblosen Krystallen abfiltrirt,

Längere Zeit hindurch war alle meine Mühe, darauf gerichtet, neue Quantitäten dieser Substanz zu erhalten, vollkommen vergeblich. Im Interesse des Lesers unterlasse ich es, die diesbezüglichen Versuche hier anzuführen.

Ich hatte gelegentlich bemerkt, dass in einem Extracte, welches bereits mit Aether, Bleiacetat und schliesslich mit Bleiessig behandelt worden war, auf Zusatz von viel absolutem Alcohol ein gelblicher Niederschlag sich bildete, welcher auf Zusatz von Wasser wieder verschwand. Ich versuchte eine kleine Menge der früher gewonnenen reinen Substanz in wenig Bleiessig zu lösen und absoluten Alcohol hinzuzufügen; es hatten sich sofort vollkommen weisse, sehr voluminöse Flocken ausgeschieden, welche nach einiger Zeit einen weissen Bodensatz bildeten, während derselbe reine Bleiessig mit absolutem Alcohol sich in jedem Verhältnisse klar mischte. Nun versuchte ich diese Erfahrung zur Gewinnung des mannitartigen Körpers auszubeuten. Ich gewann beträchtliche Quantitäten des gelblichen Niederschlages, aber verstand ihn nicht zu entfärben. Durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Herausfällen mit absolutem Alcohol nahm die bräunliche Färbung nur wenig ab, dagegen waren die Verluste dabei ausserordentlich gross. Lange wollte ich meine Zuflucht nicht zur Kohle nehmen, da ich grosse Verluste befürchtete — in der

Folge erwiess sich allerdings diese Voraussetzung als wenig zutreffend.

Ich bemerkte auch, dass, wenn man den entbleiten Extractrückstand mit Kalkmilch bis zur Trockene eindampft, und die Masse mit wenig Wasser auszieht und dem gelblichen Filtrate viel absoluten Alcohol zusetzt, sich auch in diesem Falle ein sehr bedeutender Niederschlag bildet, welcher beim Verbrennen Calciumoxyd hinterlässt. Der Niederschlag, den ich mir bald in genügender Menge darstellte, war gelb gefärbt und ich konnte anfänglich ihn ebenfalls nicht entfärben Analoge Resultate erhielt ich, wenn statt Kalkmilch Barÿumhydrat genommen wurde. Später überzeugte ich mich, dass solche wässrige Lösungen beim Behandeln mit Kohlensäure nur das überschüssige Hydrat fallen lassen, während die Cathartomannit-Verbindungen nur wenig angegriffen werden Ebenso erkannte ich auch, dass beim Schütteln der heissen Lösungen mit frisch geglühter Kohle dieselben entfärbt werden, ohne dass von der betreffenden Kalk-, resp. Baryt- oder Bleiverbindung allzugrosse Mengen eingebüsst werden.

Ich habe aus solchen entfärbten Lösungen die Base mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Alcohol ausgefällt und das saure Filtrat unter einer Glasglocke in luftverdünntem Raume über conc. Schwefelsäure stehen, resp. austrocknen lassen. Die syrupdicke Flüssigkeit überschichtete ich mit absolutem Al-

cohol. Nach der Verflüchtigung des Weingeistes fand ich auch wirklich krystallinische Cathartomannit-Ausscheidungen, aber schon zu einer Zeit, wo ich mir bereits auf anderem Wege grössere Mengen der Substanz dargestellt hatte.

Ich versuchte endlich nochmals den Cathartomannit mit Hilfe von Kohle aus essigfreier Extractlösung darzustellen und erhitzte zu diesem Behufe auf dem Dampfbade das ursprüngliche mit Wasser verdünnte Witte'sche Extract mit Bleioxyd 24 Stunden, darauf filtrirte ich die heisse Flüssigkeit vom Bleiniederschlage ab. Letzterer hatte bedeutend dunklere Farbe als das angewandte Bleioxyd. Das Filtrat war immer noch stark braun gefärbt, aber bedeutend weniger intensiv als das verdünnte Extract. Es wurde auf dem Dampfbade unter Luftverdünnung bis zur Syrupsconsistenz eingeengt. Von diesem stark bleihaltigen Extracte wurden etwa 100 Grm. mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, auf dem Dampfbade erhitzt und mit frisch geglühter und noch heisser gereinigter Knochenkohle anhaltend und kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt, die Kohle mit etwas Wasser nachgewaschen, die Flüssigkeit wieder erhitzt und mit einer neuen Menge frisch geglühter Kohle geschüttelt. Zu einer jedesmaligen Ausschüttelung wurden etwa 10—15 Grm. Kohle verwendet; es gelang mir auch wirklich dadurch das Extract bis auf einen schwach gelben Farbenton zu entfärben. Ich

fällte das noch vorhandene Blei mit Schwefelwasserstoff aus und engte die jetzt fast farblose Flüssigkeit auf dem Dampfbade im Vacuo ein, brachte den gelbgefärbten Syrup in eine weite Glasschale, überschichtete ihn mit dem doppelten Volum absoluten Alcohols und liess ihn mit einer Glasplatte bedeckt stehen. Auch jetzt trat keine Krystallisation ein. Nach etwa zwei Wochen vermischte ich die untere syrupöse Schicht mit dem darüber stehendem Weingeist und stellte die Schale unter eine Glasglocke über concentrirte Schwefelsäure, wobei die Luft nach Möglichkeit evacuirt und die Schwefelsäure öfters umgeschüttelt und erneuert wurde. Der Weingeist hatte sich bereits verflüchtigt, als sich noch immer kein krystallinisches Produkt gebildet hatte Da der dickflüssige Rest mit absolutem Alcohol sich nicht mischte, so verdünnte ich ihn mit Methylalcohol und liess ihn wieder über concentrirte Schwefelsäure stehen. Nach etwa einer Woche hatte sich der Holzgeist verflüchtigt und es war ein Krystallbrei hinterblieben, welcher fast gar keine Mutterlauge sehen liess. Die mit Methylalcohol angerührte Krystallmasse brachte ich aufs Filter, wusch erst mit Methylalcohol, dann mit absolutem Alcohol ab und trocknete die reinen Krystalle an freier Luft.

Reindarstellung des Cathartomannits.

Meine bisher angestellten Versuche den Cathartomannit zu gewinnen fussten auf der Annahme, dass das Auskrystallisiren desselben am ehesten, wenn nicht ausschliesslich, aus alcoholischer Lösung geschehen könne, auf welchen Grundsatz ja auch die Darstellungsmethoden der meisten Zuckerarten gegründet sind. Erst in der zwölften Stunde ist es mir gelungen von diesem Irrthume abzukommen und nachstehende Darstellungsmethode zu finden, welche an Leichtigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig lässt.

Ich verdünnte das Witte'sche Extract der Sennesblätter mit dem doppelten Volum Wasser, fügte eine entsprechende Menge Bleioxyd hinzu, erhitzte das Gemisch unter häufigem Umschütteln 24 Stunden auf dem Dampfbade und filtrirte. In das braun gefärbte Filtrat wurde so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Tüpfelprobe vollständige Entbleiung zeigte. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Dampfbade unter Luftverdünnung bis zur Syrupsconsistenz eingeengt und, auf flache Teller gegossen, über Aetzkalk gestellt. Nach fünf Wochen fand ich auf beiden Tellern die gesättigt dunkelbraune Masse kaum

knetbar und ihre Oberfläche uneben, unter dem Mikroskope zeigte sich die braune Masse von unzähligen schön ausgebildeten Krystallen durchsetzt. Ich brachte sie in ein Glasgefäss, übergoss mit dem doppeltem Volum Methylalcohol und schüttelte so lange, bis die Mutterlauge sich aufgelöst hatte. Die Krystalle wurden abfiltrirt, erst mit Methylalcohol, dann mit absolutem Aethylalcohol nachgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. In der vom Methylalcohol — durch Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz — befreiten Mutterlauge bildeten sich nach 3—4 Wochen neue Krystallmengen.

Berücksichtigt man die Angabe von Kubly über Cathartinsäure, dass essigsaures Bleioxyd mit derselben einen röthlich-braunen (flockigen) Niederschlag giebt, so kann die Darstellung des Zuckers aus Sennesblättern gleichfalls keine Schwierigkeiten bieten. Dieselben wären mit kaltem Wasser zu übergiessen, nach etwa 24 Stunden abzupressen und nochmals mit Wasser zu behandeln. Die vereinigten Flüssigkeiten wären auf dem Dampfbade im Vacuo bis zur Syrupsconsistenz einzudampfen, das gewonnene Extract mit dem doppelten Volum Alcohol von 90° zu mischen und etwa 24 Stunden stehen zu lassen. Die vom ausgeschiedenen Schleim und Salzen abfiltrirte Flüssigkeit wäre durch Destillation vom Alcohol zu befreien und weiter mit Bleioxyd nach der obenangegebenen Methode zu behandeln.

Procentische Zusammensetzung und Formel des Cathartomannits.

Dasjenige Präparat, welches ich zuerst in geringer Menge rein erhalten hatte, benutzte ich, ausser zur Feststellung einiger physikalischer Eigenschaften, auch zu folgenden zwei Elementaranalysen.

Die Einäscherung ergab 0,85 % Aschengehalt.

a) 0,3415 Grm. bei 110° getrockneter = 0,3386 Grm. wasser- und aschefreier Substanz gaben beim Verbrennen im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome:

0,5435 CO^2 = 43,777 % C.

0,2195 H^2O = 7,203 % H.

b) 0,3365 bei 110° getrockneter = 0,3336 Grm. wasser- und aschefreier Substanz gaben:

0,5312 CO^2 = 43,427 % C.

0,2230 H^2O = 7,427 % H.

Mittel: 43,602 % C und 7,315 % H.

Später dargestellte reine und aschenfreie Substanz lieferte folgende Resultate:

a) 0,3701 bei 110° getrockneter Substanz gaben:

0,5905 CO^2 = 43,514 % C

0,2450 H^2O = 7,355 % H.

b) 0,3379 derselben Substanz gaben:

0,5432 CO^2 = 43,843 % C.

0,2228 H^2O = 7,326 % H.

Mittel: 43,678 % C und 7,3407 % H.

Diese Resultate stimmen also ziemlich gut mit einander überein. Aber sie weichen von dem Kubly'- und Keussler'schen ab. Ich stelle sie der Uebersichtlichkeit halber neben einander.

Kubly fand:	a.	41,517 %	C	und	7,415 %	H.
	b.	41,858	„	„	7,419	„
Keussler „		41,988	„	„	7,481	„
Seidel „	a.	43,777	„	„	7,203	„
	b.	43,427	„	„	7,427	„
	c.	43.514	„	„	7,355	„
	d.	43 843	„	„	7,326	„

Kubly gab dem qu. Zucker die Formel $C^{21}H^{44}O^{19}$. Keussler hält ihn für einen Dimannit, entsprechend der Formel $C^{12}H^{26}O^{11}$. Meine Resultate weisen ihm die Formel $C^6H^{12}O^5$ zu. Denn es fordern:

$C^{21}H^{44}O^{19}$	— 42,00 %	C	und	7,33 %	H.
$C^{12}H^{26}O^{11}$	— 41,61	„	„	7,51	„
$C^6H^{14}O^6$	— 39,56	„	„	7,69	„
$C^{12}H^{22}O^{11}$	— 42,10	„	„	6,43	„
$C^6H^{12}O^5$	— 43,90	„	„	7,32	„
Gefunden	— 43,68	„	„	7,34	„

Da nun dieser Zucker den fünfwerthigen Alcoholen Quercit und Pinit und auch den Abkömmlingen

des Mannits und Dulcits — Mannitan und Dulcitan — isomer ist, aber dem Mannit selbst und seinen Isomeren nach seiner procentischen Zusammensetzung und chemischem Charakter weiter steht, so finde ich den von Kubly ihm gegebenen Namen Cathartomannit für unpassend und nenne ihn Sennit, um damit an sein Vorkommen in den Sennesblättern und durch die Endung an seine Zugehörigkeit zu Quercit und Pinit, die auch durch qualitative Reactionen wahrscheinlich gemacht wird, zu erinnern.

Verhalten des Sennits gegen Agentien.

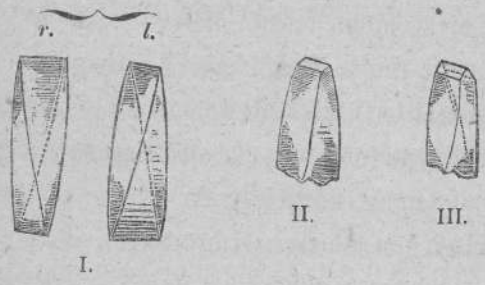
Kubly führt an, dass der Sennit der geistigen Gährung nicht fähig sei; ich kann diese Behauptung bestätigen. Ich brachte 0,7712 Grm. Sennit, in 4 Cc. Wasser gelöst, mit 1 Cc. einer Mischung von Hefe und Wasser in ein Eudiometer über Quecksilber. Nebenbei stellte ich einen Parallelversuch mit Wasser und der gleichen Hefemenge an einem 20—26°C. warmen Ort an. Während der nächsten 3 Tage erfolgte in beiden Fällen keine merkliche Spur von Kohlensäureentwickelung. Als ich darauf in das zweite Eudiometer ein Stückchen Traubenzucker einführte, erfolgte daselbst in kurzer Zeit eine bedeutende Gasentwickelung.

Eine wässrige Sennitlösung verhindert die Fällung des Kupferhydrates durch Alkali, reducirt aber ersteres selbst nach vorhergegangenem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht. Auch Quecksilber-, Platin- und Goldlösungen, desgleichen wässriges und ammoniakalisches salpetersaures Silber, werden von ihr, selbst beim Erhitzen, nicht reducirt. Alle diese Kubly'schen Angaben habe ich als richtig befunden und kann sie mit einigen weiteren ergänzen. Eine

wässrige Sennitlösung verhindert auch die Fällung des Eisenhydrates durch Alkali, sie ist ohne Einwirkung auf alkalische Kaliumquecksilberjodidlösung und reducirt auch nicht Wismuthhydrat. Bleiessig löst den Sennit auf; aus solcher Lösung wird durch Zusatz von Alcohol ein weisser Niederschlag gefällt, welcher auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Concentrirte Schwefelsäure löst den Sennit farblos auf, die Lösung bleibt auch beim Stehen farblos, beim Erhitzen schwärzt sie sich unter Ausscheidung von Kohle. Concentrirte Salpeterschwefelsäure löst den Sennit farblos auf und die Solution verändert sich auch nicht beim Stehen. Eine solche Lösung ist mit Wasser ohne Trübung resp. ohne Ausscheidung von weissen Flocken mischbar, oder letztere bilden sich nur in geringer Menge; trocknet man solche Ausscheidungen und erhitzt sie, so verpuffen sie (siehe übrigens weiter). Dampft man Sennit mit einer genügenden Menge verdünnter Salpetersäure ein, so entsteht Oxalsäure. Da das Oxydationsproduct sich in Wasser sehr leicht löst, so scheint dabei keine Schleimsäure gebildet zu werden.

Physikalische Eigenschaften des Sennits.

Der Sennit bildet microscopische, durchsichtige, wasserhelle, stark lichtbrechende Krystalle des rhombischen Systems in hemiedrischer Ausbildung. Es sind vorherrschend Sphenoïde ($^{r}/_{1}\ \frac{P}{2}$) mit gekrümmten Flächen, wie in Fig I; die basische Endfläche (oP) Fig. II und eine stumpfere Hemipyramide ($\frac{mP}{2}$)



I. II. III.

Fig. III selten angedeutet. Die Krystalle vereinzelt, frei oder zwillingsartig durcheinander gewachsen, oder strahlig und büschelförmig gruppirt. Bei der Durchsichtigkeit der Krystalle und dem Durchscheinen der nach unten liegenden Kanten glaubt man auf den ersten Blick vierflächige Pyramiden zu sehen [1]).

Den Schmelzpunkt bestimmte ich nach der von

1) Die krystallographische Bestimmung habe ich der Güte des Herrn Prof. emer. Dr. C. Grewingk zu verdanken.

Prof. Dragendorff[1]) empfohlenen Methode. Bei den mehrmals wiederholten Bestimmungen zeigte das Thermometer im Momente des Schmelzens der Substanz 183°. Nach der von Thorpe aufgestellten Formel

$$T = t + 0{,}000143\ n\ (t - t_1)^2)$$

berechnet, ist der corrigirte Schmelzpunkt

$T = 183^0 + 0{,}000143 \times 126\ (183 - 37) = \mathbf{185.6}^0$

Ich bestimmte die Löslichkeit des Sennits, als mir die letzterwähnte ergiebige Darstellungsmethode noch unbekannt und ich nur im Besitze geringer Mengen des Untersuchungsobjectes war. Als es mir an letzterem nicht mehr fehlte, hatte ich nicht mehr die nöthige Zeit weitere Löslichkeitsbestimmungen, besonders für heisse Flüssigkeiten, anzustellen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Sennits in Wasser bei Zimmertemperatur, welche zu dieser Zeit — es war in den heissen Junitagen — zwischen 18 und 21 °C. schwankte, wurden 0,1041 Grm. Sennit, welcher längere Zeit im Exsiccator über conc. Schwe-

---

1) Die qual. und quant. Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen. 1882, pag. 13.

2) T corrigirte Temperatur
t beobachteter Thermometerstand,
t_1 mittlere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens.
n Länge des herausragenden Fadens in Graden des Thermometers,
0,000143 empirischer Coëfficient. — Siehe Journal of chem. Soc. 37, pag. 166– 1880; auch physik.-chem. Tabellen von Dr. H. Landolt und Dr. R. Börnstein Berlin. Verl. J. Springer. 1883, pag. 66.

felsäure und Aetzkalk gestanden hatte, in ein abgewogenes trockenes Gläschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel gebracht und alle 2—3 Stunden $^1/_{20}$ Cc. destillirten Wasssers hinzugefügt, bis zur vollständigen Lösung. Nach dem drittmaligen Hinzufügen blieb noch ein Theil ungelöst, das vierte $^1/_{20}$ Cc. löste ihn sofort. Beim Nachwiegen erwies sich, dass im Ganzen 0,1758 Grm. Wasser verbraucht waren. Man kann hieraus den Schluss ziehen, dass der Sennit sich etwa in $1^3/_4$ Thln. Wasser von ca. 20° löst.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen für andere Lösungsmittel wurde ein Ueberschuss der Substanz mit der betreffenden Flüssigkeit übergossen und unter häufigem Umschütteln 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde vorsichtig abgegossen, resp. in ein trocknes Gläschen unter Verhütung des Verdunstens filtrirt, die dem Gewichte nach bekannte Menge des Filtrats in abgewogene parallelwandige Gläschen gebracht und letztere, nach dem Verdunsten der Flüssigkeit im Trockenschranke des Dampfapparates und Stehen im Exsiccator, gewogen. Die beim ersten Male ungelöst gebliebene Menge des Sennits wurde mit demselben Lösungsmittel in derselben Weise noch zweimal behandelt, und hier nur die Ergebnisse der zweiten, dritten und folgenden Bestimmungen verwerthet.

I. Löslichkeitsbestimmungen in absol. Alcohol (sp. G. 0,7945 bei 21° C.)

2. Best. 3,4750 Grm. Lösung gaben 0,0079 Grm. Sennit = 440 : 1.

3. Best. 4,9335 Grm. Lösung gaben 0,0110 Grm. Sennit = 448 : 1.

II. Löslichkeitsbestimmungen in 90° Alcohol (sp. G. 0,8365 bei 21° C.)

2. Best. 4,3705 Grm. Lösung gaben 0,0930 Grm. Sennit = 47 : 1.

3. Best. 3,8515 Grm. Lösung gaben 0,0799 Grm. Sennit = 48 : 1.

III. Löslichkeitsbestimmungen in Methylalcohol (sp. G. 0,7925 bei 21° C.)

2. Best. 4,4360 Grm. Lösung gaben 0,0544 Grm. Sennit = 81 : 1.

3 Best. 6,7885 Grm Lösung gaben 0,0825 Grm Sennit = 82 : 1.

IV. Löslichkeitsbestimmungen in absol Aether.

3. Best. 8,8100 Grm. Lösung gaben 0,0008 Grm. Sennit = 11000 : 1.

4. Best. 10,4300 Grm. Lösung gaben 0,0010 Grm. Sennit = 10400 : 1.

Man kann nach diesen Resultaten annehmen, dass der Sennit bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in etwa 1 3/4 Thln. Wasser, 450 Thln. absoluten und 48 Thln. 90° Aethylalcohols, 82 Thln. Methylalcohol und 10500 Thln. wasserfreien Aethers löslich ist.

In den heissen Flüssigkeiten ist er bedeutend leichter löslich.

Die wässrige Lösung des Sennits zeigt neutrale Reaction und süssen Geschmak. Der polarisirte Lichtstrahl wird von ihr nach rechts abgelenkt.

Um die Grösse der Ablenkung zu ermitteln, wurden 2,3206 Grm. Sennit in einem graduirten Messcylinder in einigen Cc. Wasser gelöst und die Lösung bis auf 15 Cc. verdünnt. Mit letzterer wurde ein 5 Cm. langes, 6 Cc. fassendes Rohr eines Wild-schen Polaristrobometers gefüllt. Als Lichtquelle wurde die über Kochsalz geführte Flamme eines Bunsen'schen Brenners benutzt. Nachdem ich mit dem qu. Instrumente mehrere Vorversuche angestellt hatte, führte ich am nächsten Tage die nachstehenden Beobachtungen aus. Ich gebe sie in ihrer wirklichen Reihenfolge wieder. Das Thermometer zeigte während ihrer Auflösung 20,3° C.

Ein leeres Rohr . .	253°92	254°06	5°00	5°045
	254 02			
	254 20			
	254 12			
Das gefüllte Rohr .	259°00	259°06		
	259 20			
	259 12			
	258 91			
	348°60	348°78	4°95	
	348 82			
	348 80			
	348 88			
Das leere Rohr .	343°96	343°83		
	343 58			
	343 88			
	343 88			
	73°50	73°52	5°10	
	73 64			
	73 50			
	73 44			
Das gefüllte Rohr .	78°54	78°62		
	78 52			
	78 60			
	78 80			
	168°64	168°63	5°21	
	168 68			
	168 58			
	168 62			
Das leere Rohr . .	163°24	163°42		
	163 48			
	163 40			
	163 56			

Der beobachtete Ablenkungswinkel ist dem entsprechend = 5°045. Hieraus lässt sich nach der Formel

$$[\alpha]_{D_i} = \frac{a \cdot v}{p \cdot l}$$

— in welcher a der beobachtete Ablenkungswinkel, v das Volum der Lösung in Cc, p die Gewichtsmenge der zu untersuchenden Substanz und l die Länge der Flüssigkeitssäule, in Decimetern ausgedrückt, bedeutet, — berechnen:

$$[\alpha]_{D_i} = \frac{5°045 \cdot 6}{0.92824 \cdot 0{,}5} = 65°22.$$

Wie bereits a. O. erwähnt worden, hat Kubly den Ablenkungswinkel des Sennits zu + 51°3 gefunden. Keussler berichtet dagegen, dass sein Zucker, dessen Eigenschaften und quantitative Zusammensetzung mit den Kubly'schen Angaben übereinstimmten, ganz ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht gewesen sei. Nach meinen Versuchen ist es nicht zu bezweifeln, dass Kubly seine Versuche mit demselben Körper wie ich angestellt hat; sein Präparat war nur noch nicht ganz rein. Aber Keussler hat bei seinen Polarisationsversuchen entschieden keinen freien Zucker unter Händen gehabt. Diese Behauptung ist gewagt, wenn man berücksichtigt, dass Keussler's Zucker sonst alle Eigenschaften des Kubly'schen Cathartomannits und auch dessen quantitative Zusammensetzung besessen habe. Es wäre jedoch möglich, dass Keussler zum Polarisationsversuche ein anderes Präparat als zur Elementaranalyse angewandt habe.

Ich vermuthe, dass jenes Präparat die Kalkverbindung des Sennits gewesen ist; eine solche ist — wie ich mich überzeugt habe — wirklich ganz ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, verdient weit mehr die Kubly'sche Bezeichnung „unlöslich in absolutem Alcohol" und ist bei der Kubly'schen Darstellungsmethode leicht zu gewinnen, wenn man die vom Bleiacetat herrührende Essigsäure mit Ammoniak abstumpft.

Farbenreactionen für Sennit, Quercit, Pinit und Inosit.

Bei der Untersuchung des Oxydationsproduktes des Sennits stiess ich auf einige auffallende Farbenwechsel desselben. In weiterer Verfolgung dieser Erscheinung gelangte ich zu nachstehenden Resultaten:

Uebergiesst man einige Körnchen des Sennits in einem kleinen Platinschälchen mit etwa 1—2 Cc. verdünnter Salpetersäure und dampft die Lösung auf dem Dampfbade zur Trockene, so erhält man eine schneeweisse, zarte, trockene oder klebrige Masse wie sie auch Inosit, Quercit und Dulcit liefern. Bei Rohrzucker, Traubenzucker etc. hinterbleibt bei gleicher Behandlung eine braune oder rothbraune Masse. Bei noch anderen zucker- oder mannitartigen Körpern ist der Rückstand zwar weiss, aber nicht voluminös.

Ich habe minimale Portionen von solchen Rückständen mit folgenden Reagentien behandelt.

Begiesst man das Oxydationsproduct von Sennit, Inosit oder Quercit mit einem Tropfen Ammoniak, so färbt sich dasselbe intensiv gelb und löst sich sehr

leicht auf. Hat man von der qu. Masse etwas mehr genommen, so ist die Flüssigkeit gelbroth. Nach einiger Zeit erlischt die Farbe.

Nimmt man statt Ammoniak eine Lösung von Natriumacetat, so löst sich die Masse mit rein gelber, aber nie mit rothgelber Farbe auf.

Wendet man verdünnte Natronlauge an, so löst sich das Product von Sennit und Inosit mit mehr oder weniger rein-grüner oder auch gelbgrüner Farbe auf. Nach kurzer Zeit bildet sich in der Flüssigkeit in der Mitte des Uhrgläschens ein feinkörniger, intensiv violett gefärbter Niederschlag. Die Flüssigkeit verliert gleichzeitig ihre grüne Färbung und wird nach einiger Zeit mehr oder weniger farblos. Der Niederschlag erhält länger seine violette Farbe, später erlischt auch sie.

Fügt man zu der in einem Tropfen Ammoniak aufgelösten Masse einen Tropfen Chlorcalciumlösung, so entsteht, falls sie von Sennit herrührt, ein bräunlicher Niederschlag, welcher bald mehr oder weniger roth oder wenigstens braunroth wird. Bei dem Rückstand von Inosit ist diese Reaction weniger ausgesprochen, wenigstens bei geringen Mengen; auch für Sennit kann ihr nur eine untergeordnete Bedeutung zugesprochen werden.

Viel schöner und charakteristischer sind die beiden folgenden Farbenreactionen.

Fügt man zu dem in Ammoniak aufgelösten Rück-

stande einen Tropfen Chlorbaryum, so entsteht ein gelblich- oder röthlichbrauner Niederschlag; nach wenigen Minuten zeigt sich dann am Rande der Flüssigkeit ein schwacher rosarother Saum, welcher immer mehr und mehr an Umfang und Intensität zunimmt. Nach 24 Stunden oder auch schon früher ist der ganze Niederschlag ausgetrocknet, der Rückstand von schöner himbeerrother Farbe. Dieselbe ist nicht nur beständig, sondern wird womöglich in den nächsten Tagen noch feuriger. Sie tritt bei Anwendung minimaler Mengen Substanz mit grosser Leichtigkeit bei Sennit und Inosit, etwas schwieriger bei Quercit ein. Ich wollte gerne diese Reaction auch am Pinit, welcher, ähnlich wie Quercit, ein Isomer des Sennits ist, versuchen. In Ermangelung desselben ist mir von freundlicher Seite eine kleine Menge Cambialsaft der Pinus silvestris zur Verfügung gestellt. Derselbe ist aus der Cambialschicht ausgepresst, eingeengt, mit dem mehrfachen Volum Alcohol versetzt worden, um Schleim und Salze zu fällen, und schliesslich wieder bis zur Extractconsistenz eingedampft. Er enthält — nach seiner Reductionsfähigkeit für Fehling'sche Kupferlösung zu urtheilen — Glycosen und Saccharosen und soll ausserdem Pinit enthalten. Ich habe eine geringe Menge der braunen, klebrigen Masse mit verdünnter Salpetersäure eingedampft und erhielt ziemlich weisses, voluminöses Oxydationsprodukt, welches sich in Ammoniak mit gelber Farbe löste. Auf Zu-

satz von Chlorbaryum entstand ein gelbbräunlicher Niederschlag. Nach einiger Zeit zeigte sich an den Rändern die bekannte zarte Rosafärbung, welche später noch intensiver hervortrat.

Von derselben Seite erhielt ich auch 10 Cc. einer analogen farblosen alcoholischen Flüssigkeit; es war dies der mit Alcohol behandelte Cambialsaft einer Weidenspecies. Ich dampfte denselben anfänglich für sich und dann mit verdünnter Salpetersäure ein. Ich bekam einen weissen Rückstand, der auf Zusatz von Ammoniak und Chlorbaryum nur eine gelbe Färbung annahm; der Weidensaft verhält sich also in diesem Falle ganz anders als der Cambialsaft von Pinus silvestris. Es sei beiläufig bemerkt, dass auch der Weidensaft glycosen- und saccharosenhaltig ist.

Wiederholt man diese Versuche, in der Weise dass man an Stelle des Chlorbaryums Chlorstrontium anwendet, so entsteht anfänglich ebenfalls ein mehr oder weniger braun gefärbter Niederschlag, worauf die Mischung sehr bald am Rande eine zarte Rosafärbung erkennen lässt. Im Verlaufe der nächsten Stunden tritt die Färbung immer intensiver auf und zeigt einen schönen Dichroismus, welcher nach dem Eintrocknen am stärksten ausgesprochen ist: im reflectirten Lichte erscheint der Rückstand metallglänzend, schön cantharidengrün, im durchfallenden dagegen schön rosaroth. Sennit und Inosit und der Cambialsaft von Pinus silvestris (eventuell Pinit) geben die Reaction

sehr leicht und schön. Bei dem Quercit ist sie schwieriger hervorzurufen, aber auch hier tritt sie schliesslich auf. Bei anderen Mannit- oder Zuckerarten wie z. B. Dulcit, Mannit, Rohrzucker, Traubenzucker u. a. ist nichts ähnliches zu erreichen; desgleichen auch nicht bei dem oben erwähnten Cambialsaft der Weide.

Eine sehr ähnliche Reaction erhält man, wenn der Oxydationsrückstand direct mit Aluminiumacetatlösung behandelt wird. Es tritt alsbald eine zarte, aber nicht zu übersehende Rosafärbung der Flüssigkeit ein, welche an Intensität zunimmt; auch in diesem Falle ist im reflectirten Lichte eine metallglänzende, cantharidengrüne Farbe zu beobachten. Diese Reaction erhielt ich bei Sennit und Inosit sehr leicht und schön, sie ist mir dagegen für Quercit nicht gelungen; ob sie hier überhaupt nicht auftritt, lasse ich einstweilen dahingestellt.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass die charakteristische Reaction auf Zusatz von Chlorbaryum oder Chlorstrontium sofort auftritt, wenn man den Oxydationsrückstand nicht in Ammoniak, sondern in Natriumacetatlösung auflöst.

Calcium-, Baryum- und Bleiverbindung des Sennits.

Als mir die Darstellung des Sennits aus dem Witte'schen Extracte nicht gelingen wollte, stellte ich (wie bereits früher erwähnt) selbst ein Extract nach der Kubly'schen Methode dar. Aber auch damit hatte ich keinen besseren Erfolg. Nach längerer Zeit fügte ich zu einem Theile Ammoniak hinzu, um die freie Essigsäure abzustumpfen, da vielleicht diese die Krystallisation verhindern könne. Nach wenigen Tagen hatte sich die alcoholische Flüssigkeit in eine gallertartige Masse verwandelt. Ich filtrirte letztere ab, wusch sie mit Alcohol nach, löste in 80° Weingeist, entfärbte nach Möglichkeit mit frisch geglühter Knochenkohle, filtrirte und liess die Lösung bei ca. 40° Wärme verdunsten. Es hinterblieb eine amorphe, gelbliche, voluminöse Masse, welche beim Verbrennen auf Platinblech, als ebenso voluminöse Asche, Calciumoxyd hinterliess. Es handelt sich hier um die Calciumverbindung des Sennits.

Ich stellte mir später diese Verbindung auf folgende Weise dar.

Das mit Bleioxyd auf dem Dampfbade erhitzte

abfiltrirte und mit Schwefelwasserstoff entbleite Extract wird mit Kalkmilch auf dem Dampfbade bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. In den bräunlich gefärbten Auszug wird so lange Kohlensäuregas eingeleitet, bis der entstehende kohlensaure Kalk sich wieder aufgelöst hat. Die Flüssigkeit wird einige Zeit auf dem Dampfbade erhitzt, filtrirt, die heisse Flüssigkeit mehrmals mit Kohle bis zur Entfärbung geschüttelt und bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wird mit dem gleichen Volum Alcohol von 90° verdünnt, filtrirt und mit dem mehrfachen Volum absol. Alcohols versetzt. Die ganze Flüssigkeit verwandelt sich hierbei in eine mehr oder weniger feste gallertartige Masse. Letztere wird von der Mutterlauge abfiltrirt, mit Alcohol nachgewaschen, zwischen Filtrirpapier ausgepresst und im Exsiccator getrocknet. Es hinterbleibt eine leichte, weisse, amorphe Masse, welche sich sehr leicht in Wasser und schwachem Weingeist, wenig in starkem Alcohol löst und fast unlöslich in absolutem Alcohol ist. Methylalcohol löst dagegen beträchtliche Mengen davon auf.

Zur Bestimmung des Calciumgehalts verbrannte ich die bei 110° getrocknete Substanz und glühte den Rückstand im Hempel'schen Ofen.

a. 0,5654 Grm. gaben 0,1480 Grm. CaO = 18,697 % Ca
b. 0,4001 „ „ 0,1046 „ „ = 18,673 „
Mittel: 18,68 % Ca.

Die Formel $C^6H^{10}CaO^5$ verlangt:

C^6 = 72 oder 35,64 % gefunden:
H^{10} = 10 „ 4,95
Ca = 40 „ 19,80 — 18,68 % Ca
O^5 = 80 „ 39,60

Die Nichtübereinstimmung des erhaltenen mit dem verlangtem Werthe liess das Vorhandensein freien Sennits vermuthen. Ich kochte daher die Kalkverbindung mit absolutem Alcohol aus. Die wieder getrocknete und zuletzt bei 110° erhitzte Substanz gab beim Verbrennen folgende Resultate:

a 0,3765 Grm. gaben 0,1073 Grm. CaO = 20,356 % Ca
b 0,4777 „ „ 0,1366 „ „ = 20,425 „
Mittel: 20,39 % Ca.

In ganz analoger Weise stellte ich eine Barytverbindung dar. Dieselbe zeigte auch ganz ähnliche Eigenschaften, wie die Kalkverbindung. Den Baryumgehalt bestimmte ich als schwefelsauren Baryt. Die ersten zwei Bestimmungen gaben folgende Werthe:

a. 0,6086 Grm. gaben 0,4276 Grm. $BaSO^4$ = 41,311 % Ba
b. 0,3504 „ „ 0,2445 „ „ = 41,027 „
Mittel: 41,17 % Ba.

Nach dem Auskochen mit absol. Alcohol bekam ich:

a. 0,3421 Grm. gaben 0,2703 $BaSO^4$ = 46,484 % Ba
b. 0,4525 „ „ 0,3584 „ = 46,599 „
Mittel: 46,54 % Ba.

Die Formel $C^6H^{10}BaO^5$ erfordert:

C^6	= 72	oder	24,06 %	gefunden:
H^{10}	= 10	„	3.34	„
Ba	= 137,2	„	45,86	„ — 46,54 % Ba
O^5	= 80	„	26,74	„

Die Bleiverbindung erhielt ich, indem ich das mit einem bedeutenden Ueberschuss von Bleiessig versetzte und vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Extract mit viel absol. Alcohol mischte. Es schieden sich dann grosse, weisse Flocken ab, welche sehr bald zu Boden sanken. An der Luft färbte sich dieser weisse Niederschlag, röthlich bis braun. Ich lösste ihn in Wasser, erhitzte die trübe, braune Lösung auf dem Dampfbade und schüttelte sie mit frisch geglühter Kohle bis zur Entfärbung. Die Lösung wurde weiter mit Kohlensäure behandelt, erhitzt, filtrirt, etwas eingeengt und mit viel absol. Alcohol versetzt. Ich erhielt hierbei keine gelatinöse Masse sondern einen weissen Niederschlag. Diese abfiltrirte, mit Alcohol nachgewaschene, im Exsicator getrocknete und vor der Verbrennung bei 110° erhitzte Bleiverbindung lieferte beim Glühen im Hempel'schen Ofen:

a. 0,6482 Grm gaben 0,3982 Grm. PbO = 57,043 % Pb
b. 0,4108 „ „ 0,2516 „ „ = 56,735 „
Mittel: 56,89 % Pb.

Die Formel $C^6H^{10}PbO^5$ verlangt:

C^6	= 72	oder	19,46 %	gefunden:
H^{10}	= 10	„	2,70	
Pb	= 208	„	56,22	56,89 % Pb.
O^5	= 80	„	21,62	

Die Resultate dieser Versuche zeigen, dass der Sennit ziemlich constante Calcium-, Baryum- und Bleiverbindungen giebt, welche durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und in welchen zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom des zweiwerthigen Metalls vertreten sind.

Acetylverbindung des Sennits.

Die ermittelten Eigenschaften des Sennits, in Verbindung mit seiner Formel $C^6H^{12}O^5$ lassen in ihm einen fünfwerthigen Alcohol vermuthen, ähnlich wie dieses durch Homann [1] für den Isomer des Sennits, den Quercit, nachgewiesen ist.

Meine diesbezügliche Aufgabe war es nun aus dem Sennit einen Ester mit dem Maximum an Säureradicalen darzustellen und die Zahl der letzteren durch die Elementaranalyse festzustellen. Als besonders hierzu geeignet muss der Essigsäureester gelten, welcher bekanntlich aus mehrwerthigen Alcoholen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid leicht darzustellen ist.

1) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 190 pag. 282.

0,9305 Grm. Sennit wurden mit 3,84 Grm. Essigsäureanhydrid, also mit mehr als der vierfachen Gewichtsmenge oder ca. 6 1/2 Molecül Essigsäureanhydrid auf 1 Mol. Sennit, im zugeschmolzenen Glasrohre im Wasserbade erhitzt. Erst am dritten Tage hatte sich der letzte Theil des Sennits aufgelöst. Die Flüssigkeit war bräunlich gefärbt. Ich liess letztere unter einer Glasglocke über Aetzkalk im luftverdünnten Raume abdampfen, löste die zurückgebliebene Masse mehrmals in wenig Methylalcohol auf und liess immer wieder über conc. Schwefelsäure, gleichfalls unter Luftverdünnung, eintrocknen. Es hinterblieb schliesslich eine kaum bräunlich gefärbte, durchsichtige, spröde Masse, welche im zerriebenen Zustande ein weisses Pulver darstellte. Diese Acetylverbindung ist in Wasser kaum, in absolutem Aethyl- und Methylalcohol sehr leicht, etwas weniger in Aether löslich.

Da bei der Darstellung im Dampfbade der Sennit nur sehr langsam in Lösung ging und in Ester umgewandelt wurde, so befürchtete ich, dass sich vielleicht Ester mit weniger als dem Maximum an Säureradicalen gebildet hätten. Ich schritt daher schon bei Zeiten zur Darstellung desselben Präparates bei einer höheren Temperatur. Es wurden 1,467 Grm. Sennit mit 6,35 Grm. Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohre bei 120° erhitzt. Schon nach zwei Stunden war keine Spur mehr von ungelöstem Sennit zu erkennen, dennoch setzte ich die Erhitzung

noch 6 Stunden lang fort. Auch dieses Präparat war schon in ganz geringen Mengen absol. Aethyl- und Methylalcohols vollständig löslich, auch trat auf weiteren Zusatz vom Lösungsmittel keine Trübung ein. Dementsprechend war aller Sennit in Ester umgewandelt. Ich will auch nicht unerwähnt lassen, dass mein Sennitacetat sich in absol. Alcohol ohne Zurücklassung dunkler Flocken — wie es bei Homann's[1]) Quercitpentacetat der Fall gewesen ist — löste. Das zweite Präparat stellte ich zum Austrocknen einfach an einen recht warmen Ort, löste es mehrmals in wenig Methylalcohol und liess es immer wieder austrocknen.

Die Elementaranalyse ergab beim ersten Präparate:

a) 0,3067 Grm. (= 0,2978 Grm. bei 110° getrockneter) Substanz gaben:

0,5575 CO^2 = 51,056 % C.

0,1694 H^2O

— 0,0089 Feuchtigkeit

0,1605 H^2O = 5,988 % H.

b) 0,2840 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben:

0,5339 CO^2 = 51,175 % C.

0,1522 H^2O = 5,954 % H.

Beim zweiten Präparate:

a) 0,2645 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben:

1) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 190 pag. 284.

0,4971 CO^2 = 51,256 % C.
0,1417 H^2O = 5,952 % H.

b) 0,2416 Grm. derselben Substanz gaben:
0,4535 CO^2 = 51,193 % C.
0,1278 H^2O = 5,877 % H.

Mittel aus allen 4 Analysen:
51,17 % C und 5,94 % H.

Die gewonnenen Werthe stimmen zur Formel eines Pentacetats des Sennits.

$C^6H^7(O.C^2H^3O)^5$

verlangt:		gefunden:
C^{16} = 51,34 %	—	51,17 %
H^{22} = 5,88 %	—	5,94 %
O^{10} = 42,78 %	—	—

Diese Analysen beweisen also, dass der an Essigsäureradicalen reichste Ester des Sennits fünf Acetoxylgruppen enthält und machen es wahrscheinlich, dass der Sennit, ein fünfwerthiger Alcohol ist.

Nitroverbindung des Sennits.

Die von Strecker[1]) zur Darstellung des Nitromannits angewendete Methode: Zerreiben des zu nitrirenden Körpers mit etwas Salpetersäure von 1,5 sp. G. und abwechselnder Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure, und die von Homann[2]) für

1) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 73, pag. 62.
2) Dieselben. Bd. 190, pag. 289.

Resumé.

Die Ergebnisse meiner vorliegenden Arbeit lassen sich in Kürze in Folgendem zusammenfassen:

1. Die von Kubly angegebene Darstellungsmethode des Sennits, welche unzureichende Resultate liefert, ist von mir durch folgende ersetzt: der wässrige Auszug der Sennesblätter wird im Vacuo bis zur Syrupconsistenz eingeengt, zur Fällung des Schleims und der Salze mit dem doppelten Volum Alcohol von 90° gemischt, der Weingeist von der abfiltrirten Flüssigkeit abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Bleioxyd 24 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, filtrirt, bis zur Syrupconsistenz im Vacuo eingedampft und auf flachen Tellern über Aetzkalk stehen gelassen. Nach 4—5 Wochen ist der Sennit auskrystallisirt. Die Masse wird in wenig Methylalcohol gelöst, die Krystalle abfiltrirt, mit absol. Alcohol nachgewaschen und schliesslich getrocknet.

2. Die procentische Zusammensetzung des Sennits findet ihren Ausdruck in der Formel $C^6H^{12}O^5$.

3. Der Sennit krystallisirt in sphärisch-hemiedrischen Formen des rhombischen Systems, vorzüglich in Sphenoïden. Er schmeckt fast so süss wie Rohrzucker und schmilzt bei 185,6°. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa $1^3/_4$ Theilen Wasser, 450 Thln. absoluten und 48 Thln. Alcohol von 90 Procent, in 82 Thln. Methylalcohol und etwa 10500 Thln.

Aether. Die wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl (Natronlicht) um 65° nach rechts ab. Unter Einwirkung von Hefe ist der Sennit der geistigen Gährung nicht fähig. Er verhindert die Ausfällung des Kupfer- und Eisenhydrates durch Alkali, reducirt aber die Fehling'sche Lösung weder direct noch nach vorhergegangenem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Ebenso wenig reducirt er salpetersaures Silber, Gold- und Platinlösungen. Conc. Schwefelsäure und Salpeterschwefelsäure lösen ihn farblos auf; solche Lösung ändert ihre Farbe auch beim Stehen nicht; beim Kochen tritt Schwärzung resp. Kohleabscheidung ein. Verdünnte Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure ohne Schleimsäure zu bilden.

4. Sennit theilt mit Quercit, Pinit (?) und Inosit einige charakteristische Farbenreactionen, welche Mannit, Dulcit und die bekannteren Glycosen und Saccharosen nicht besitzen.

5. Der Sennit giebt mit Calcium-, Baryumhydrat und Bleioxyd ziemlich constante Verbindungen von der Formel $C^6H^{10}MO^5$.

6. Der Sennit giebt mit Essigsäureanhydrit eine Acetylverbindung von der Formel $C^6H^7(O.C^2H^3O)^5$. Dem entsprechend kann er als fünfwerthiger Alcohol aufgefasst werden.

7. Stark abgekühlte Salpeterschwefelsäure verwandelt den Sennit in ein Nitrat, welches beim Erhitzen ohne Rückstand verpufft und der Formel $C^6H^7(NO^3)^5$ entspricht.

Thesen.

1. Der Sennit ist ein fünfwerthiger Alcohol, verschieden von Quercit und Pinit.
2. Inosit steht zu den fünfwerthigen Alcoholen in näherer Beziehung als zur Mannitgruppe.
3. In den Sennesblättern sind ausser den Ludwig'schen noch andere bisher nicht isolirte Glycoside vorhanden.
4. Spiritus aetheris nitrosi sollte in neue Auflagen der Pharmacopöen nicht mehr aufgenommen werden.
5. Die chemische Prüfung des Trinkwassers kann die mikroscopische Untersuchung nicht ersetzen.
6. Die Bienenzucht wird in den meisten Ländern noch sehr irrationell betrieben.

11207