



Aeskulap

DR. H. SCHMITTMANN GMBH

Chemische Fabrik

## Einführung

Soweit die Familiengeschichte erkennen lässt, stammt die Familie Schmittmann aus dem „Bergischen Land“. Das Stammhaus, die Hefelschmitte, liegt im Hefel bei Velbert.

Um 1600 dürften Schmittmanns bereits in der Hefelschmitte gewohnt haben. Sie sind früher alle dem Schmiedegewerbe nachgegangen, von dem sie ihren Namen haben. 1650 wird ein Schmittmanns-Kotten aufgeführt, der an die Herrschaft Hardenberg Abgaben zu entrichten hatte. Als Schmiede mit einer kleinen Landwirtschaft dazu, wie es früher oft üblich war, waren die Schmittmanns selbstständig. Nur von 1882 bis 1905 ging die Selbstständigkeit zeitweilig verloren.

Am 8. März 1905 gründete der Kaufmann Friedrich Wilhelm Schmittmann eine Tablettenfabrik, aus der sich die Dr. H. Schmittmann GmbH entwickelte. Auf dem Gebiet der Herstellung von Feuerlöschpulvern erwirkte sie als einer der ersten Hersteller dieser Produkte eine Amtliche Zulassung in Münster. Seit ihrer Gründung befindet sich die Dr. H. Schmittmann GmbH voll im Familienbesitz und wird seit 1998 in der nunmehr vierten Generation durch Frau Dr. Tatjana Schmittmann-Schlager als Geschäftsführerin vertreten.

Eingetragen unter der Nr. HRB 17173 im Handelsregister Wuppertal ist die Firma seit 1997 nach EMAS unter der Register-Nr.: D-119-00010 in Brüssel zertifiziert. Die Zertifizierung nach DIN EN ISO 14001 erfolgte 2003. Sitz der Firma war und ist Velbert.

Heute ist die Dr. H. Schmittmann GmbH einer der wenigen Hersteller von Saponinen (natürliche Netzmittel) auf dem Weltmarkt, der weitgehend direkt beliefert wird. Des Weiteren werden die Gießereitrennmittel Formpulver und Lycopodium-Ersatz hergestellt und vertrieben.

Die kontinuierliche Weiterentwicklung und der gute Ruf unseres Hauses sind nicht nur das Verdienst der Geschäftsleitung und der Belegschaft unserer Firma, sondern auch das unserer Geschäftsfreunde, Partner, Kunden und Lieferanten, die durch ihr Vertrauen in unsere Produkte, durch Anerkennung unserer Serviceleistungen und durch ihre Kooperationsbereitschaft eine solche langjährige Präsenz auf dem Markt erst ermöglichen. Ihnen allen gilt unser Dank an dieser Stelle, verbunden mit dem Wunsch auf eine weitere gute Zusammenarbeit.

## Introduction

*As far as the Schmittmann family knows, their origins can be traced back to the "Bergisches Land" region of Germany. Their original homestead, the Hefelschmitte, is located in Hefel near Velbert.*

*Schmittmanns must have already been living in the Hefelschmitte around 1600. They were all smiths by trade, and this is how they got their name. There are records dated 1650 of a Schmittmann's cottage which had to pay levies to the Lordship of Hardenberg. As smiths with a small farm, as was often the case in those days, the Schmittmanns were independent. This independence was lost temporarily from 1882 to 1905.*

*On 8th March 1905, the merchant Friedrich Wilhelm Schmittmann founded a tablet factory, which later became Dr. H. Schmittmann GmbH. The company obtained an official permit in Münster to produce fire-extinguishing powders; they were one of the first manufacturers of such powders. Dr. H. Schmittmann GmbH has been completely owned by the family since it was founded, and is now represented by the fourth generation, Dr. Tatjana Schmittmann-Schlager, who has been the Managing Director since 1998.*

*The company is registered under HRB 17173 in the commercial register of Wuppertal, and has been certified according to EMAS since 1997 under the Registry No.: D-119-00010 in Brussels. The company was certified according to DIN EN ISO 14001 in 2003. The headquarter of the company was and is in Velbert.*

*Today, Dr. H. Schmittmann GmbH is one of the few manufacturers of saponins (natural wetting agents) on the world market, and it supplies most of their customers directly. Furthermore, it manufactures and markets foundry parting compounds: moulding powder and Lycopodium Substitute.*

*The continuous advancement and the good reputation of our company are not accreditable solely to the management and our staff, but are also due to our business friends, partners, customers and suppliers who have made possible such a long-standing presence on the market on account of their faith in our products, their acknowledgement of our services and by their willingness to cooperate. At this point, we would like to thank you all, and wish for further good cooperation.*

### Friedrich Wilhelm Schmittmann

\* 20.1.1877 - † 15.9.1953

Kaufmann

Verheiratet mit: Anna Christine Sahls (1)  
und Anna Sahls (2)

3 Kinder (1): Hildegard Caroline  
Christine,  
Hans Herbert,  
Elfriede Elisabeth



### Friedrich Wilhelm Schmittmann

\* 20.1.1877 - † 15.9.1953

Merchant

Married to: Anna Christine Sahls (1)  
and Anna Sahls (2)

3 Children (1): Hildegard Caroline  
Christine,  
Hans Herbert,  
Elfriede Elisabeth

Er gründet am 8. März 1905 einen Tabletten- und Komprimierbetrieb unter dem Namen Friedrich Wilhelm Schmittmann.

- 1905** Erwerb einer gebrauchten Komprimiermaschine, eines gebrauchten Benzinmotors, einer Transmission und eines Trockenschrankes. Fabrikation von „Selters-Pastillen“ und Vertrieb von Lebensmittelfarben.
- 1907** Kauf von zwei weiteren Komprimiermaschinen, Lieferung innerhalb von Deutschland und nach Holland.  
Hauptprodukte: nachgeahmte natürliche und halbnatürliche Mineralwässer.
- 1908** Erster Anbau zum Wohnhaus
- 1911** Aufnahme der Fabrikation von Saponin
- 1912** Erbauung eines Maschinenhauses
- 1913** Herstellung von chemisch reinem Chlornatrium (20 Personen als Belegschaft)
- 1920** Neubau einer Fabrikhalle (450 qm), Export nach Holland und Skandinavien
- 1930** Neubau einer Fabrikationshalle (300 qm)  
Eintritt des Sohnes
- 1932** Umbenennung der Firma in „Dr. H. Schmittmann GmbH Chemische Fabrik“

Im Schlusswort seiner Lebenserinnerungen schreibt Friedrich Wilhelm Schmittmann: „Als Menschen sind wir alle mit Fehlern behaftet und Irrtümern ausgesetzt, doch hüten wir uns vor Leidenschaften und krassem Egoismus! Lasst uns in jedem Menschen den Nächsten sehen, dem wir verpflichtet sind und kraftvoll eintreten für Menschlichkeit, Gerechtigkeit, Wahrheit und Anständigkeit.“  
Sein Wirken richtete sich nach diesen Maximen.

On 8th March 1905, he founded a tableting and compressing company known as Friedrich Wilhelm Schmittmann.

- 1905** Acquisition of a second-hand compressing machine, a used petrol engine, a transmission and a drying cabinet. Fabrication of "Selters pastilles" and marketing of food colourings.
- 1907** Purchase of two further compressing machines, deliveries within Germany and to The Netherlands.  
Main products: imitation natural and semi-natural mineral waters.
- 1908** First extension to dwelling
- 1911** Start of saponin production
- 1912** Construction of a machine house
- 1913** Production of chemically pure sodium chloride (workforce of 20)
- 1920** Construction of a new factory hall of 450 sqm.  
Export to The Netherlands and Scandinavia
- 1930** Construction of a new production building (300 sqm)  
Commencement of the son's employment
- 1932** Renaming of the company into "Dr. H. Schmittmann GmbH Chemische Fabrik"

In the summary of his memoirs, Friedrich Wilhelm Schmittmann writes: "As humans, we are all flawed and subject to misapprehensions, but let us guard against passion and blatant egoism! Let us take responsibility and treat others as we would like to be treated. Let us firmly advocate humanity, justice, truth and fairness."  
His actions were based on these maxims.

### Dr. Hans Herbert Schmittmann

\* 6.7.1904 - † 27.5.1970

Diplom-Chemiker

Verheiratet mit: Else Elfriede Martha  
Lückenhaus (1) und  
Anna Luise Kuhn (2)

4 Kinder: Hans Bernd (1),  
Herbert Dieter (1),  
Inge Elfriede Marthel (1),  
Iris (2)



Nach Erlangung des Abiturs am Städt. Gymnasium zu Velbert Chemie-Studium mit Abschluss zum Dr. phil. an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Thema der Doktorarbeit: „Dioxanate der Halide der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems“.

- 1930** Eintritt in das väterliche Geschäft, Weiterentwicklung der vorhandenen Produkte
- 1933** Entwicklung von alkalifreien Haarwaschmitteln
- 1946** Entwicklung von Schaumkonzentraten für Getränke (speziell Bier) aus Molke
- 1947** Neubau einer Betriebshalle und eines neuen Kesselhauses
- 1948** Erlangung der Amtlichen Zulassung von Feuerlöschpulvern in Deutschland (BCE-Pulver, ABCE-Pulver)
- 1959** Erlangung einer Amtlichen Zulassung für ein Glutbrandpulver
- 1962** Neubau einer Fabrikhalle zur Produktion von Feuerlöschpulvern und Formpulvern
- 1967** Erwerb des Nachbargrundstückes mit dem Haus Langenhorster Straße 28

Sein Verdienst war vor allem die Weiterentwicklung der Technologie zur Herstellung von Saponinen und die Aufnahme der Entwicklung und Produktion von Feuerlöschpulvern.

### Dr. Hans Herbert Schmittmann

\* 6.7.1904 - † 27.5.1970

Diplom-Chemiker (Degree in Chemistry)

Married to: Else Elfriede Martha  
Lückenhaus (1) and  
Anna Luise Kuhn (2)

4 Children: Hans Bernd (1),  
Herbert Dieter (1),  
Inge Elfriede Marthel (1),  
Iris (2)

After gaining his school-leaving certificate at the Städt. Gymnasium of Velbert, he completed his study of chemistry as a Dr. phil. at the Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn.

Doctoral thesis: „Dioxanate der Halide der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems“ ("Dioxanates of halides of the elements in the second group of the periodic table").

- 1930** Commenced employment at his father's business. Further development of the existing products
- 1933** Development of alkali-free shampoos
- 1946** Development of foam concentrates for beverages (particularly beer) from whey
- 1947** Construction of a new workshop and a new boiler house
- 1948** Granting of the official permit for fire extinguishing powders in Germany (BCE powder, ABCE powder)
- 1959** Granting of an official permit for a powder to extinguish smouldering fires
- 1962** Construction of a new hall for the production of fire extinguishing powders and mouldin powders
- 1967** Acquisition of the neighbouring plot of land with house at Langenhorster Strasse 28

His major achievements were the further development of the technology to produce saponins and starting the development and production of fire extinguishing powders.

## Die dritte Generation

Von 1970 bis 1993 lag die Leitung der Firma in den Händen der gleichberechtigten Gesellschafter/Geschäftsführer Prof. Dr. Hans Bernd Schmittmann und Herbert Dieter Schmittmann. Die Aktivitäten in dieser Zeit waren hauptsächlich die Verbesserung der Saponinprodukte und die Ausweitung des Saponinabsatzes.

### Herbert Dieter Schmittmann

\* 26.5.1935 - † 7.10.1993

Diplom-Ökonom

Verheiratet mit: Marlies Graff

2 Kinder:       Monika,  
                    Uwe



- 1955** Abitur am Städt. Gymnasium Velbert  
Studium der Betriebswirtschaft an den  
Universitäten Bonn und Köln  
Thema der Diplom-Arbeit: „Was heißt 'Sozial'  
bei der Aktionsgemeinschaft Soziale  
Marktwirtschaft?“
- 1960** Eintritt in die Dr. H. Schmittmann GmbH
- 1969** Erlangung der Prokura
- 1970** Gesellschafter, Geschäftsführer der  
Dr. H. Schmittmann GmbH

Nach dem Tode von Herbert Dieter Schmittmann gingen seine Geschäftsanteile an seinen Sohn Uwe Schmittmann über.

## The Third Generation

*From 1970 to 1993, the company was managed by the equal shareholders/Managing Directors, Prof. Dr. Hans-Bernd Schmittmann and Herbert Dieter Schmittmann. The main activities during this time were the improvement of the saponin products and increase of the saponin sales.*

### Herbert Dieter Schmittmann

\* 26.5.1935 - † 7.10.1993

*Diplom-Ökonom (Degree in Economics  
and Business Administration)*

*Married to: Marlies Graff*

*2 Children: Monika,  
                    Uwe*

- 1955** *School-leaving certificate from the  
Städt. Gymnasium Velbert  
Study of business management at the  
Universities of Bonn and Cologne  
Title of his diploma thesis: „Was heißt 'Sozial'  
bei der Aktionsgemeinschaft Soziale  
Marktwirtschaft?“ (What does "social" mean  
with respect to the Action Group Social  
Market Economy?)*
- 1960** *Commenced employment at  
Dr. H. Schmittmann GmbH*
- 1969** *Acquisition of power of attorney*
- 1970** *Became a shareholder, Managing Director of  
Dr. H. Schmittmann GmbH*

*After the death of Herbert Dieter Schmittmann, his share in the company was inherited by his son, Uwe Schmittmann.*

**Prof. Dr. Hans Bernd Schmittmann**  
\* 16.10.1932

Diplom-Chemiker

Verheiratet mit: Hanne-Lore Schulte

3 Kinder: Britta,  
Cora,  
Tatjana



**Prof. Dr. Hans Bernd Schmittmann**  
\* 16.10.1932

*Diplom-Chemiker (Degree in Chemistry)*

*Married to: Hanne-Lore Schulte*

*3 Children: Britta,  
Cora,  
Tatjana*

**1953** Abitur am Städt. Gymnasium Velbert  
Chemie-Studium an der Rheinischen  
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Eintritt in die Dr. H. Schmittmann GmbH

**1961** Erlangung des Grades eines Diplom-  
Chemikers

**1963** Übernahme der technischen Produkt-  
entwicklung sowie Materialprüfung

**1964** Promotion zum Dr. rer. nat.  
Thema der Doktorarbeit: „Über die  
Konstitution der „Quillolsäure“, einem  
neuen Triterpen aus den sauren Geninen  
des Quillayasaponins“

**1969** Erlangung der Prokura

**1970** Gesellschafter der  
Dr. H. Schmittmann GmbH  
Geschäftsführer der  
Dr. H. Schmittmann GmbH (bis 1997)

**1984** Bescheinigung der Sachkenntnis als Her-  
stellungsleiter im Pharmabereich (§ 15 AMG)

**1986** Mitglied des wissenschaftlichen Beirates  
und Gastprofessor der Agrarwissen-  
schaftlichen Universität/Fakul. Kaposvar.

**ab 2003** Freier Berater der  
Dr. H. Schmittmann GmbH

Auszeichnungen:

- Verdienstkreuz am Bande des Verdienstordens der  
Bundesrepublik Deutschland
- Verdienstmedaille des VDR
- Ehrenritter des Johanniterordens

**1953** School-leaving certificate from the  
Städt. Gymnasium Velbert  
Study of chemistry at the Rheinische  
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Commenced employment at  
Dr. H. Schmittmann GmbH

**1961** Received his degree in chemistry

**1963** Took over technical product  
development as well as materials testing

**1964** Conferral of a doctorate, Dr. rer. nat.  
Title of the doctoral thesis: „Über die  
Konstitution der „Quillolsäure“, einem  
neuen Triterpen aus den sauren Geninen  
des Quillayasaponins“ (Study of the  
constitution of "quillol acid", a new  
triterpene from the acidic genines of the  
quillaja saponin)

**1969** Acquisition of power of attorney

**1970** Became a shareholder of  
Dr. H. Schmittmann GmbH  
Managing Director of  
Dr. H. Schmittmann GmbH (until 1997)

**1984** Certification of expert knowledge as a  
production manager in the pharmaceutical  
industry (§ 15 of the Federal Drug Law)

**1986** Member of the scientific advisory board  
and guest professor at the Agricultural  
University/Faculty of Kaposvar.

**from 2003** Independent consultant for  
Dr. H. Schmittmann GmbH

Decorations:

- Cross of the Order of Merit of the Federal Republic  
of Germany
- Medal of Merit of the Association of German  
Annuity Insurance Carriers
- Honorary Knight of the Order of St. John

**Dr. Tatjana Schmittmann-Schlager**

geb. Schmittmann

\* 1.12.1965

Diplom-Chemikerin

Verheiratet mit: Dr. Oliver Schlager

2 Kinder: Thea Theophanu,  
Kai Gero**Dr. Tatjana Schmittmann-Schlager**

née Schmittmann

\* 1.12.1965

Diplom-Chemiker (Degree in Chemistry)

Married to: Dr. Oliver Schlager

2 Children: Thea Theophanu,  
Kai Gero

- 1985** Abitur am Geschwister-Scholl-Gymnasium Velbert  
Chemie-Studium an der Ruhr-Universität Bochum
- 1991** Erlangung des Grades einer Diplom-Chemikerin  
Wechsel zur Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Eintritt in die Dr. H. Schmittmann GmbH
- 1993** Promotion zum Dr. rer. nat.  
Thema der Doktorarbeit: „Inhaltsstoffe von *Vernonia amygdalina* und *Ilex brevicus* – Aufklärung durch NMR-Spektroskopie“
- 1996** Sachkunde gem. § 5 Chemikalien-Verbotsordnung v. 14.10.1993 (BGBl I, S. 1720) sowie Sachkunde im Pflanzenschutz gem. § 3 Abs. 1 Nr. 2 Pflanzenschutz-Sachkundeverordnung v. 28.7.1987 (BGBl I, S. 1752)
- 1998** Geschäftsführerin der Dr. H. Schmittmann GmbH

## Publikationen:

- T. Schmittmann, K. Rotscheidt, E. Breitmaier, **J. prakt. Chem.**, 336, (1994), 225-232, Drei neue Steroidsaponine aus *Vernonia amygdalina* (Compositae)
- A. T. Cardoso Taketa, T. Schmittmann-Schlager, D. Guillaume, G. Gosmann, E. P. Schenkel, **Phytochemistry**, 53, (2000), 901-904, Triterpenoid glycosides and a triterpene from *Ilex brevicus*pis

- 1985** School-leaving certificate from the Geschwister-Scholl-Gymnasium Velbert  
Study of chemistry at the Ruhr-Universität in Bochum
- 1991** Received a degree in chemistry  
Transfer to the Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Commenced employment at Dr. H. Schmittmann GmbH
- 1993** Conferral of a doctorate, Dr. rer. nat.  
Title of her doctoral thesis: „Inhaltsstoffe von *Vernonia amygdalina* und *Ilex brevicus* – Aufklärung durch NMR-Spektroskopie“ ("Substances contained in *Vernonia amygdalina* and *Ilex brevicus* – Elucidation by means of NMR spectroscopy")
- 1996** Certification of expert knowledge acc. to § 5 of the Ordinance on Banned Chemicals from 14.10.1993 (Federal Law Gazette I, p. 1720) as well as expert knowledge in plant protection according to § 3 para. 1 no. 2 of the Ordinance Governing Specialist Qualifications in Plant Protection from 28.7.1987 (Federal Law Gazette I, p. 1752)
- 1998** Managing Director of Dr. H. Schmittmann GmbH

## Publications:

- T. Schmittmann, K. Rotscheidt, E. Breitmaier, **J. prakt. Chem.**, 336, (1994), 225-232, Drei neue Steroidsaponine aus *Vernonia amygdalina* (Compositae) (Three new steroid saponines from *Vernonia amygdalina* (Compositae))
- A. T. Cardoso Taketa, T. Schmittmann-Schlager, D. Guillaume, G. Gosmann, E. P. Schenkel, **Phytochemistry**, 53, (2000), 901-904, Triterpenoid glycosides and a triterpene from *Ilex brevicus*pis

Dr. H. Schmittmann GmbH, Chemische Fabrik  
Langenhorster Straße 30, D-42551 Velbert  
Postfach 10 11 46, D-42511 Velbert  
Telefon: (02051) 31 60- 0  
Fax: (02051) 31 60-11  
E-Mail: info@schmittmann.com  
Page: www.schmittmann.com

Geschäftsführerin:  
Dr. Tatjana Schmittmann-Schlager

Handelsregister:  
HRB 17173 Wuppertal  
EMAS Reg-Nr.: D-119-00010  
DIN EN ISO 14001  
Steuer-Nummer: 139/5806/0037

USt-ID-Nr:  
DE121 542 665

IBAN-Adresse:  
DE80 3344 0035 0197 330400

BIC:  
COBADEFFXXX

Exportanteil:  
ca. 90 Prozent

Hergestellte Produkte:  
Saponine, Formpuder und Lycopodium-Ersatz für  
Gießereien

Geschäftsbeziehungen nach:  
Belgien, Chile, China, Dänemark, England,  
Frankreich, Griechenland, Holland, Indien, Irland,  
Israel, Italien, Japan, Kanada, Kolumbien,  
Luxemburg, Österreich, Polen, Schweiz, Spanien,  
Südafrika, Taiwan, Thailand, Türkei, USA

Interessen-Vertretungen:  
Frankreich: Societe Versaillaise de Produits Chimiques  
S.A., 90-92 rue Baudin, F-92300 Levallois Perret

Kolumbien: Representaciones Internacionales Ltda.  
INTERNACO, P.O. Box 949, Medellin

Eingetragene Warenzeichen:  
TOTALIN, NETTOVASIN, AESKULAP, Bildzeichen  
AESKULAP, VIRTUS, FULGIN, NITIL, SIGIL, SAMIFIST,  
NATURAN (in Österreich)

Haftungshinweis: Alle Angaben und Auskünfte in diesem Katalog sind unverbindlich. Die Informationen auf diesen Seiten stellen in keinem Fall rechtliche Zusicherungen dar. Rechtsansprüche können nicht abgeleitet werden. Die Dr. H. Schmittmann GmbH haftet weder für direkte noch indirekte Schäden, die durch die Nutzung der Informationen oder Daten entstehen, die in diesem Katalog zu finden sind. – Alle Rechte vorbehalten.

Dr. H. Schmittmann GmbH, Chemische Fabrik  
Langenhorster Strasse 30, D-42551 Velbert (Germany)  
Postfach 10 11 46, D-42511 Velbert (Germany)  
Telephone: +49(0)-2051-31 60-0  
Fax: +49(0)-2051-31 60-11  
E-mail: info@schmittmann.com  
Page: www.schmittmann.com

Managing Director:  
Dr. Tatjana Schmittmann-Schlager

Commercial register:  
HRB 17173 Wuppertal  
EMAS Reg No: D-119-00010  
DIN EN ISO 14001  
Tax No: 139/5806/0037

VAT ID No:  
DE121 542 665

IBAN:  
DE80 3344 0035 0197 330400

BIC:  
COBADEFFXXX

Proportion of exports:  
approx. 90 percent

Manufactured products:  
Saponins, Moulding powders and Lycopodium  
Substitute for foundries

Business relationships in:  
Austria, Belgium, Canada, Chile, China, Columbia,  
Denmark, England, France, Greece, India, Ireland,  
Israel, Italy, Japan, Luxembourg, The Netherlands,  
Poland, South Africa, Spain, Switzerland, Taiwan,  
Thailand, Turkey, USA

Business representations in:  
France: Societe Versaillaise de Produits Chimiques S.A.,  
90-92 rue Baudin, F-92300 Levallois Perret (France)

Columbia: Representaciones Internacionales Ltda.  
INTERNACO, P.O. Box 949, Medellin (Columbia)

Registered trade marks:  
TOTALIN, NETTOVASIN, AESKULAP, graphic symbol  
AESKULAP, VIRTUS, FULGIN, NITIL, SIGIL, SAMIFIST,  
NATURAN (in Austria)

Liability disclaimer: All statements and data provided in this catalogue are non-binding. The information given on these pages does not represent legally binding assurances under any circumstances. Legal rights cannot be inferred. Dr. H. Schmittmann GmbH is not liable for damages attributable directly or indirectly to the use of information or data provided in this catalogue. – All rights reserved.



Saponine sind Naturstoffe. Sie weisen eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften auf. Charakteristisch ist ihr starkes Schaumvermögen in wässriger Lösung, durch das sie ihren Namen (lat. *sapo* = Seife) bekommen haben. Typische Eigenschaften sind die hämolytische Aktivität, die Fischtoxizität, die Komplexbildung mit Cholesterin und eine antibiotische Aktivität vor allem gegen niedere Pilze. Allerdings kann bisweilen das eine oder andere Charakteristikum fehlen [K. Hiller, 1966]. Wegen der vielen Ausnahmen werden Saponine heutzutage mehr über ihre molekulare Struktur definiert.

Der chemische Aufbau der Saponine ist durchaus nicht gleichartig. Alle Saponine sind zwar Glykoside, können sich jedoch in ihrem Aglykonanteil, das heißt in ihrem Grundgerüst, voneinander unterscheiden. Sie werden unter diesem Gesichtspunkt in Steroid-, Triterpen- und Steroidalkaloid-Saponine unterteilt. Saponine mit nur einer Zuckerkette, vorwiegend am C-3 des Aglykons (Monodesmoside) zeigen ausgeprägte Saponineigenschaften. Diese fehlen vielfach bei Glykosiden mit 2 unabhängigen Zuckerketten (Bidesmoside), abgesehen von der Oberflächenaktivität. Durch Zuckerabspaltung können die Bidesmoside leicht in die Monodesmoside mit den typischen Saponineigenschaften überführt werden. Zumeist werden solche Glykoside mit ubiquitären Zuckern und terpenoiden, penta- oder tetrazyklischen Aglykonen als Saponine bezeichnet, die entweder selbst hämolytisch wirksam sind oder durch Hydrolyse in hämolytisch aktive Substanzen übergehen können.

Saponine sind im Pflanzenreich weit verbreitet. Eine systematische Untersuchung zentralasiatischer Pflanzen ergab, dass 1.730 Spezies aus 104 Familien allein 627 Triterpen- und 127 Steroid-Saponine aufwiesen. Insgesamt enthielten 79 (75,9 %) der untersuchten Familien Saponine. In Anbetracht dieser weiten Verbreitung und des vergleichsweise hohen Gehaltes von 0,1-30 % in den Pflanzen bzw. in einzelnen Pflanzenteilen, dürften Saponine wohl zu der am häufigsten auftretenden Gruppe von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen zählen [R. Tschesche, 1973].

*Saponins are natural substances that exhibit a series of common properties. Their strong foaming capability in aqueous solutions is characteristic and has given them their name (lat. *sapo* = soap). Typical properties are haemolytic activity, fish toxicity, complexation with cholesterol and an antibiotic activity, particular with regard to simple fungi. However, individual saponins may lack one or the other characteristic property [K. Hiller, 1966]. Owing to the many exceptions, saponins are now defined by means of their molecular structure.*

*Saponins do not all have the same type of chemical structure. Although all saponins are glycosides, they can vary with respect to their aglycon moiety, i.e. in their basic skeleton. They are thus sub-divided on the basis of this into steroid, triterpene and steroid alkaloid saponins.*

*Saponins containing only one sugar chain, predominantly on the C-3 of the aglycon (monodesmosides), exhibit pronounced saponin properties. Except for their surfactant properties, other saponin properties are often missing in glycosides containing 2 independent sugar chains (bidesmosides). Bidesmosides can be easily converted to monodesmosides with their typical saponin properties by cleavage of the sugar. Mostly such glycosides with the ubiquitous sugars and terpenoid, penta- or tetracyclic aglycons are designated as saponins, which can exhibit haemolytic properties themselves or can be transformed by hydrolysis into haemolytic substances.*

*Saponins are common in the plant kingdom. A systematic investigation of Central Asian plants showed that 1,730 species from 104 families alone contained 627 triterpene saponins and 127 steroid saponins. Overall, 79 (75.9 %) of the investigated families contained saponins. In view of this wide proliferation and the comparatively high content (0.1-30 %) in the plants or in individual parts of the plants, saponins are probably one of the most frequently occurring group of secondary plant substances [R. Tschesche, 1973].*

Die bevorzugte Lokalisierung der antibiotisch stark wirksamen Monodesmoside in den exponierten Pflanzenteilen wie Samen, Wurzeln und Rinde spricht für eine gewisse Schutzfunktion gegenüber Mikroorganismen. Die Bisdesmoside werden hauptsächlich in den Blättern gefunden. Die bisdesmosidischen Saponine können, durch in der Pflanze vorhandene Enzyme, in die Monodesmoside überführt werden. Sie scheinen deshalb mehr eine Transportform darzustellen [H. Härtner, 1981].

Allgemein sind Saponine leicht in Wasser, Methanol sowie wässrigem Ethanol löslich und in absolutem Ethanol, Aceton, Diethylether [D. Oakenfull, 1989], Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform [R. Kobert, 1904] unlöslich.

Als Glykoside, die an eine nichtpolare Gruppe (Sapogenin bzw. Aglykon) gebunden sind, sind Saponine amphiphilische Komponenten. Sie bilden in Wasser mizellenartige Aggregate und besitzen eine kritische Mizellkonzentration (cmc). Unter dieser Konzentration verbleiben die Moleküle unassoziiert und der Übergang zum Mizellenstadium ist durch eine abrupte Änderung der physikalischen Eigenschaften wie Oberflächenspannung oder der spektralen Charakteristika gekennzeichnet.

Saponine sind stark oberflächenaktiv und daher gute Emulgiermittel. So stabilisieren Saponine die Öl/Wasser-Grenzfläche effektiv und bilden verschiedene Mizellen- und Lamellenstrukturen, abhängig von der Zusammenstellung der Mischung [D. Oakenfull, 1989].

Saponine bilden mit Cholesterin Komplexe, des Weiteren werden Komplexe oder lose Verbindungen mit Lecithin, Ergosterol, Amylalkohol, Terpenalkoholen, Phenolen und Thiophenen gebildet. Proteine mit hohem Molekulargewicht und Gallotannine wechselwirken teilweise mit Saponinen [K. Hostettmann, 1995].

Die Toxizität gegenüber Warmblütern ist bei peroraler Aufnahme gering. Bei parenteraler Aufnahme oder intravenöser Applikation sind die verschiedenen Saponine unterschiedlich toxisch.

*The preferential localisation of the very effective anti-biotic monodesmosides in the exposed parts of plants, such as seeds, roots and bark, indicates that they have a certain protective function with respect to microorganisms. Bisdesmosides are chiefly found in leaves. The bisdesmosidic saponins can be transformed into monodesmosides by the enzymes contained in the plant. This indicates that they are probably a form for transportation [H. Härtner, 1981].*

*In general, saponins are readily soluble in water, methanol and in aqueous ethanol, and insoluble in absolute ethanol, acetone, diethyl ether [D. Oakenfull, 1989], benzene, carbon disulphide or chloroform [R. Kobert, 1904].*

*As glycosides, that are bound to a non-polar group (sapogenin or aglycon), saponins are amphiphilic components. In water they form micellar aggregates and exhibit a critical micelle concentration (cmc). The molecules remain unassociated below this concentration, and the transition to the micellar stage is characterised by an abrupt change in the physical properties, such as surface tension, or in the spectral characteristics.*

*Saponins are strong surfactants and are thus good emulsifiers. Saponins thus effectively stabilise the oil/water interface and form various micelles- and lamellar structures, depending on the composition of the mixture [D. Oakenfull, 1989].*

*Saponins form complexes with cholesterol, and they form complexes or loose associations with lecithin, ergosterol, amyl alcohol, terpene alcohols, phenols and thiophenes. Proteins with a high molecular weight and gallotannins undergo partial interaction with saponins [K. Hostettmann, 1995].*

*The toxicity for warm-blooded creatures by oral ingestion is low. In the event of parenteral intake or intravenous applications, the various saponins have differing toxicities.*

Die intravenöse Applikation verbietet sich bei den Saponinen mit starken hämolytischen Eigenschaften. Die entgiftende Komplexbildung mit Cholesterin und Albumin spielt für die Stärke der Toxizität eine entscheidende Rolle.

Die meisten Saponine besitzen mehr oder weniger starke gewebereizende Eigenschaften, weshalb intramuskuläre und subkutane Injektionen bis auf wenige Ausnahmen nicht in Frage kommen. Oral aufgenommene hohe Saponin-Dosen reizen oft die Magenschleimhaut und verursachen zum Teil starke Entzündungen des Magen-Darm-Kanals, die zu Erbrechen und zu Durchfällen führen können. Alle reinen Saponine und saponinhaltigen Drogen reizen neben den Schleimhäuten auch die Haut, wodurch Ekzeme entstehen können. Deshalb ist bei ständigem Umgang mit Saponinen deren Kontakt mit der Haut oder der Schleimhaut möglichst zu vermeiden [H. Härtner, 1981].

Die Saponine kommen meist als komplizierte Mischungen sehr schwer trennbarer Einzelverbindungen in der Pflanze vor. Sie können sich sowohl im Aglykon als auch im Zuckerteil unterscheiden. Die Komponenten eines solchen Gemisches können einander so ähnlich sein, dass bis heute eine Auftrennung nicht gelungen ist. Aus diesem Grunde ist auch die Überprüfung der Saponine auf einen bestimmten Qualitätsstandard außerordentlich schwierig. Allgemein zeigen Saponine weder in Infrarot- noch in Ultraviolett-Spektren substanzspezifische Banden; lediglich ein Teil ihrer Begleitsubstanzen, also der Verunreinigungen, ergibt entsprechende Signale. Somit bieten die IR- und UV-Spektroskopie nur die Möglichkeit, wenn auch nicht auf die Saponine, so doch auf die Verunreinigungen gewisse Schlüsse zu ziehen. Daraus resultiert, dass die gute und zuverlässige Belieferung mit Saponinen unabdingbar von einem hohen Maß an Vertrauen zwischen Saponinproduzent und Saponinverbraucher getragen sein muss.

Als Prüfungsmethoden für Saponine bieten sich folgende Tests an:

*Intravenous application is not indicated for those saponins with strongly haemolytic properties. Detoxifying complexation with cholesterol and albumin plays an important role in the degree of toxicity.*

*Most saponins exhibit different degrees of tissue-irritant properties, which is why they are not given as intramuscular and subcutaneous injections, apart for a few exceptions. Orally ingested high saponin dosages often irritate the stomach lining and may cause severe inflammation of the gastrointestinal tract, which may lead to vomiting and diarrhoea. All pure saponins and saponin-containing drugs irritate not only the mucous membranes, but also the skin, and this can lead to eczemas. Therefore, in the event of continuous handling of saponins, contact with the skin or mucous membranes must be avoided as far as possible [H. Härtner, 1981].*

*Saponins usually occur in plants as complicated mixtures of individual compounds that are very difficult to separate. They may differ in their aglycon as well as in their sugar moiety. The components of such a mixture can be so similar to one another that it has not been possible to separate them to date. For this reason, it is exceptionally difficult to check the saponins with regard to a particular quality standard. In general, saponins exhibit no substance-specific bands in infrared or ultraviolet spectra; only some of their associated substances, namely the contaminants, give corresponding signals. Thus IR and UV spectroscopy only offer the possibility of providing certain conclusions with regard to the contaminants rather than on the saponins themselves. This means that the good and reliable delivery of saponins is inevitably associated with a high degree of trust between the saponin producer and the saponin consumer.*

*The following tests can be used to test for saponins:*

## Der Schaumtest

Die Herabsetzung der Oberflächenspannung wässriger Lösungen ist abhängig von der Saponinkonzentration. Das Schaumvermögen der Saponine als Folge ihrer Oberflächenaktivität lässt sich daher zur Wertbestimmung heranziehen [K. Hiller, 1966].

Von dem zu untersuchenden Saponin wird eine 5 %ige Lösung in Wasser hergestellt. 1 ml dieser Lösung wird in einen Standzylinder mit 500 ml Fassungsvermögen und einem Inhalt von 350 ml handwarmen Wasser gegeben. Der Standzylinder wird nun möglichst gleichmäßig geschüttelt. Die Schaumzahl ergibt sich aus der Anzahl der über der Flüssigkeit stehenden Schaumhöhe in cm.

## Chromatographische Methoden mit Saponinen

Auch wenn es möglich ist, Saponine dünnschichtchromatographisch in mehrere Substanzen zu trennen, so reicht diese Trennung in Anbetracht der Größe der vorliegenden Moleküle und ihrer ähnlichen chemischen Konstitution nicht aus, um auf diese Weise Aussagen über die genaue Anzahl der sich in einem solchen Saponin-Gemisch befindlichen Einzelsaponine machen zu können. Es ergibt sich lediglich ein Bild, welches grob eine Entscheidung gestattet, das vorliegende Saponin einer bestimmten Saponindroge zuzuordnen.

Legt man daher Wert auf genauere Resultate, ist im Allgemeinen die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Sapogenine nicht zu umgehen. Diese, durch saure Hydrolyse dargestellten zuckerfreien Saponinreste, in der Folge als Aglykone bezeichnet, lassen sich durch ihre wesentlich kleinere Molekülgröße, trotz weitgehender chemischer Ähnlichkeit, gut dünnschichtchromatographisch voneinander trennen.

Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Hydrolyse mit Säure Isomerisationsreaktionen auftreten (Quillayasäure - Quillolsäure); im Allgemeinen ist aber jedem Substanzfleck auf der Dünnschichtplatte ein Sapogenin zuzuordnen.

Da die Aglykone lediglich die Grundgerüste der Saponine darstellen, ist anzunehmen, dass die effektive Anzahl der Einzelsaponine im Drogenextrakt noch größer ist als die Anzahl der ermittelten Aglykone, da Unterschiede in den anhaftenden Zuckerketten bei dieser Bestimmung nicht zu ersehen sind.

## The Foam Test

*The lowering of the surface tension of aqueous solutions is dependent on the saponin concentration. The foaming capability of the saponins as a result of their surfactant properties can thus be used to determine the value of the foam index [K. Hiller, 1966].*

*A 5 % aqueous solution of the saponin being tested is prepared. 1 ml of this solution is added to a 500 ml graduated cylinder, and hand-hot water is added up to the 350 ml mark. The cylinder is now shaken as uniformly as possible. The foam index is the height of foam in cm above the liquid.*

## Chromatographic methods with saponins

*Even if it is possible to separate saponins into several substances by means of thin-layer chromatography, this separation is not sufficient in view of the size of the molecules and their similar chemical constitutions to provide statements on the exact number of individual saponins in such a mixture. It only gives an overall picture that allows an approximate assignment of the saponin in question to a certain saponin drug.*

*Therefore, if more exact results are required, the sapogenins are generally investigated by thin-layer chromatography. In spite of their great chemical similarities, the sugar-free saponin moieties produced by acid hydrolysis, otherwise known as aglycons, can be readily separated by thin-layer chromatography owing to their significantly smaller molecular size.*

*However, it cannot be ruled out that isomerisation reactions occur during acid hydrolysis (quillaic acid - quillol acid); but in general, each spot of substance on the plate can be assigned to a sapogenin.*

*Because the aglycons only represent the basic skeletons of the saponins, it can be assumed that the effective number of individual saponins in the drug extract is even greater than the number of determined aglycons because differences in the attached sugar chains cannot be determined using this method.*

Nachfolgend werden einige dünn-schichtchromatographische Systeme aufgeführt, welche sich zur Trennung von Saponinen (Saponin-Gemischen) eignen und die unter den oben angeführten Gesichtspunkten zu bewerten sind. Ferner wird eine Methode zur Spaltung von Quillayasaponin in seine Aglykone beschrieben [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].

*Some thin-layer chromatography systems are listed below that are suitable for the separation of saponins (saponin mixtures). They can be evaluated on the basis of the above-mentioned factors. A method to cleave quillaja saponin into its aglycons is also described [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].*

<b>Chromatographische Methoden mit Saponinen</b>		
<b>Adsorbens</b>	<b>Eluens</b>	<b>besonders geeignet für</b>
<b>Dünnschicht- und Säulenchromatographie</b>		
Kieselgel	Chloroform / Methanol / Wasser 65 : 20 (-30) : 10	unpolare Saponine
Kieselgel	Chloroform / Methanol / Wasser 65 : 35 : 10	neutrale Saponine unpolare saure Saponine
Kieselgel	Essigester / Methanol / Wasser 70 : 15 : 15	saure und neutrale Saponine
Kieselgel	n-Butanol / Ethanol / Wasser	saure Saponine
Kieselgel	n-Butanol / Ethanol / 25 % NH <sub>3</sub> -Lösung	polare saure Saponine
speziell hergestellte Kieselsäure	Chloroform / Methanol / Wasser 65 : 35 : 10	saure Saponine
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wassergesättigt	Toluol / n-Butanol 2 : 1 bis 1 : 4	neutrale Saponine
<b>Papier- und Säulenchromatographie (an Cellulose)</b>		
Papier (Cellulose) Formamid imprägniert	Chloroform / Tetrahydrofuran / Pyridin 10 : 10 : 2 / Formamid gesättigt	neutrale Saponine
Papier	Isobutanol / Ethanol / Diethylamin / Wasser 5 : 5 : 1 : 4	
<b>Gelchromatographie</b>		
Sephadex G-25 oder G-50	Wasser	Saponine verschiedener Molekülgröße

<b>Chromatographical Methods with Saponins</b>		
<b>Adsorbent</b>	<b>Eluent</b>	<b>Suitable for</b>
<b>Thin-Layer and Column Chromatography</b>		
<i>silica gel</i>	<i>chloroform / methanol / water 65 : 20 (-30) : 10</i>	<i>non-polar saponins</i>
<i>silica gel</i>	<i>chloroform / methanol / water 65 : 35 : 10</i>	<i>neutral saponins non-polar acidic saponins</i>
<i>silica gel</i>	<i>ethyl acetate / methanol / water 70 : 15 : 15</i>	<i>acidic and neutral saponins</i>
<i>silica gel</i>	<i>n-butanol / ethanol / water</i>	<i>acidic saponins</i>
<i>silica gel</i>	<i>n-butanol / ethanol / 25 % NH<sub>3</sub>-solution</i>	<i>polar acidic saponins</i>
<i>silicic acid of special production</i>	<i>chloroform / methanol / water 65 : 35 : 10</i>	<i>acidic saponins</i>
<i>water-saturated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>toluene / n-butanol 2 : 1 up to 1 : 4</i>	<i>neutral saponins</i>
<b>Paper and Column Chromatography (on cellulose)</b>		
<i>paper (cellulose) formamide impregnated</i>	<i>chloroform / tetrahydrofuran / pyridin 10 : 10 : 2 / formamide saturated</i>	<i>neutral saponins</i>
<i>paper</i>	<i>isobutanol / ethanol / diethylamine / water 5 : 5 : 1 : 4</i>	
<b>Gel chromatography</b>		
<i>Sephadex G-25 or G-50</i>	<i>water</i>	<i>saponins of varying molecule size</i>

Für Feintrennungen ist Kieselgel im Allgemeinen dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial überlegen. Trennungen an Cellulose sind mitunter mit sehr gutem Erfolg durchgeführt worden, doch ist die Chromatographie an Cellulose-Säulen häufig schwierig reproduzierbar [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].

Zum Nachweis der Saponine und Saponin-Derivate auf Dünnschichtplatten eignet sich sehr gut das Aufsprühen von Anisaldehyd-Schwefelsäure auf die noch heißen bzw. warmen Platten. Sehr empfindlich ist auch das Chlorsulfonsäure-Reagenz: man erhält rotbraune bis blauviolette, fluoreszierende Flecke. Gesättigte Lösungen von Antimontrichlorid in Chloroform oder in konz. Salzsäure werden zum Nachweis sowohl von Saponinen als auch Sapogeninen viel benutzt. Man erhitzt nach dem Besprühen 10 bis 20 Min. auf  $105^\circ\text{C}$ : es entstehen graublau, graugrüne oder violette Flecke.

Anisaldehyd-Schwefelsäure: 0,1 ml Anisaldehyd werden in einer Mischung aus 10 ml konz. Essigsäure und 0,1 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung ist vor Gebrauch frisch zuzubereiten. Der rosa bis violett gefärbte Untergrund lässt sich durch Wasserdampf aufhellen. Anstelle von Eisessig kann zur Herstellung des Reagenzes auch Methanol verwendet werden.

Chlorsulfonsäure-Reagenz: Man mischt unter gutem Kühlen 5 ml Chlorsulfonsäure mit 10 ml konz. Essigsäure. Nach dem Besprühen mit dem Reagenz wird die DC-Platte 5 bis 10 Min. auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend unter UV-Licht (365 nm) betrachtet [M. Wichtl, 1971].

Als quantitative Methode sind die meist verwendeten Lösungsmittelsysteme auf Kieselgel n-Butanol/Ethanol/konzentrierter Ammoniak (7:2:5) und Chloroform/Methanol/Wasser (13:7:2) mit 10 % Schwefelsäure in Ethanol als Sprühreagenz, das anschließend auf  $110^\circ\text{C}$  für 10 Min. erwärmt wird [D. Oakenfull, 1989].

*For fine separations, silica gel is generally superior to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as carrier substance. Occasionally separations on cellulose have been very successful; however, chromatography on cellulose columns is often barely reproducible [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].*

*A particularly suitable method to detect saponins and saponin derivatives on thin-layer plates is by spraying on anisaldehyde-sulphuric acid while the plates are still hot or warm. Chlorosulphonic acid reagent is also very sensitive: this produces red-brown to blue-violet fluorescent spots. Saturated solutions of antimony trichloride in chloroform or in conc. hydrochloric acid are often used to detect saponins as well as sapogenines. After spraying, the plates are heated for 10 to 20 min to  $105^\circ\text{C}$ : this produces grey-blue, grey-green or violet spots.*

*Anisaldehyde-sulphuric acid: 0.1 ml anisaldehyde is dissolved in a mixture of 10 ml conc. acetic acid and 0.1 ml conc. sulphuric acid. The solution must be freshly prepared before use. The pink-to-violet background can be lightened with steam. The reagent can also be made up with methanol instead of glacial acetic acid.*

*Chlorosulphonic acid reagent: 5 ml chlorosulphonic acid and 10 ml conc. acetic acid are mixed with efficient cooling. After the reagent has been sprayed on, the TLC plate is heated for 5 to 10 min to  $130^\circ\text{C}$  and is then examined under a UV lamp (365 nm) [M. Wichtl, 1971].*

*For quantitative methods, the most frequently used solvent systems for silical gel are n-butanol/ethanol/concentrated ammonia (7:2:5) and chloroform/methanol/water (13:7:2) with 10 % sulphuric acid in ethanol as the spraying reagent, which is subsequently heated to  $110^\circ\text{C}$  for 10 min [D. Oakenfull, 1989].*

### **Feststellung des Aglykongehaltes**

[nach DAB Erg.-B. 6]

Zu seiner Bestimmung werden genau 0,5 g Saponin in einem Kolben eingewogen, in 20 ml dest. Wasser gelöst und mit 35 ml verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97 %) ad 400 ml] versetzt. Nach Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad mit aufgesetztem Rückflusskühler über 8 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Dann wird er mit Methanol gelöst und die Lösung im Vakuum zur Trocknung gebracht.

$$\frac{\text{Rückstand} \times 100}{\text{Einwaage}} = \text{Aglykongehalt in \%}$$

### **Die Hydrolyse von Saponinen und die Prüfung der dabei anfallenden Aglykone durch Dünnschichtchromatographie**

Eine Lösung von 100 g Saponin in 500 ml Wasser wird unter ständigem Rühren zum Sieden gebracht. Dann tropft man innerhalb einer Stunde 500 ml 4-5 n HCl zu und lässt anschließend noch eine Stunde unter Rückfluss kochen.

Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser solange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos und neutral abläuft. Der Rückstand wird dann in 2 Liter Ethanol/Methanol (1/1) aufgenommen, mit ca. 7 g Aktivkohle versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle und Eindampfen im Vakuum erhält man eine Ausbeute von 11 g eines gelb-braunen Rohgenins.

Die Prüfung auf Prosapogenine erfolgt mit Anthron. Dieses wird in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und dann mit der wässrigen Lösung der zu untersuchenden Substanz unterschichtet. Bei Anwesenheit von Zuckern tritt eine Verfärbung nach blau-grün auf. In diesem Falle ist die Hydrolyse nicht vollständig verlaufen [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].

[Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].

### **Determination of Aglycone Content**

[acc. to DAB Erg.-B. 6]

To be determined by dissolving exactly 0.5 g of saponin in a small flask in 20 ml of demineralized water, and mix this solution with 35 ml diluted sulphuric acid (100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [95 % to 97 %] ad 400 ml). Upon heating this solution up for more than 8 hours in a boiling water bath equipped with a reflux condenser, filter the condensate away for more than 8 hours and wash it with neutral aqua destillata. Afterwards dissolve it in methanol and evaporate the solution to dryness in a vacuum.

$$\frac{\text{Residue} \times 100}{\text{initial weight}} = \text{aglycone content in \%}$$

### **Hydrolysis of Saponins and Testing of Aglycones resulting from this process by Thin-Layer Chromatography**

Heat a solution of 100 g of saponin up to boiling temperature in 500 ml of water, under constant agitating. Then add 500 ml of 4-5 n HCl in droplets within an hour and let the whole boil under reflux for another hour.

After cooling down, filter the condensate developed away and wash it in hot water until the rinsing fluid runs off colourless and neutral. Then add the residue to 2 litres of ethanol/methanol (1/1), add approx. 7 g of activated carbon, and heat it up under reflux for one hour.

Upon filtering away the activated carbon and evaporating under vacuum, you will obtain a yield of 11 g of a yellow-brown raw genine.

Test it with anthranone for prosapogenines. Dissolve the anthranone in concentrated sulphuric acid and underlay it by the aqueous solution of the substance to be examined. In the presence of sugars, there will be a discoloration towards blue/green. In such a case, hydrolysis has not been completed [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].

[Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].



## Feststellung des hämolytischen Index

[nach dem Europäischen Arzneibuch Band II/1975]

### METHODEN DER PHARMAKOLOGIE

#### Bestimmung der hämolytischen Wirkung saponinhaltiger Drogen

Die hämolytische Wirkung wird durch Vergleich mit Saponin CRS bestimmt, das definitionsgemäß eine hämolytische Wirkung von 30.000 hat. Zur Bestimmung wird ein Drogenauszug oder eine Verdünnung, wie in der Monographie beschrieben, mit Hilfe der Phosphat-Pufferlösung pH 7,4 R hergestellt.

Zur Herstellung der folgenden Mischungen werden der Drogenauszug oder die Verdünnung, Phosphat-Pufferlösung pH 7,4 R und eine 2 %ige Blutkörperchensuspension verwendet (Vorversuch).

Reagenzglas		I	II	III	IV
Drogenauszug	ml	0,10	0,20	0,50	1,00
Phosphat-Pufferlösung pH 7,4 R	ml	0,90	0,80	0,50	-
Blutkörperchensuspension 2 %	ml	1,00	1,00	1,00	1,00

#### Vorversuch:

Die Mischungen werden nach der Herstellung leicht geschüttelt, wobei eine Schaumbildung zu vermeiden ist. Nach 30 Minuten wird erneut geschüttelt. Nach 6-stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird geprüft, in welchem Reagenzglas (Reagenzgläser) vollständige Hämolyse eingetreten ist, d. h. welches Reagenzglas eine klare, rote Lösung ohne Bodensatz roter Blutkörperchen enthält.

Der ursprüngliche Drogenauszug wird direkt für den Hauptversuch verwendet, wenn nur im Reagenzglas IV eine vollständige Hämolyse zu beobachten ist. Der Drogenauszug muss mit der Phosphat-Pufferlösung pH 7,4 R auf das doppelte Volumen (1+1) verdünnt werden, wenn in den Reagenzgläsern III und IV eine vollständige Hämolyse zu beobachten ist, und auf das 5-fache Volumen (1+4), wenn in den Reagenzgläsern II, III und IV eine vollständige Hämolyse zu erkennen ist. Zeigen nach 6 Stunden alle 4 Reagenzgläser eine klare, rote Lösung, wird der Drogenauszug auf das 10-fache Volumen (1+9) verdünnt und der Vorversuch in der angegebenen Weise wiederholt.

## Determination of Hemolytical Index

[acc. to Europäisches Arzneibuch, Vol. II/1975]

### METHODS OF PHARMACOGNOSTICS

#### Measurement of the Hemolytic Effect of Drugs Containing Saponin

The hemolytic effect is determined by comparison with Saponin CRS that, by definition, has a hemolytic effect of 30,000.

For determination, prepare a drug extract or a dilution, as described in the monograph, by means of the phosphate buffer solution pH 7.4 R.

Prepare the following mixtures by using the drug extract or the dilution, phosphate buffer solution pH 7.4 R and a 2 % blood corpuscle suspension (preliminary test).

Reagent		I	II	III	IV
drug extract	ml	0.10	0.20	0.50	1.00
phosphate buffer sol. pH 7.4 R	ml	0.90	0.80	0.50	-
blood corpus-cule suspension 2 %	ml	1.00	1.00	1.00	1.00

#### Preliminary test:

Slightly shake the mixtures after preparation, avoiding any formation of foam. After 30 minutes, shake once again. After 6 hours of leaving at room temperature, check in which test tube(s) complete hemolysis has taken place, i. e. which test tube contains a clear, red solution without any sediments of erythrocytes.

The original drug extract is used directly for the main test if complete hemolysis is observed just in the test tube IV.

The drug extract must be diluted to double the volume (1+1) by the phosphate buffer solution pH 7.4 R, if a complete hemolysis is observed in the test tubes III and IV, and to quintuplicate the volume (1+4) if complete hemolysis is observable in the test tubes II, III and IV.

If after 6 hours all of the 4 test tubes contain a clear, red solution, dilute the drug extract to 10 times the volume (1+9) and repeat the preliminary test as described.

Ist in keinem der Reagenzgläser eine vollständige Hämolyse eingetreten, wird der Vorversuch mit einem konzentrierteren Drogenauszug wiederholt.

**Hauptversuch:** Der Hauptversuch wird, entsprechend der Tabelle, mit Hilfe der im Vorversuch als geeignet ermittelten Verdünnung oder, falls erforderlich, mit dem unverdünnten Drogenauszug durchgeführt.

Reagenzglas		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Drogenauszug (falls nötig verd.)	ml	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
Phosphat-Pufferlösung pH 7,4 R	ml	0,60	0,55	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	-
Blutkörperchensuspension 2 %	ml	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Reagent		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
drug extract (diluted, if required)	ml	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00
phosphate buffer solution pH 7.4 R	ml	0.60	0.55	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	-
blood corpuscle suspension 2 %	ml	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Die Durchführung erfolgt wie im Vorversuch angegeben, doch wird erst nach 24 Stunden ausgewertet. Es wird die Menge Droge in Gramm oder einer Zubereitung in Milliliter ermittelt, die gerade noch eine vollständige Hämolyse hervorruft.

Um die individuellen Schwankungen der Resistenz der Blutkörperchensuspension gegenüber Saponinlösungen auszuschalten, wird unter gleichen Bedingungen, wie für den Drogenauszug angegeben, eine Verdünnungsreihe mit Hilfe von Saponin CRS hergestellt. Aus den erhaltenen Werten wird die Menge an Saponin CRS in Gramm berechnet, die gerade noch eine vollständige Hämolyse hervorruft. Die hämolytische Aktivität der Droge errechnet sich nach der folgenden Formel:

$$\text{hämolytische Aktivität} = S^{a/b}$$

S = hämolytische Wirkung des Saponin CRS auf Rinderblut = 30.000

a = Menge an Saponin CRS in Gramm, die vollständige Hämolyse hervorruft

b = Menge an Droge in Gramm oder einer Zubereitung in Milliliter, die vollständige Hämolyse hervorruft

*If no complete hemolysis has occurred in any of the test tubes, repeat the preliminary test with a concentrated drug extract.*

**Main test:** Perform the main test according to the following table using the dilution found suitable during preliminary testing or, if required, using the undiluted drug extract.

*Perform the test as described for the preliminary test but evaluate the test not earlier than after 24 hours. Determine the drug quantity in grams or the volume of a preparation in millilitres, which causes just a complete hemolysis.*

*To eliminate individual variations of resistance of the blood corpuscle suspension against saponin solution, prepare a dilution series under the same conditions as indicated for the drug extract. From the figures derived, calculate the quantity of Saponin CRS in grams, causing just a complete hemolysis.*

*The hemolytic activity of the drug is calculated by the following formula:*

$$\text{hemolytic activity} = S^{a/b}$$

*S = hemolytic effect of saponin CRS on the blood of cattle = 30,000*

*a = quantity of saponin in grams, causing a complete hemolysis*

*b = quantity of drugs in grams or of preparations in millilitres, causing a complete hemolysis*

**Blutkörperchensuspension:** Eine Weithalsflasche mit Glasstopfen wird zu  $\frac{1}{10}$  ihres Volumens mit einer Lösung von 3,65 g Natriumcitrat R in 100 ml Wasser gefüllt und die Innenseite der Flasche durch Umschütten völlig benetzt.

Die Flasche wird mit frisch entnommenem Blut eines gesunden Rindes gefüllt und sofort umgeschüttelt (konzentrierte Blutkörperchensuspension). Diese Suspension ist etwa 8 Tage lang bei einer Temperatur zwischen 2 und 4°C haltbar.

Die zur Prüfung erforderliche Blutkörperchensuspension wird hergestellt, indem 1,0 ml der gut durchgemischten, konzentrierten Blutkörperchensuspension in einem Messkolben mit Phosphat-Pufferlösung pH 7,4 R zu 50,0 ml aufgefüllt wird. Diese Suspension kann so lange verwendet werden, wie die überstehende Flüssigkeit klar und farblos bleibt; sie muss kühl aufbewahrt werden [Europäisches Arzneibuch, 1975].

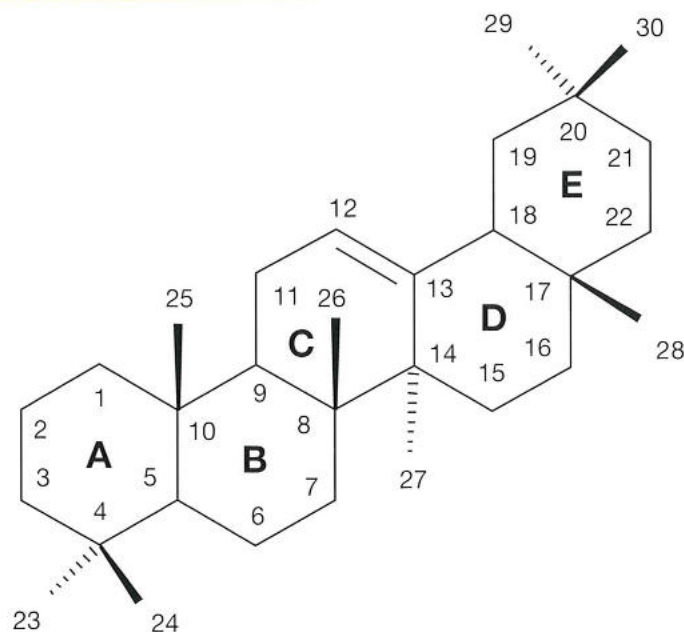
Unter den bisher isolierten Saponinen stellen die Triterpene eine bedeutende Gruppe dar. Es handelt sich um Verbindungen mit meist 30 C-Atomen im Aglykon, die man vorwiegend als Oleanan-Derivate bezeichnen kann. Die in der Industrie am meisten gebrauchten Saponine werden aus Quillayarinde und Seifenwurzeln gewonnen. Beide Rohstoffe enthalten Saponine vom  $\Delta^{12}$ -Oleanen-Typ [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].

**Blood Corpuscle Suspension:** Fill a wide-necked bottle with a glass plug to  $\frac{1}{10}$  of its volume with a solution of 3.65 g of sodium citrate R in 100 ml of water and wet the inside of the bottle completely by agitation.

Fill up the bottle with freshly recovered blood of a healthy cow and shake thoroughly immediately (concentrated blood corpuscle suspension). This suspension remains resistant for about 8 days at a temperature between 2 and 4°C.

Prepare the blood corpuscle suspension required for testing by filling up 1.0 ml of the thoroughly agitated concentrated blood corpuscle suspension in a volumetric flask with the phosphate buffer solution pH 7.4 R to a volume of 50.0 ml. This suspension may be used as long as the fluid above it remains clear and colourless; it must be kept cool during storage [Europäisches Arzneibuch, 1975].

Among the saponins isolated so far, the triterpenes represent a significant group. These are combinations with mostly 30 C-atoms at the aglycone, which may be called mainly oleanan derivatives. The saponins most widely used in industry are derived from the quillaja cortex and soapwort roots. Both raw materials contain saponins of the  $\Delta^{12}$ -oleanone type [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].



$\Delta^{12}$  Oleanen-Typ /  $\Delta^{12}$ -Oleanen-type

Zur Herstellung von Quillajasaponin wird die aus Chile kommende Quillajarinde („Soapbark“, Waschholz {quillean = waschen [R. Kobert, 1904]} oder Panama-Rinde) des Quillajabaumes, *Quillajae saponariae*, aus der Familie der Rosaceen verwendet.

Dieser bis zu 10 m hohe und 1 m dicke chilenische Seifenbaum wächst zwischen dem 31° und 38° Breitengrad und bis 2.000 m Höhe über dem Meeresspiegel [E. C. Bate-Smith, 1965]. Seine Rinde wird durch Schälen gewonnen.

Die Herstellung erfolgt bei der Dr. H. Schmittmann GmbH durch Spezialextraktionen, dem Entfernen von Begleitstoffen aus den Extrakten, Entfernen von Lösungsmitteln mit anschließender Einengung zu einem Konzentrat, das nach Klarfiltration durch Sprühtrocknung in die Pulverform überführt wird. Je nach Wahl der Düsen fällt ein leicht gelbliches bis fast weißes hygroskopisches Material an. Man kann davon ausgehen, dass je heller das anfallende Saponinpulver ist, desto höher auch seine Hygroskopizität und desto geringer sein Schüttgewicht ist. Quillajasaponine werden durch die Dr. H. Schmittmann GmbH in verschiedenen Reinheitsgraden geliefert, die sich grundsätzlich in ihrem Saponingehalt unterscheiden.

Als Hauptwirkstoffe enthält die Quillajarinde bis zu 11 % Kalziumoxalat und zu 8-10 % ein Gemisch aus Triterpensaponinen [L. Roth, 1994] mit mindestens 100 verschiedenen Saponin-Strukturen! Die Basisstruktur dieser Quillajasaponine bildet die Quillajasäure [= 3 $\beta$ , 16 $\alpha$  (-OH), 23 (=O), 28 (-COOH) Olean-12-en] als Aglykon, die mit einem Disaccharid oder Trisaccharid an der C-3 Position verbunden (R<sub>1</sub>) ist. Ein esterverknüpfter Fucosylrest an C-28 ist selbst durch Oligosaccharide in 2-Position (R<sub>2</sub>), durch Monosaccharidreste oder einer Acylgruppe in der 3-Position (R<sub>3</sub>) und durch eine Acylgruppe in 4-Position (R<sub>4</sub>) substituiert [L. Nord, 2001].

*For the production of Quillaja saponin the Chilean quillaja bark ("soapbark", soap tree bark {quillean = wash [R. Kobert, 1904]} or Panama bark) from the quillaja tree, Quillajae saponariae, of the Rosaceae family is used.*

*This Chilean soap tree can grow up to 10 m high with a trunk of up to 1 m wide. It grows between latitudes 31° and 38° at altitudes of up to 2,000 m above sea level [E. C. Bate-Smith, 1965]. Its bark is obtained by peeling.*

*Saponins are obtained at Dr. H. Schmittmann GmbH by special extraction processes, removal of accompanying substances from the extracts, removal of solvents and subsequent partial evaporation to a concentrate, which is filtered until clear and spray-dried to produce a powder. Depending on the type of nozzle, a slightly yellowish to almost white hygroscopic material is produced. It can be assumed that the lighter the colour of the saponin powder is, the higher is its hygroscopicity and the lower its bulk density. Quillaja saponins are supplied by Dr. H. Schmittmann GmbH with varying degrees of purity. They always differ in their saponin contents.*

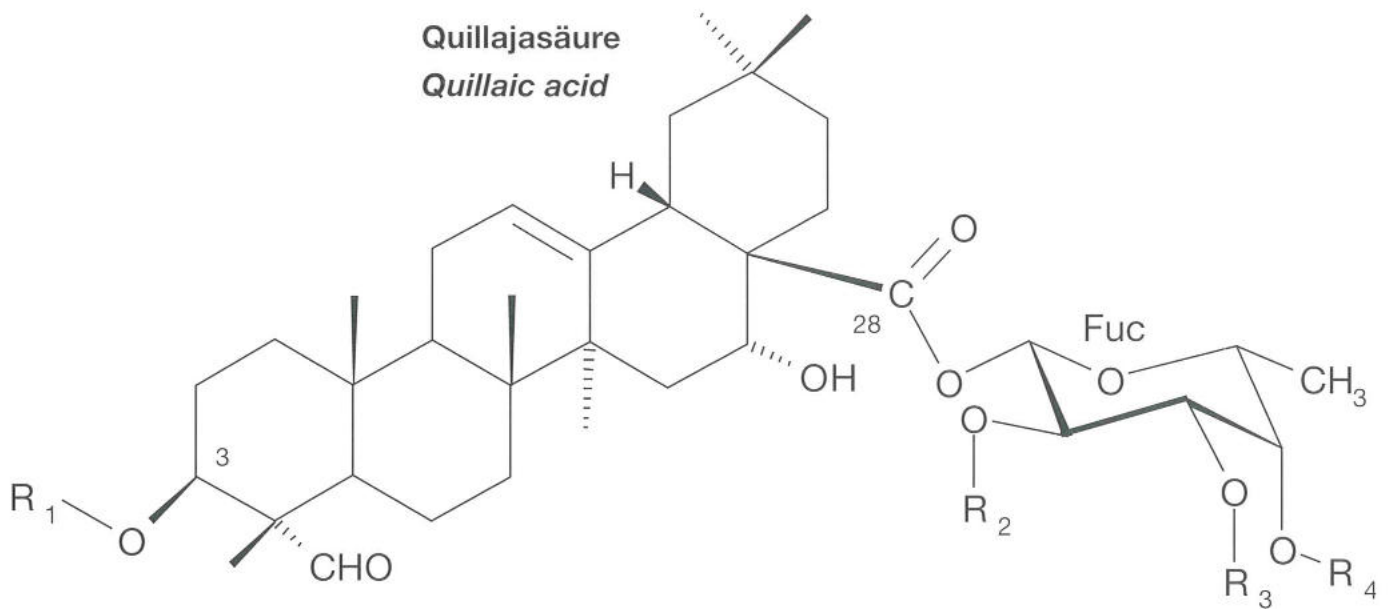
*The main substances contained in the quillaja bark include up to 11 % calcium oxalate and 8-10 % of a mixture of triterpene saponins [L. Roth, 1994] that have at least 100 different saponin structures! The basic structure of these quillaja saponins is quillaic acid [= 3 $\beta$ , 16 $\alpha$  (-OH), 23 (=O), 28 (-COOH) olean-12-ene] as the aglycon that has one disaccharide or trisaccharide attached to the C-3 position (R<sub>1</sub>). A fucosyl group, linked to C-28 by an ester group, is itself substituted by oligosaccharides at its 2 position (R<sub>2</sub>), by monosaccharide groups or by an acyl group at the 3 position (R<sub>3</sub>) and by an acyl group at the 4 position (R<sub>4</sub>) [L. Nord, 2001].*

- R. Kobert, *Beitr. z. Kenntnis d. Saponinsubst.*, Stuttgart, (1904), 1-101

- E. C. Bate-Smith, *Phytochemistry*, 4, (1965), 535-539, Investigation of the chemistry and taxonomy of sub-tribe quillajaeae of the rosaceae using comparisons of fresh and herbarium material

- L. Roth, M. Daunderer, K. Kormann, *Giftpflanzen Pflanzengifte Vorkommen\* Wirkung\* Therapie Allergische und phototoxische Reaktionen*; ecomed 4. Auflage (1994), 600

- L. I. Nord, L. Kenne, S. P. Jacobsson, *Analytica Chimica Acta*, 446 (1-2), (2001), 199-209, Multivariate analysis of 1H NMR spectra for saponins from Quillaja saponaria Molina



### Quillajasaponine / Quillaic saponins

Die Fülle dieser verschiedenen Saponine in der Quillajarinde sowie deren natürliche Schwankungen im Verhältnis untereinander regiert Bemühungen, „den Saponingehalt“ der Quillajarinde bzw. ihrer Saponinprodukte genau zu quantifizieren.

So basieren für die HPLC-Analytik entwickelte Methoden zurzeit noch auf dem Vergleich mit hoch aufgereinigten und per Definition auf „mind. 90 % Saponingehalt“ gesetzte Standardfraktionen, die selbst noch Saponingemische sind. Die als Quil A bezeichnete Standardfraktion, mit deren Hauptfraktion QS-18 durch Vergleich auf „den Saponingehalt“ von Quillajasaponinproben geschlossen werden soll [JECFA, 2003], besteht z.B. aus ca. 23 Saponinen [M. A. Lacaille-Dubois, 2000].

Die sich so ergebenden Daten sind daher für HPLC-Methoden ungewöhnlich grob und entsprechen somit eher einer semi-quantitativen Aussage.

Relativ einfach und zuverlässig können Saponinprodukte qualitativ auf Quillaja mit Millon's Reagenz (Quecksilbernitrat) überprüft werden. Hierfür versetzt man 20 ml einer wässrigen Saponinlösung (1+19) mit 1 ml Millon's Reagenz. Die Ausbildung einer Rosafärbung lässt auf Quillajasaponine schließen [DAB Erg-B. 6, 1953].

Allgemein stellen Quillajasaponine ein stark zum Niesen reizendes Pulver von anfangs süßem, dann bitterem Geschmack dar.

Sie bilden mit Wasser noch in großer Verdünnung sehr stabile Schäume [E. Steinegger, 1988].

*The range of these differing saponins in quillaja bark as well as the natural fluctuations of their individual ratios negates efforts re. exact quantification of "the saponin content" in the quillaja bark or in its saponin products.*

*Thus the methods developed for HPLC analysis are currently based on a comparison with highly pure standard fractions that have a defined "minimum 90 % saponin content" and which are themselves mixtures. E. g. the standard fraction designated as "Quil A", whose main fraction QS-18 is used to provide information regarding "the saponin content" of the quillaja saponin samples by comparison [JECFA, 2003], consists of approx. 23 saponins [M. A. Lacaille-Dubois, 2000].*

*The resulting data are thus unusually coarse for an HPLC method and thus correspond more closely to a semi-quantitative statement.*

*Saponin products can be checked relatively simply and reliably for quillaja by means of Millon's reagent (mercury nitrate). For this, 20 ml of an aqueous saponin solution (1+19) is treated with 1 ml of Millon's reagent. The formation of a pink coloration indicates the presence of quillaja saponins [DAB Erg-B. 6, 1953].*

*Quillaja saponins are generally produced in the form of a sneeze-stimulating powder with an initial sweet taste that later becomes bitter.*

*They form very stable foams in water, even at high dilutions [E. Steinegger, 1988].*

- JECFA, 2003

- M. A. Lacaille-Dubois, in "Saponins in Food, Feedstuffs and Medicinal Plants", in *Proceedings of the Phytochemical Society of Europe*, Vol. 45, Edited by W. Oleszek, A. Marston, Kluwer Academic Publisher, (2000), 205-218

- DAB Erg-B. 6, (1953)

- E. Steinegger, R. Hänsel, *Lehrbuch der Pharmakognosie und Phytopharmazie*, 4. Auflage, Springer Verlag Berlin, (1988)

Oberhalb ihrer kritischen Mizell-Konzentration (cmc) aggregieren Quillajasaponinmoleküle zu Mizellen. Unterhalb ihrer cmc bildet Quillajasaponin Grenzflächenlagen aus. Temperatur- oder pH-Erhöhung erhöhen die cmc, wohingegen eine erhöhte Salzkonzentration den Wert reduziert [S. Mitra, 1997].

Für sich allein bildet Quillajasaponin größere Aggregate mit bis zu 50 Molekülen aus.

Mit Gallensäuren bildet Quillajasaponin größere gemischte Mizellen mit faserartigen Strukturen, wodurch es zu vermehrter Exkretion von Gallensäuren nach Verzehr von saponinreichen Nahrungen kommt [D. Oakenfull, 1986]. Dabei erhöhen Quillajasaponine vorwiegend die fäkale Exkretion der neutralen Steroide [G. Bader, 1987].

Gleichzeitig kann saponinhaltige Nahrung die Cholesterinkonzentration des Plasmas senken [D. Oakenfull, 1986]. Hierbei scheint sich das Cholesterin in den Quillajasaponinmizellen zu lösen [S. Mitra, 2000]. Diese Eigenschaft kann auch zur Produktion von Niedrig-Cholesterin-Nahrungsdiäten genutzt werden.

Die Toxikologie von Quillajaextrakt wurde intensiv an Ratten studiert [I. F. Gaunt, 1974]. Bei Fütterung von 1,5 g/kg/Tag konnten keinerlei toxische Effekte an den Tieren festgestellt werden [J. J. P. Drake, 1982].

Aufgrund ihrer Schaumeigenschaften fanden die Seifenrindensaponine ihren Einzug in die Nahrungsmittelindustrie und werden als Schaummittel in Getränken und in Süßigkeiten, Backwaren sowie Diätdesserts genutzt [K. R. Price, 1987].

In Europa sind Quillajaextrakte unter E 999 als Zusatzstoffe für wasserbasierende, nicht-alkoholische Getränke mit bis zu 200 mg/kg (bezogen auf den wasserfreien Extrakt) zugelassen.

Ihr **ADI (Acceptable Daily Intake)** wurde auf 5 mg/Tag und kg Körpergewicht festgelegt.

*Above their critical micelle-concentration (cmc), quillaja saponin molecules aggregate into micelles. Below their cmc, quillaja saponins form interfacial layers. An increase in the temperature or pH increases the cmc, whereas it is lowered by an increase of the salt concentration [S. Mitra, 1997].*

*On its own, quillaja saponin forms large aggregates of up to 50 molecules.*

*In mixtures with bile acids, quillaja saponin forms large mixed micelles with fibrous structures, which thus leads to increased excretion of bile acids after saponin-rich foods have been eaten [D. Oakenfull, 1986]. At the same time, the chief effect of quillaja saponins is to increase the faecal excretion of neutral steroids [G. Bader, 1987].*

*Food containing saponins can also lower the plasma cholesterol concentration [D. Oakenfull, 1986]. It appears that cholesterol dissolves in the quillaja saponin micelles [S. Mitra, 2000]. This property can also be used to produce food for low-cholesterol diets.*

*The toxicology of quillaja extract has been intensively studied with rats [I. F. Gaunt, 1974]. Animals fed with 1.5 g/kg/day did not exhibit any toxic effects [J. J. P. Drake, 1982].*

*Owing to their foaming properties, saponins from soap bark are being used in the food industry as foaming agents in beverages, sweets, bakery products and diet desserts [K. R. Price, 1987].*

*In Europe, quillaja extracts, are approved under E 999 as additives for water-based, non-alkoholic beverages in concentrations of up to 200 mg/kg (relative to the anhydrous extract).*

*Their **ADI (Acceptable Daily Intake)** has been defined as 5 mg per day and kg body weight.*

- S. Mitra, S. R. Dungan, *J. Agric. Food Chem.* 45 (5), (1997), 1587-1595, Micellae properties of Quillaja saponin. 1. Effects of temperature, salt, and pH on solution properties

- D. Oakenfull, *Aust. J. Chem.* 39, (1986), 1671-1683, Aggregation of Saponins and Bile Acids in Aqueous Solution

- G. Bader, K. Hiller, *Die Pharmazie*, 42, (1987), 577-597, Übersicht: Neue Ergebnisse zur Struktur und Wirkungsweise von Triterpensaponinen

- S. Mitra, S. R. Dungan, *Colloids Surf. B*, 17 (2), (2000), 117-133, Micellar properties of quillaja saponin. 2. Effect of solubilized cholesterol on solution properties

- I. F. Gaunt, P. Grasso, S. D. Gangolli, *Food Cosmet Toxicol*, 12, (1974), 641-650, Short term toxicity of Quillajaextract in rats

- J. J. P. Drake, K. R. Butterworth et al *Food Chem. Toxicol*, 20, (1982), 15-23, Long-term toxicity study of quillaia extract in rats

- K. R. Price, I. T. Johnson, G. R. Fenwick, *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 26, (1987), 27-135, Review: The chemistry and biological significance of saponins in food and feedingstuffs

In den USA sind Quillajaextrakte durch die FDA anerkannte Nahrungsadditive unter 21 CFR 172.510, FEMA Gras Nummer 2973.

In Japan sind sie zugelassen für den Humanverzehr und Kosmetika.

Im Kosmetikbereich ist „Quillaia Saponaria“ als **INCI** (**I**nternational **N**omenclature **C**osmetic **I**ngredient) zu verwenden [IKW, 1996].

Hier besitzen Quillajasaponine eine Bedeutung als Schaumbildner bei Mundpflege- und Haarwaschmitteln [L. Roth, 1994] und werden in Lotionen und Waschzubereitungen für den Kopf bei bestimmten Hautproblemen wie z. B. Séborrhéischem Haarausfall [M. Hincky, 1977] verarbeitet [J. P. Varshney, 1985].

Quillajasaponine sind beliebte Reinigungs- und Waschmittel für empfindliche Wollgewebe sowie farbige Stoffe [L. Roth, 1994] und eignen sich für japanische Seide [Y. Shashoua, 1990].

Im Agrarbereich empfehlen sich Quillajasaponine zur Reinigung von Gangrän sowie zum Waschen des Viehes, um es gegen Insekten zu schützen [Th. Waage, 1892].

Auch als Durchwässerungs-Agens zur Entfernung von Spritz-Rückständen auf Obst [E. H. Karr, 1941] und als Dispergiermittel in Pestizid-Formulierungen für wachsende Feldfrüchte [W. M. Upholt, 1971] werden Quillajasaponine verwendet.

Quillajasaponine beeinflussen den pflanzlichen Stoffwechsel, was sich an dem Keimverhalten vorbehandelter Samen zeigt [P. v. Fragstein, 1981]. Sie fördern die Keimfähigkeit (Steigerung des Verhältnisses gekeimter/nicht gekeimter Samen) und die Energie der Keimkraft bei behandelten Samenkörnern [J. Balansard, 1943].

Auch die Fruchtbildung von Austernpilzen *Pleurotus ostreatus* kann durch Quillajasaponine positiv beeinflusst werden [Y. Magae, 1999].

*In the USA quillaja extracts have been approved as food additives by the FDA under 21 CFR 172.510, FEMA GRAS No. 2973.*

*In Japan they are approved for human consumption and for cosmetics.*

*"Quillaia Saponaria" is used in cosmetics as an INCI (International Nomenclature Cosmetic Ingredient) [IKW, 1996].*

*Quillaja saponins are used here as foaming agents in oral care products and shampoos [L. Roth, 1994] as well as in lotions and washing preparations for the scalp for those suffering from particular skin problems [J. P. Varshney, 1985], such as seborrhetic hair loss [M. Hincky, 1977].*

*Quillaja saponins are popular ingredients in cleaning and washing products for sensitive woollen fabrics and for dyed textiles [L. Roth, 1994] and are also suitable for Japanese silk [Y. Shashoua, 1990].*

*In the agricultural sector, quillaja saponins can be recommended to clean gangrenous wounds and to wash livestock to protect them from insects [Th. Waage, 1892].*

*Quillaja saponins are also used as a wetting agent to remove spray residues from fruit [E. H. Karr, 1941] and as a dispersant in pesticide formulations for growing field crops [W. M. Upholt, 1971].*

*Quillaja saponins influence the plant's metabolism, as shown by the germination behaviour of pretreated seeds [P. v. Fragstein, 1981]. They increase the germinating capacity (increase of the ratio between germinated and non-germinated seeds) and the germinating power of treated seeds [J. Balansard, 1943].*

*The fruiting of oyster mushrooms, *Pleurotus ostreatus*, can be positively influenced by quillaja saponins [Y. Magae, 1999].*

- Leitfaden zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, IKW Aug. 1996, Frankfurt

- L. Roth, M. Daunderer, K. Kormann, **Giftpflanzen Pflanzengifte Vorkommen\* Wirkung\* Therapie Allergische und phototoxische Reaktionen**; ecomed 4. Auflage, (1994), 600

- M. Hincky, J. M. Hincky, X. Fouillet, **Les concours medical**, 99, (1977), 4297-4310, Haarwaschmittel und séborrhées der Kopfhaut

- J. P. Varshney, M. F. A. Beg, A. V. B. Sankaram, **Fitoterapia** 56, (1985), 254-256, Saponins and sapogenins from *Quillaia Saponaria*

- Y. Shashoua, **ICOM Committee for Conservation**, 1, (1990), 313-318, Investigation into the effects of cleaning natural, woven textiles by aqueous immersion

- Th. Waage, **Pharm. Centralh.**, 33, (1892), 695-697, Über das Vorkommen saponinartiger Stoffe im Pflanzenreich

- E. H. Karr, **J. Econ. Entomol.**, 34, (1941), 676-683, Experiments with Several Wetting Agents in the Removal of Fluorine Spray Residue from Apples Sprayed with Natural Cryolite

- W. M. Upholt, **Anon Federal Register**, 36, (1971), 24216-24218

- P. v. Fragstein, G. Buchloh, **Angew. Botanik.**, 55, (1981), 49-56, Der Einfluß von Saponinen auf Ertrag und Mineralstoffgehalt von Radiesknollen

- J. Balansard, F. Pellissier, **Compt. rend. soc. biol.**, 137, (1943), 455, Action de la saponine du Quillaya sur le pouvoir absorbant

- Y. Magae, **Biosci., Biotechnol., Biochem.**, 63 (10), (1999), 1840-1842, Saponin stimulates fruiting of the edible basidiomycete *Pleurotus ostreatus*

Durch Zugabe von Quillajasaponinen in das Futter von Wiederkäuern erhöht sich die Effizienz der mikrobiellen Proteinsynthese, und die Proteinabbaubarkeit in den Wiederkäuern wird verringert. Diese beiden positiven Effekte erhöhen die Zuführung von Nicht-Ammoniak-Stickstoff zu Produktionszwecken. Gleichzeitig führt die Ammoniakbindung durch das Quillajasaponin im Futter zu Ammoniakreduzierung in den Wiederkäuern und verringert somit die Ammoniak-Emission der Exkremente [H. P. S. Makkar, 1997].

In der Fischzucht können Quillajasaponine im Futter zur Regulierung der Reproduktionsaktivität [G. Francis, 2001] oder auch als Wachstums-Stimulatoren für gewöhnliche Karpfen (*Cyprinus carpio* L.) [G. Francis, 2002] verwendet werden.

In der Pharmazie werden Quillajasaponine als Expectorantien, Diuretika und als Hautstimulantien verwendet [I. P. Varshney, 1985].

In der Immunologie werden Quillajasaponine eingesetzt, um sog. ISCOM, immunstimulierende Komplexe zu erzeugen, die im Elektronenmikroskop wie Fußbälle aussehen.

Besonders bei Viren wie dem HIV- und dem Rinder-Leukämie-Virus hat sich das Verfahren zur Erhöhung der Antigenität bewährt [E. Schneider, 1993].

Somit verstärkt Quillajasaponin, in geringen Mengen Impfstoffen zugesetzt, deren Immunogenität: es hat Immunadjuvaneigenschaften [E. Steinegger, 1988].

In der Fotoindustrie werden Quillajasaponine den Emulsionen zugesetzt. Sie verbessern die Netzfähigkeit und das Haften zwischen Emulsions- und Schutzschicht. Auch in der grafischen Branche, bei der Herstellung von Lichtpauspapieren sowie in der Farbindustrie, aber auch bei der Aufarbeitung von Erzen oder Buntmetallen und in der Galvanotechnik werden Quillajasaponine verwendet [H. Härtner, 1981].

*The addition of quillaja saponins to the feed of ruminants increases the efficiency of microbial protein synthesis and decreases protein degradability in these animals. These two positive effects increase the supply of non-ammonia nitrogen for production purposes. At the same time, binding of ammonia by the quillaja saponin in the fodder reduces the ammonia in the ruminants and thus decreases the amount of ammonia in the excrements [H. P. S. Makkar, 1997].*

*In fish farming, additions of quillaja saponins to the feed regulates the reproductive activity [G. Francis, 2001] and can also be used as a growth stimulant for the common carp (*Cyprinus carpio* L.) [G. Francis, 2002].*

*Quillaja saponins are used in pharmaceutical applications as expectorants, diuretics and skin stimulants [I. P. Varshney, 1985].*

*In immunology, quillaja saponins are used to produce so-called ISCOMs, immune-stimulating complexes, which look like footballs under an electron microscope. This procedure to increase the antigenicity has proved especially useful for viruses, such as HIV and the bovine leukaemia virus [E. Schneider, 1993].*

*Small amounts of quillaja saponin, added to vaccines, thus increase their immunogenicity: it has immunoadjuvant properties [E. Steinegger, 1988].*

*In the photographic industry, quillaja saponins are added to emulsions to improve the wettability and the adhesion between the emulsive layer and the protective coating. Quillaja saponins are also used in the graphical sector in the manufacture of diazo papers, in the dye industry, in the refining of ores or non-ferrous metals as well as in electroplating [H. Härtner, 1981].*

- H. P. S. Makkar, K. Becker, **Letters in Applied Microbiology**, 25, (1997), 243-245, Degradation of Quillaja saponins by mixed culture of rumen microbes
- G. Francis, H. P. S. Makkar, K. Becker, **Comp. Biochem. Physiol., Part C: Toxicol. Pharmacol.**, 129 C (2), (2001), 105-114, Effects of Quillaja saponins on growth, metabolism, egg production and muscle cholesterol in individually reared Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*)
- G. Francis, H. P. S. Makkar, K. Becker, **Aquaculture** 203, (2002), 311-320, Dietary supplementation with a Quillaja saponin mixture improves growth performance and metabolic efficiency in common carp (*Cyprinus carpio* L.)
- I. P. Varshney, M. F. A. Beg, A. V. B. Sankaram, **Fitoterapia**, 56, (1985), 254-256, Saponins and sapogenins from *Quillaia saponaria*
- E. Schneider, **Pharmazie in unserer Zeit**, 22, (1993), 15-24, Arzneipflanzen der Neuen Welt
- E. Steinegger, R. Hänsel, **Lehrbuch der Pharmakognosie und Phytopharmazie**, 4. Auflage, Springer Verlag Berlin, (1988)
- H. Härtner, **Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie**, 20, (1981), 375-384, Saponine



In Japan werden Quillajasaponine bei der Abwasserbehandlung eingesetzt. Die Saponinzugabe führt zu einem erhöhten Sauerstofftransport und Fettabbau [M. Nagasaka, 1996], wodurch eine geringere Schlamm- bildung erreicht wird [M. Nagasaka, 1995]. Auch zur Entfernung von Cadmium und Blei aus verschmutzten Gewässern werden Quillajasaponine eingesetzt [T. Pekdemir, 2000].

*Quillaja saponins are used in wastewater treatment in Japan. The addition of saponin increases the oxygen transport and degradation of fats [M. Nagasaka, 1996], and this leads to a reduction in the amount of sludge [M. Nagasaka, 1995]. Quillaja saponins are also used to remove cadmium and lead from polluted waters [T. Pekdemir, 2000].*

- M. Nagasaka, H. Yokota, **Ibaraki Daigaku Kogakubu Kenkyu Shuho**, 44, (1996), 19-26, More effective treatment of high oily wastewater by dosing quillaja saponin
- M. Nagasaka, **Ibaraki Daigaku Kogakubu Kenkyu Shuho**, 43, (1995), 97-103, Effect of dosing quillaia saponin on wastewater from edible meat industry
- T. Pekdemir, S. Tokunaga, Y. Ishigami, K.-J. Hong, **J. Surfactants Deterg.**, 3 (1), (2000), 43-46, Removal of cadmium or lead from polluted water by biological amphiphiles

## Gypsophilasaponine

Gypsophilasaponine sind Wurzelsaponine, die dem  $\Delta^{12}$ -Oleanen-Typ angehören.

Sie werden aus Seifenwurzeln verschiedener Provenienzen oder aus deren Gemischen gewonnen.

Die gebräuchlichen Seifenwurzelddrogen werden mit Trivialnamen nach ihren Ursprungsländern benannt. Hierbei kann es sich durchaus um Gemische mehrerer Arten handeln:

1. Iranische Seifenwurzel (*Acanthophyllum squarrosum* Boiss. und *A. pungens* aus der Familie der Nelkengewächse [*Caryophyllaceae*]). Die wichtigsten, saponinhaltigen Gattungen dieser großen Pflanzenfamilie sind *Saponariae* und *Gypsophilae*.

2. Levantinische Seifenwurzeln (auch ägyptische, russische, ungarische oder weiße Seifenwurzeln genannt). Ein Gemisch aus *Gypsophila paniculata* L., *G. effusa* und *G. acutifolia* Fisch. Außerdem sind in der Droge wahrscheinlich geringere Mengen der Wurzeln von *G. fastigiata* L., *G. elegans* Bieb. und *G. altissima* L. vorhanden [K.-G. Kannenberg, 1965].

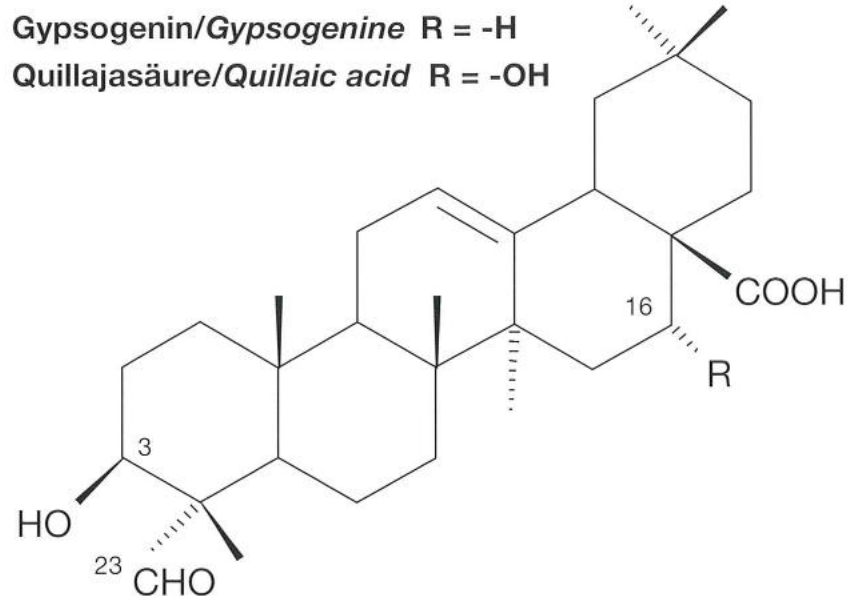
## Gypsophila saponins

*Gypsophila saponins* are  $\Delta^{12}$ -oleane-type root saponins. They are extracted from soaproots of various origins or from their mixtures.

The trivial names of common soaproot drugs are based on their country of origin. These drugs may contain mixtures of several species:

1. Iranian soaproot (*Acanthophyllum squarrosum* Boiss. and *A. pungens* from the carnation family [*Caryophyllaceae*]). The most important saponin-containing genres of this large plant family are *Saponariae* and *Gypsophilae*.

2. Levantine soaproots (also known as Egyptian, Russian, Hungarian or white soaproots). A mixture of *Gypsophila paniculata* L., *G. effusa* and *G. acutifolia* Fisch. In addition, the drug probably contains small amounts of roots of *G. fastigiata* L., *G. elegans* Bieb. and *G. altissima* L. [K.-G. Kannenberg, 1965].

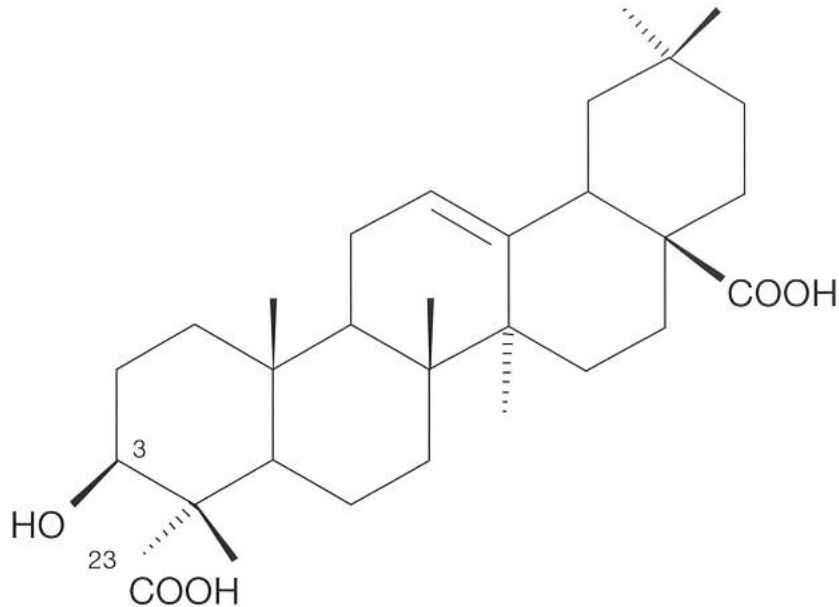


Das genuine Aglykon bzw. Hauptaglykon dieser Seifenwurzeln ist Gypsogenin mit der Summenformel  $C_{30}H_{46}O_4$ , das im Vergleich zur Quillajasäure keine Hydroxylgruppe an C-16 aufweist [R. Tschesche, 1973].

The true aglycon or the main aglycon of these soaproots is gypsogenin, chemical formula  $C_{30}H_{46}O_4$ , which does not contain a hydroxyl group on C-16, in contrast to quillaic acid [R. Tschesche, 1973].

Zusätzlich finden sich aber auch Saponine mit Quillajasäure [D. Frechet, 1991 und K. Hostettmann, 1995] oder Gypsogensäure [K.-G. Kannenberg, 1965] als Aglykon in den Wurzeln von Gypsophila-Arten.

*In addition, the roots of Gypsophila species also contain saponins in which the aglycon is quillaic acid [D. Frechet, 1991 and K. Hostettmann, 1995] or gypsogenic acid [K.-G. Kannenberg, 1965].*



### Gypsogensäure / Gypsogenic acid

Die Saponine aus Seifenwurzeln sind fast immer intensiver gefärbt als Quillajasaponine und gehen bis ins Braune hinein. Eine Standardisierung ist nur unvollkommen möglich, da die Wurzeln meistens nicht sortiert, sondern schon in Gemischen angeliefert werden. Die Schaumzahl der Seifenwurzelsaponine liegt meist etwas höher als die der Quillajasaponine.

Ansonsten sind die Saponine aus Seifenwurzeln dem Quillajasaponin prinzipiell recht ähnlich.

So findet sich in der Literatur, dass auch Gypsophila-saponin eine kritische Mizell-Konzentration (cmc) besitzt. Nach deren Überschreitung werden kugelförmige Aggregate aus etwa 10 Molekülen gebildet. Wie Quillajasaponin bildet auch Gypsophilasaponin große gemischte Mizellen mit Gallsäuren [D. Oakenfull, 1989].

Weiterhin ist Gypsophilasaponin ebenso wie Quillaja-saponin adjuvantaktiv, bildet aber keine diskreten ISCOMs aus, sondern eher annuläre Zusammenballungen, so genannte „Poren-Komplexe“ [R. Bomford, 1992].

*Saponins from soaproots are almost always more intensively coloured than quillaja saponins and some are even brownish. Only incomplete standardisation is possible because the roots are usually not sorted and are delivered as mixtures. The foam index of soaproot saponins is usually somewhat higher than that of quillaja saponins.*

*Otherwise, saponins from soaproots are, in principle, very similar to quillaja saponin.*

*Thus, it is reported in the literature that gypsophila saponin also exhibits a critical micelle concentration (cmc). Spherical aggregates of approximately 10 molecules are formed above this concentration. Similar to quillaja saponin, gypsophila saponin also forms large mixed micelles with bile acids [D. Oakenfull, 1989].*

*Furthermore, gypsophila saponin is an active adjuvant, similar to quillaja saponin; however, it does not form any discrete ISCOMs, but rather annular aggregates, so-called "pore complexes" [R. Bomford, 1992].*

Gypsophilasaponine wurden früher in großem Umfang in der Volksmedizin angewendet. Weiterhin werden sie bei der Herstellung von Filmmaterial und lichtempfindlichen Papieren sowie als Schaum- und Haftmittel in Feuerlöschschäumen verwendet.

Gypsophilasaponin liefert das Standardsaponin der Arzneibücher zur Bestimmung des hämolytischen Index [E. Steinegger, 1988], da es nicht oder nur in Spuren von Plasmadialysat gebunden wird [G. Vogel, 1962].

### Industrielle Einsatzgebiete von Saponinen

- zur Herstellung von Filmen und Fotopapieren
- zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere
- im Reprobereich
- als oberflächenaktive Substanz
- als oberflächenaktives Chemikal in kosmetischen Produkten
- als schäumendes Chemikal in Zahnpasta
- zur Reinigung von Gold- u. Silberwaren
- in der galvanotechnischen Industrie
- als Zusatz in Farben und Lacken
- als Chemikal in Feuerlöschern
- als schäumendes und geschmackliches Element in Getränken
- zum Emulgieren von Fetten und Ölen im Industrie- und Lebensmittelbereich
- zur Cholesterinentfernung (in Cholesterin erniedrigten Diätprodukten)
- als Futteradditiv (Immunostimulant, Wachstumsverstärker, Ammoniakverminderer)
- in der Agrarkultur als Benetzungsmittel, Biopestizid und Wachstumsstimulanz für Pflanzen
- für pharmazeutische Zwecke, z. B. Vaccine (Impfstoff) und Adjuvants (ISCOMs)
- Laborchemikal zur Messung spezieller Blutwerte
- als Spezialreinigungsmittel für hochwertige, empfindliche Textilien
- zur Schmutzwasserbehandlung (Verbesserung des mikrobiellen Wachstums, Reduzierung des Schlammanfalls)

*In earlier times, gypsophila saponins were used extensively in folk medicine. They are still used in the production of film materials and light-sensitive papers, and as foaming and adhesive agents in fire-extinguishing foams.*

*Gypsophila saponin provides the standard saponin cited in pharmacopoeias for the determination of the haemolytic index [E. Steinegger, 1988], because only traces, if any, are bound by the plasma dialysate [G. Vogel, 1962].*

### Industrial application fields of saponins

- *for the production of films and photographic papers*
- *for the production of light-sensitive papers*
- *in reprography*
- *as a surfactant*
- *as a surfactant in cosmetic products*
- *as a foaming agent in toothpaste*
- *to clean gold and silver articles*
- *in the electroplating industry*
- *as an additive in paints and varnishes*
- *as a chemical in fire extinguishers*
- *as a foaming and flavouring additive in beverages*
- *to emulsify fats and oils in the industrial and food sectors*
- *to remove cholesterol (in dietary products with reduced cholesterol)*
- *as a feed additive (immunostimulant, growth promoter, ammonia reducer)*
- *in agriculture as a wetting agent, biopesticide and growth stimulant for plants*
- *for pharmaceutical purposes, e.g. vaccines and adjuvants (ISCOMs)*
- *laboratory chemical to measure particular blood values*
- *as a special cleaning agent for high-quality, sensitive textiles*
- *to treat wastewater (improvement of microbial growth, reduction of the amount of sludge produced)*

Pflanzenglykoside von *Quillaja saponaria* MOLINA oder von Gypsophila-Arten.

Weißes, stark zum Niesen reizendes Pulver: löslich in Wasser und heißem Ethanol, praktisch unlöslich in Chloroform und Ether.

**Dünnschichtchromatographie (V. 6.20.2):**

Wird die Substanz unter den Bedingungen und in der Konzentration, wie unter Primelwurzel angegeben, geprüft, zeigt das Chromatogramm von 40 µl der Lösung nach Detektion drei dicht beieinander liegende, braune bis bräunliche Zonen mit  $R_F$ -Werten von etwa 0,1 bis 0,3.

**Prüfung auf Identität (Primelwurzel):**

Die Prüfung erfolgt mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (V. 6.20.2) unter Verwendung einer Schicht von Kieselgel GF<sub>254</sub> R.

**Untersuchungslösung:**

1,0 g pulverisierte Droge (500) wird 15 Min. lang mit 10 ml Ethanol 70 % RN unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt; das Filtrat dient als Untersuchungslösung.

**Referenzlösung a:**

10 mg Saponin RN werden in 1,0 ml Ethanol 70 % RN gelöst.

**Referenzlösung b:**

2,0 mg Aescin R werden in 0,2 ml Ethanol 70 % RN gelöst.

Auf die Platte werden getrennt 20 µl jeder Lösung bandförmig (20 mm x 3 mm) aufgetragen.

Die Chromatographie erfolgt mit der Oberphase einer Mischung von 10 Volumteilen Essigsäure 98 % R, 40 Volumteilen Wasser und 50 Volumteilen 1-Butanol R über eine Laufstrecke von 12 cm. Nach dem Trocknen bei 100 bis 105°C werden im ultravioletten Licht bei 254 nm fluoreszenzmindernde Zonen und im ultravioletten Licht bei 365 nm fluoreszierende Zonen gekennzeichnet. Anschließend werden die Chromatogramme mit etwa 10 ml Anisaldehyd-Reagenz R (für eine 200 mm x 200 mm-Platte) besprüht und 5 bis 10 Min. lang unter Beobachtung auf 100 bis 105°C erhitzt.

Vegetable glycosides of *Quillaja saponaria* MOLINA or Gypsophila-types.

White powder with strong sneeze-stimulating effect: soluble in water and hot ethanol, practically insoluble in chloroform and ether.

**Thin-layer chromatography (c.f. 6.20.2):**

If the substance is tested under the conditions and in the concentration described under primrose root, the chromatogram of 40 µl of the solution shows after detection three closely arranged brown or brownish zones with  $R_F$ -values of approx. 0.1 to 0.3.

**Identity test (primrose root):**

The test is carried out by means of thin-layer chromatography (d. 6.20.2) using a layer of silica gel GF<sub>254</sub> R.

**Test solution:**

1.0 g of the pulverized drug (500) mixed with 10 ml ethanol 70 % RN is brought to boiling under reflux cooling within 15 minutes; the filtrate is used as test solution.

**Reference solution a:**

10 mg saponin RN are dissolved in 1.0 ml ethanol 70 % RN.

**Reference solution b:**

2.0 mg aescin R are dissolved in 0.2 ml ethanol 70 % RN.

20 µl of each solution are arranged on the plate in the form of two separate ribbons (20 mm x 3 mm).

The chromatography is realized with the upper phase of a mixture consisting of 10 parts by volume acetic acid 98 % R, 40 parts by volume water and 50 parts by volume 1-butanol R over a distance of 12 cm. After drying at a temperature of 100 to 105°C, fluorescence-reducing zones are determined in ultraviolet light at 254 nm and fluorescent zones in ultraviolet light at 365 nm. Then the chromatograms are sprayed with approximately 10 ml anisic aldehyde reagent R (for a plate of 200 mm x 200 mm size) and heated under observation for five to ten minutes to a temperature of 100 to 105°C.

Im ultravioletten Licht bei 254 nm sind in den Chromatogrammen der Referenzlösungen a und b Zonen der Fluoreszenzminderung erkennbar; im Chromatogramm der Untersuchungslösung liegen dicht unterhalb der Fließmittelfront, etwa auf der Höhe des Aescins sowie etwas darüber, fluoreszenzmindernde Zonen.

Im ultravioletten Licht bei 365 nm dürfen im Chromatogramm der Untersuchungslösung im Bereich des Saponins keine hellblau bis grünlich fluoreszierenden Zonen sichtbar sein (Beimengungen von *Cynanchum-vincetoxicum*-Wurzeln). Im Tageslicht ist auf dem besprühten Chromatogramm der Referenzlösung b das Aescin als blauviolette Zone, auf dem Chromatogramm der Referenzlösung a das Saponin als drei braune bis bräunliche Zonen erkennbar. Im Chromatogramm der Untersuchungslösung erscheint etwa im Bereich des Aescins eine deutlich ausgeprägte, dunkelviolette Zone; darunter, etwa im Bereich der Zonen der Fluoreszenzminderung des Saponins, liegt eine weitere, etwa gleich gefärbte Zone. Im Chromatogramm der Untersuchungslösung können noch weitere, schwach violette, gelbliche und braungrüne Zonen erkennbar sein [DAB 9, 1986].

*In the chromatograms of the reference solutions a and b, zones of fluorescence reduction can be seen in ultra-violet light at 254 nm; in the chromatogram of the test solution fluorescence-reducing zones can be determined closely below the solvent line, approximately at the aescin level and just above this level.*

*No light blue or greenish fluorescent zones must be visible in the saponin in the chromatogram of the test solution in ultra-violet light at 365 nm (additions of *Cynanchum-vincetoxicum* roots). In daylight the aescin is realized as a bluish-violet zone on the chromatogram of the reference solution a. The saponin can be determined as three brown or brownish zones. In the chromatogram of the test solution, approximately at the aescin level, a distinctive dark violet zone can be seen; below this zone, approximately at the level of fluorescence reduction in the saponin, there is another zone of almost the same colour. In the chromatogram of the test solution further light violet, yellowish or brownish green zones can be distinguished in addition*

*[DAB 9, 1986].*

## Gießereitrennmittel

Seit über 40 Jahren stellt die Dr. H. Schmittmann GmbH ausgesuchte Gießereitrennmittel her und ist heute einer der wenigen deutschen Produzenten in diesem Bereich.

Bis heute werden in Gießereien unsere **Formpuder „Spezial“** bzw. **Formpuder „Spezial-Gelb“** zur Trennung des in Kästen auf die Gipsmuster aufgedruckten Sandes verwendet. Dabei unterscheiden sich Formpuder „Spezial“ bzw. Formpuder „Spezial-Gelb“ lediglich in der Färbung. Die Färbung des Formpuders „Spezial-Gelb“ kommt den Kunden entgegen, die gerne ein Trennmittel verarbeiten, welches dem klassischen Lycopodium auch äußerlich ähnelt. Korngrößenspektrum, Schüttgewicht sowie die Hydrophobie sind für beide Produkte gleich.

Grundsätzlich kann überall wo Formpuder „Spezial“ und „Spezial-Gelb“ zum Einsatz kommen, auch **Lycopodium-Ersatz** verwendet werden.

Dieses Produkt wird jedoch in erster Linie von Mustermachereien und von Metallgießereien verlangt und findet seinen Einsatz zur Trennung des Gipses von dem vorher im Sand vorgeformten Muster.

Im Laufe der Entwicklung wurden an die Trennmittel höhere oder andere Anforderungen gestellt, so dass die Eigenschaften der Trennmittel, vor allem in den Bereichen, wo neuartige, so genannte ölgebundene Sande in den Gießereien eingesetzt wurden, angepasst werden mussten.

Das Korngrößenspektrum von Lycopodium-Ersatz entspricht dem von Formpuder „Spezial“, jedoch liegt das Schüttgewicht höher. Die etwas heraufgesetzte Schwere dieses Formpuders ist verbunden mit einer geringeren Verdichtungszahl und einer gesteigerten Fließfähigkeit.

Auch die Wasserabweisung wird bei Lycopodium-Ersatz auf anderem Wege erreicht als bei unseren Formpudern „Spezial“ und „Spezial-Gelb“. Überall dort, wo man mit normalen Formpudern nicht zurechtkommt, lohnt sich ein Versuch mit Lycopodium-Ersatz [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].

## Foundry parting compounds

*Dr. H. Schmittmann GmbH has been manufacturing selected foundry parting compounds for more than 40 years, and is now one of the few German producers in this sector.*

*Till nowadays our moulding powders "Special" or "Special Yellow" are used in foundries to separate the sand pressed into the plaster pattern in the casting boxes. The moulding powders "Special" and "Special Yellow" only differ in their coloration. The coloration of the moulding powder "Special Yellow" is aimed at those customers who prefer to use a parting compound that looks like the classical lycopodium. The range of grain sizes, bulk density as well as hydrophobic properties of the two products are identical.*

*As a matter of principle, wherever moulding powders "Special" and "Special Yellow" are used, **Lycopodium Substitute** can also be used.*

*However, this product is primarily utilised by pattern makers and metal foundries and is used to part gypsum from the pattern previously preformed in the sand.*

*During development, the parting compounds had to fulfill enhanced or modified requirements so that the properties of these compounds had to be adjusted, particularly where novel oil-bonded sands are used in the foundries.*

*The range of grain sizes of Lycopodium Substitute corresponds to that of moulding powder "Special"; however, it has a higher bulk density. The some-what increased density of this moulding powder is associated with a lower compaction index and an increased flowability.*

*The hydrophobic properties of Lycopodium Substitute are also attained in a different manner than those of our moulding powders "Special" and "Special Yellow". Wherever standard moulding powders are not producing optimum results, it is worth trying Lycopodium Substitute [Dr. H. Schmittmann GmbH, 1989].*