XXXII.

Ueber Saponin und Caïncin und deren Spaltungsproducte.

Von

Fr. Rochleder.

(Aus d. 45. Bande d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.)

Bei Versuchen, welche ich mit Herrn Dr. R. Schwarz über die Zusammensetzung des Saponin angestellt, fanden wir für Saponin von drei verschiedenen Darstellungen:

C	52,45	52,55	52,63
H	7,30	7,03	7,48
O	40,25	40,42	39,89
	100,00	100,00	100,00

Wir stellten für das Saponin die Formel $C_{24}H_{20}O_{14}$ auf.

Durch Behandlung einer wässrigen Saponinlösung mit Salzsäure in der Siedhitze erhielten wir ein Kohlenhydrat, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ entsprechend gefunden wurde, und eine gelatinöse Substanz, die wir für identisch mit dem Chinovabitter hielten.

Zwei Analysen mit Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen gaben uns;

C	63,35	67,04
H	8,57	8,88
O	28,08	24,08
	100,00	100,00

Bolley stellte (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 211) für das Saponin die Formel $C_{36}H_{24}O_{20}$ oder $C_{12}H_{48}O_{40}$ auf. Das Schema $C_{72}H_{48}O_{40} + 10HO = C_{24}H_{18}O_{10} + 4[C_{12}H_{10}O_{10}]$ versinnlicht die Spaltung des Saponin in ein Kohlenhydrat und Sapogenin.

Noch in demselben Jahre veröffentlichte Bolley (Bd. XCI, p. 117) eine Nachschrift zu seiner Untersuchung und stellte darin die Resultate der Analysen von Bussy, Fremy und Overbeck mit seinen Analysen und den von mir und Dr. Schwarz gemachten zusammen, und zeigte deutlich,

dass in allen diesen Analysen des Saponin und Sapogenin keine Uebereinstimmung herrscht, und dass der Grund dieses Mangels an Uebereinstimmung auch durch die Arbeit von mir und Dr. Schwarz nicht nachgewiesen sei.

Ich habe in Folge dieser Kritik von Bolley die Arbeit mit dem Saponin damals mit Herrn Dr. Schwarz wieder aufgenommen und später den Herrn v. Payr veranlasst, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Die Resultate, welche im hiesigen Laboratorium erhalten wurden, reichen hin, wie ich glaube, die Zusammensetzung des Saponin und seines Spaltungsproductes, des Sapogenin, festzustellen und die Gründe ersichtlich zu machen, welchen der Mangel an Uebereinstimmung zuzuschreiben ist, der sich in den Resultaten zeigt, welche verschiedene Chemiker bei der Untersuchung des Saponin und Sapogenin erhalten haben.

Es hat sich bei diesen Versuchen im hiesigen Laboratorium herausgestellt, dass man oft, aber nicht immer, reines Saponin erhält, wenn man die Wurzel von *Gypsophila* zerkleinert, mit Weingeist von 40° B. auskocht, das Decoct abcolirt und auf einem Wasserbadtrichter filtrirt, das beim Erkalten sich abscheidende Saponin auf einem Filter sammelt, zu wiederholten Malen in heissem Weingeist löst und nach dem Erkalten durch ein Filter von der Mutterlauge trennt, anfangs mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, zuletzt mit reinem Aether wäscht und trocknet. Bisweilen erhält man aus scheinbar gleichem Material, bei ganz gleichem Verfahren kein reines Saponin, sondern ein Gemenge dieses Körpers mit einem oder mehreren anderen, die bisweilen ganz in der Wurzel zu fehlen scheinen. Möglich und wahrscheinlich ist es, dass die Zeit der Einsammlung zu verschiedenen Vegetationsepochen hier von Einfluss ist. Davon rühren die Differenzen in den Analysen des Saponin her. Ich komme später auf diese eben erwähnten Verunreinigungen und die Mittel, sie zu entfernen, zurück.

Das Saponin liefert bei der Spaltung durch Säuren eine so grosse Menge von Kohlenhydrat, wie kein anderer bis jetzt bekannter Körper. Eine vollkommene Spaltung ist jedoch nur schwierig zu bewerkstelligen. Während die ersten Aequivalente des Kohlenhydrates mit Leichtigkeit

austrreten, sind die folgenden viel schwieriger abzutrennen und das letzte Aequivalent kann nur bei Behandlung siedender, alkoholischer Lösungen mit Salzsäuregas abgeschieden werden. Der Mangel an Uebereinstimmung in den Analysen des Sapogenin findet in diesem Verhalten des Saponin seine Erklärung.

Ich habe mit Dr. Schwarz Saponin, welches zwei Mal in siedendem Weingeist von 40° B. gelöst worden und nach dem Erkalten aus der Lösung niedergefallen war, in einer grossen Menge von Weingeist gelöst, die Lösung mit etwas wasserfreiem Weingeist und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Aether versetzt und das hierdurch gefällte Saponin zur Bestimmung der Zuckermenge bei seiner Spaltung benutzt.

0,4065 Saponin, bei 110° C. im Vacuo getrocknet, gaben 0,769 Kohlensäure und 0,271 Wasser.

0,4615 hinterliessen 0,014 feuerbeständigen Rückstand.

Nach Abzug der Asche auf 100 Theile berechnet:

C	53,20
H	7,64
O	39,16
	<hr/> 100,00

1,126 Saponin (aschenfrei berechnet) gaben mit Salzsäure und Wasser zersetzt 1016 C.C. Flüssigkeit, von der 36 C.C. nach der Methode von Fehling bestimmt, 0,025 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) enthielten. Somit gaben 100 Saponin 62,66 Zucker.

Die Behandlung mit Säure war lange Zeit fortgesetzt worden, dennoch war die Spaltung keine vollkommene, das Spaltungsproduct war der Formel $C_{68}H_{52}O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt.

Die Spaltung des Saponin wird für diesen Fall durch folgendes Schema ausgedrückt:

Als v. Payr eine Portion Gypsophilawurzel mit Weingeist von 40° B. auskochte, das heisscolirte und filtrirte Decoct zum Erkalten hinstellte, das abgeschiedene Saponin mit ätherhaltigem Weingeist und zuletzt mit Aether reinigte, erhielt er anscheinend reines Saponin, welches aber bei der Analyse sich als unrein erwies.

I. 0,302 davon gaben 0,53 Kohlensäure und 0,1855 Wasser.

II. 0,2845 gaben 0,4985 Kohlensäure und 0,1755 Wasser.

III. 0,282 hinterliessen nach dem Glühen, Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und wiederholtes Glühen 0,005 oder 1,7 p.C. feuerbeständigen Rückstand.

Auf 100 Theile der Substanz berechnet sich nach Abzug der Asche:

	I.	II.
C	48,73	48,65
H	6,95	6,97
O	44,32	44,38
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Um das Saponin von den Beimengungen zu trennen, welche hier vorhanden sein mussten, wurde folgendes Verfahren von Payr eingeschlagen: Das Saponin wurde in der kleinsten, erforderlichen Menge Wasser gelöst und die Lösung in einem gut verschliessbaren Gefässe mit gesättigtem Barytwasser vermischt. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit war weingelb gefärbt. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Barytwasser gewaschen, dann in reinem Wasser gelöst und in die Lösung Kohlensäuregas geleitet. Nach dem Erwärmen im Wasserbade wurde der kohlensaure Baryt durch ein Filter entfernt, das Filtrat mit ätherhaltigem Alkohol versetzt und der dadurch gebildete Niederschlag auf einem Filter gesammelt.

Bei der Analyse fand ihn v. Payr zusammengesetzt, wie folgt:

I. 0,3198 Saponin gaben 0,5935 Kohlensäure und 0,2085 Wasser.

II. 0,2955 gaben 0,5455 Kohlensäure und 0,187 Wasser.

III. 0,3033 liessen 0,01314 oder 4,33 p.C. Rückstand.

In 100 Theilen hat dieses Saponin folgende Zusammensetzung nach Abzug der Asche:

	I.	II.
C	52,90	52,65
H	7,57	7,34
O	39,53	40,01
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Das Saponin war somit als Saponin-Baryt niedergefallen, die Verunreinigungen als Barytverbindungen im Barytwasser gelöst worden*), während der Saponin-Baryt in Barytwasser unlöslich oder wenigstens äusserst wenig löslich ist.

*) Die weingelbe Barytlösung, welche von dem Saponin-Baryt abfiltrirt war, hat v. Payr ebenfalls mit Kohlensäuregas behandelt, im Wasserbade erwärmt, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft. Es blieb ein in der Wärme zäher, in der Kälte spröder Rückstand, der sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess, welches bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung zeigte:

I. 0,325 gaben 0,4943 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

II. 0,2958 gaben 0,4475 Kohlensäure und 0,1657 Wasser.

0,3367 hinterliessen 0,0285 schwefelsauren Baryt oder 5,56 p.C. Baryt.

Diese Saponinverunreinigung enthält demnach viel weniger Kohlenstoff als das Saponin. Es liesse sich darauf folgende Formel berechnen, auf die wir weiter keinen Werth legen:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C	94 = 564	41,76	41,48	41,26
H	86 = 86	6,37	6,29	6,24
O	78 = 624	46,20	46,67	46,94
1BaO	= 76,6	5,67	5,56	5,56
		1350,6	100,00	100,00

Das rohe mit Barytwasser noch nicht gereinigte Saponin zeigte auch gegen Kalihydrat ein eigenthümliches Verhalten, welches am reinen Saponin nicht beobachtet wird. Mit concentrirter Aetzkallauge übergossen und bis zur Honigconsistenz in einer Silberschale eingedampft, löste sich dasselbe in wenig Wasser, gab auf Zusatz von Alkohol gelbliche, klebrige Klumpen und eine klare Flüssigkeit, die abfiltrirt und im Wasserbade zur Entfernung des Weingeistes destillirt wurde.

Der Rückstand der Destillation liess auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag fallen, den v. Payr in sehr wasserhaltigem, erwärmten Weingeist löste. Beim Erkalten schieden sich farblose, lange Krystallnadeln ab, welche bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigten:

I. 0,2595 gaben 0,642 Kohlensäure und 0,1385 Wasser.

II. 0,2565 gaben 0,6335 Kohlensäure und 0,1375 Wasser.

Sie waren frei von unverbrennlichen Beimengungen. Diese Zusammensetzung würde folgender Formel entsprechen, auf die ebenfalls weiter kein Werth gelegt wird:

Das mit Baryt gereinigte Saponin hat v. Payr im Wasser gelöst, durch Erhitzen mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure zersetzt, nach dem Erkalten die abgeschiedenen gelatinösen Flocken auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Wir erhielten aus 1,4743 Saponin (entsprechend 1,411 aschenfreier Substanz) 536 C.C. einer Flüssigkeit, wovon 268 bis auf 330 C.C. verdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet wurden. 22 C.C. enthielten, nach der Methode von Fehling bestimmt, 0,025 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$). 100 Saponin hatten somit 53,1 Zucker gegeben.

Die gleichzeitig entstandene Gallerte fand v. Payr bei 100° C. getrocknet in folgender Weise zusammengesetzt:

I. 0,2017 gaben 0,479 Kohlensäure und 0,1605 Wasser. Nach längerem Trocknen:

II. 0,1725 gaben 0,4125 Kohlensäure und 0,1312 Wasser. In 100 Theilen:

I.		
C	64,76	65,22
H	8,84	8,44
O	26,40	26,34
	100,00	100,00

Wären hier 4 Aeq. Zucker ausgetreten, so hätte man 49,6 p.C. Zucker erhalten müssen. Die Zersetzung ist etwas weiter gegangen, man erhielt 53 p.C. Zucker und dem entsprechend eine etwas mehr Kohlen- und Wasserstoff

		Berechnet.	Gefunden.	
C	34 = 204	67,55	67,47	67,36
H	18 = 18	5,96	5,92	5,95
O	10 = 80	26,49	26,61	26,69
	302	100,00	100,00	100,00

Würde die krystallisirte Substanz aus der in Barytwasser gelösten Materie entstehen, so könnte aus dem Körper $C_{94}H_{86}O_{78}$ 1 Aeq. von $C_{34}H_{18}O_{10}$ neben 5 Aeq. eines Kohlenhydrates und 8 Aeq. Wasser gebildet werden, denn $C_{34}H_{18}O_{10} + 8HO + 5(C_{12}H_{12}O_{12}) = C_{94}H_{86}O_{78}$.

Da für die Reinheit des Barytsalzes $C_{94}H_{86}O_{78}$, BaO keine Sicherheit gegeben ist, ebenso die Formel $C_{34}H_{18}O_{10}$ nicht für das krystallisirte Product, als die allein richtige angesehen werden kann, so lange keine weiteren Beweise dafür beigebracht werden können: so sollen diese Formeln weiter nur als ein Bild der beiläufigen Zusammensetzung dieser Körper dienen, ohne Anspruch auf einen bleibenden Werth.

haltende Substanz als das Spaltungsproduct $C_{80}H_{62}O_{28}$, welches beim Austritt von 4 Aeq. Zucker sich bildet.

Um eine vollkommene Spaltung des Saponin zu erzielen, stellte v. Payr nochmals eine Quantität reines Saponin aus Gypsophilawurzel dar. Das mit Barytwasser gereinigte Saponin wurde analysirt.

0,3515 gaben 0,6465 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

0,4068 gaben 0,0348 schwefelsauren Baryt = 5,61 p.C. Baryt, oder nach Abzug des Baryts in 100 Theilen:

C	53,14
H	7,52
O	39,34
	<hr/> 100,00

Dieses Saponin wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, in einer Atmosphäre von Kohlensäure gekocht, nach dem Erkalten die Lösung von den ausgeschiedenen gelatinösen Flocken abfiltrirt, die mit Wasser gewaschenen Flocken in wasserfreiem Weingeist gelöst und durch die siedende Lösung Salzsäuregas geleitet. Nach mehrstündiger Einwirkung setzten sich aus der braun gewordenen Flüssigkeit weisse Krystalle ab. Diese Krystalle sind das Product der vollkommenen Spaltung des Saponin, welches nach Umkrystallisiren aus Alkohol, von v. Payr bei 100° C. getrocknet, mit folgendem Resultat analysirt wurde:

I. 0,1622 gaben 0,4505 Kohlensäure und 0,1425 Wasser. Die Substanz erhielt keine Aschenbestandtheile.

II. 0,40925 Sapogenin, welches v. Payr aus einer grösseren Menge Sapogenin auf die obenerwähnte Weise dargestellt hatte, gaben bei 120° C. in einem trockenen Luftstrome getrocknet, 1,1375 Kohlensäure und 0,3597 Wasser. Die Substanz verbrannte ohne Rückstand.

Das Sapogenin enthält somit in 100 Theilen der Formel $C_{56}H_{42}O_8$ entsprechend:

		Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.	
C	56 = 336	76,02	75,75	75,81
H	42 = 42	9,50	9,76	9,76
O	8 = 64	14,48	14,49	14,43
	442	100,00	100,06	100,00

Das Sapogenin ist im Wasser unlöslich, es lösen sich nur Spuren in wässrigen Lösungen von ätzendem Kali,

wenn aber weingeistige Kalilösung mit demselben in Berührung kommt, so löst es sich auf. In Weingeist ist das Sapogenin ebenfalls in der Kälte sehr schwer löslich, leichter in heissem Weingeist, ohne dass die heissgesättigte Lösung etwas beim Erkalten absetzt, wenn sie nicht durch Eindampfen stark concentrirt wurde. Da Sapogenin sich aus einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat bei Zusatz wässriger Kalilösung grösstentheils abscheidet, so kann dieses Verhalten zur Reinigung von Sapogenin benutzt werden, welches mit braunen Zersetzungsproducten des Kohlenhydrates verunreinigt ist. Es fällt Sapogeninkali nieder, welches durch Waschen mit Wasser beinahe alles Kali verliert und von der letzten Spur durch Salzsäure haltendes Wasser befreit werden kann.

Stellen wir die Analysen des reinen Saponin und der Producte der unvollkommenen und vollkommenen Spaltung neben einander, so erhalten wir folgende Uebersicht:

Saponin bei 100° C. getrocknet:

	Berechnet.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C 128 = 768	52,97	52,45	52,55	52,63	52,90	52,65
H 106 = 106	7,31	7,30	7,03	7,48	7,57	7,32
O 72 = 576	39,72	40,25	40,42	39,89	39,53	40,03
Atomgew. 1450	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Saponin bei 100° C. im Vacuo getrocknet:

	Berechnet.	Gefunden.	
		VI.	VII.
C 128 = 768	53,30	53,19	53,14
H 105 = 105	7,29	7,63	7,52
O 71 = 568	39,41	39,28	39,34
	1441	100,00	100,00

Treten aus dem Saponin nur 5 Aeq. Zucker aus, so entsteht das gelatinöse Spaltungsproduct $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{O}_{18}$.

	Berechn.	Gefunden.
C 68 = 408	67,55	67,04
H 52 = 52	8,61	8,88
O 18 = 144	23,84	24,08
	604	100,00

Dieses Product zerfällt demnach durch Salzsäuregas in alkoholischer siedender Lösung in folgender Weise

$$\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{O}_{18} + 2\text{HO} = \text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{O}_8 + \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}.$$

Treten aus dem Saponin 3 Aequivalente Zucker aus, so entsteht eine gelatinöse Substanz von der Zusammensetzung $C_{80}H_{61}O_{27}$ oder $C_{80}H_{62}O_{28}$.

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef. *)
C 80 = 480	63,41	63,33	C 80 = 480	62,66	62,34
H 61 = 61	8,06	8,57	H 62 = 62	8,09	8,37
O 27 = 216	28,53	28,10	O 28 = 224	29,25	29,27
757	100,00	100,00	766	100,00	100,00

Wie schon in der im Jahre 1853 veröffentlichten Notiz über Saponin angegeben wurde, ist das aus Saponin durch wässrige Salzsäure beim Kochen erhaltene Kohlenhydrat kein Traubenzucker. Ich habe diesen Körper nicht krystallisirt erhalten. So viel ist gewiss, dass dieses Kohlenhydrat im Momente der Abscheidung ein anderer Körper ist, als nach einiger Zeit der Berührung mit der säurehaltigen Flüssigkeit in der Wärme. Im Momente der Abscheidung ist dieser Körper in Alkohol nahezu ganz unlöslich. Das Saponin dürfte somit bei der Zersetzung einen dem Dextrin oder Gummi nahestehenden Körper geben, der erst durch längere Einwirkung von Säuren in der Wärme in einen Zucker übergeht. Man kann daher das Saponin wohl ein Glykosegenid, wie ich diese Körper genannt habe, aber nicht ein Glykosid nennen. Die Zahlen, welche andere Chemiker bei der Analyse des Saponin und der Producte seiner Spaltung erhalten haben, finden in dem Vorhergehenden ihre Erklärung.

Fremy gibt der Aesculinsäure, welche er durch Behandlung des Saponin mit Säure dargestellt hatte und mit

*) 0,3208 bei 100° C. getrocknete Gallerte (in einen Strom von Kohlensäure) gaben 0,733 Kohlensäure und 0,2417 Wasser. Diese Gallerte war von v. Payr auf folgende Art dargestellt worden: Saponin durch Barytwasser gereinigt, wurde mit heissem Barytwasser übergossen. Bei längerem Stehen löste sich aller Saponin-Baryt auf. Die blass weingelbe Lösung wurde mit Kohlensäuregas behandelt, im Wasserbade erwärmt, und vom kohlensauren Baryt abfiltrirt. Beim Einengen auf dem Wasserbade gab das Filtrat eine zähe, im Wasser lösliche Masse, die in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht wurde. Die abgeschiedene, gelatinöse Masse wurde mit Kalkmilch gekocht, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene farblose Gallerte mit Wasser gewaschen und getrocknet.

dem Namen Aesculinsäure bezeichnete, weil er diesen Körper für identisch hielt mit einer Substanz, die er durch Einwirkung von Alkalien auf einen Bestandtheil der Rosskastanien erhalten hatte, die Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$.

Es ist daraus ersichtlich, dass Fremy es mit einem Spaltungsproducte des Saponin zu thun hatte, das aus Saponin durch Austritt von nur 2 Aequivalente Kohlenhydrat entstanden war.

$C_{128}H_{106}O_{72} = 2[C_{12}H_{12}O_{12}] + C_{104}H_{82}O_{48}$. Die Formel von Fremy verdoppelt stimmt nur im Wasserstoffgehalte nicht überein. Uebrigens hat Fremy von diesem Körper nur eine Analyse gemacht, welche ihm 56,91 p.C. Kohlenstoff und 8,64 Pc. Wasserstoff ergab. Die von Bolley angeführten Analysen Fremy's sind mit der Substanz aus Rosskastanien ausgeführt.

Bolley fand für Saponin 48,64—48,52 p.C. Kohlenstoff und 6,82—6,67 p.C. Wasserstoff. Fast ganz gleiche Zusammensetzung fand v. Payr für Saponin, bevor er es mit Barytwasser gereinigt hatte.

Das Product der Spaltung, welches Overbeck analysirte, entspricht der Formel $C_{80}H_{61}O_{27}$, es waren nur 3 Aequivalente des Kohlenhydrates ausgetreten.

Was die Zusammensetzung des Sapogenin anbelangt, so ist dieser Körper der Chinovasäure von Hlasiwetz nicht homolog, obwohl er mit derselben manche Aehnlichkeit zeigt. Möglich, dass das Sapogenin sich in Buttersäure und Chinovasäure spalten lässt. $C_{56}H_{42}O_8 + 4H_2O = C_{48}H_{38}O_8 + C_8H_8O_4$. Fortgesetzte Versuche werden hierüber Aufschluss geben. Durch Kochen mit Alkalien wird keine Buttersäure aus Saponin gewonnen.

Eine Stütze findet die Formel des Sapogenin an der Zusammensetzung des Spaltungsproductes der Caïncasäure oder besser gesagt Caïncin, welches dem Sapogenin homolog, nach der Formel $C_{60}H_{46}O_8$ zusammengesetzt ist.

Ueber die Caïncasäure oder das Caïncin habe ich gemeinschaftlich mit Professor Hlasiwetz im Jahre 1850 eine Mittheilung an die kaiserl. Akademie der Wissenschaften gemacht. Auf die damals ausgeführten Analysen wurde die Formel $C_{16}H_{13}O_7$ berechnet. Wir fanden, dass sich

dieser Stoff durch die Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme in Zucker und eine Substanz spaltet, welche wir Chiococcasäure nannten und später für identisch mit dem Chinovabitter hielten.

Die Versuche über das Caïncin habe ich seitdem mit einigen Unterbrechungen fortgesetzt. Ich habe vor sechs Jahren mit Herrn Kawalier reines Caïncin dargestellt, mit Salzsäure in wässriger Lösung durch Erwärmen im Wasserbade dasselbe zersetzt, um die Menge des entstehenden Zuckers zu bestimmen. Im verflossenen Jahre habe ich die Arbeit wieder aufgenommen und bis jetzt fortgesetzt.

Ich stelle hier zuerst die Zahlen zusammen, welche bei der Analyse des Caïncin gefunden wurden.

In der im Junihefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie abgedruckten Abhandlung von Hlasiwetz und mir sind folgende Analysen mitgetheilt (dies. Journ. LI, 415.).

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13
H	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72
O	34,00	34,15	33,73	33,95	34,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Herr Kawalier fand folgende Zusammensetzung für die etwas unter 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz:

I. 0,2286 Caïncin gaben 0,4795 Kohlensäure und 0,1624 Wasser.

II. 0,2179 Caïncin gaben 0,459 Kohlensäure und 0,1542 Wasser.

	I.	II.
C	57,21	57,41
H	7,89	7,86
O	34,90	34,73
	100,00	100,00

Ich habe endlich aus Caïncin, das ich von Dr. Cl. Marquart in Bonn bezogen hatte durch öfteres Umkrystallisiren aus sehr wasserhaltigem, heissen Weingeist unter Zusatz von sehr wenig Thierkohle mir reine Substanz dargestellt.

I. 0,2633 Caïncin, bei 110° C. im Luftstrome getrocknet, gaben 0,5614 Kohlensäure und 0,1753 Wasser. 0,2633

liessen dabei im Schiffchen 0,0006 unverbrennlichen Rückstand.

II. 0,2966 gaben (von einer anderen Portion, die ich später bezogen hatte herstammend), bei 127° C. im Luftstrome getrocknet, 0,6309 Kohlensäure und 0,1957 Wasser und liessen im Schiffchen 0,0009 unverbrennlichen Rückstand.

Auf 100 Theile nach Abzug der Asche berechnet entspricht diess folgender Zusammensetzung:

	I.	II.
C	58,28	58,19
H	7,41	7,35
O	34,31	34,46
	100,00	100,00

Beim Zersetzen von Caïncin mit Wasser und Salzsäure bei 100° C. durch sechs Stunden erhielten Kawalier und ich 767 CC. Flüssigkeit (nachdem die Gallerte entfernt war), welche wir zur Bestimmung des Zuckers benützten. 102,8 — 103,3 CC. enthielten nach der Methode von Fehling geprüft, 0,025 Zucker, d. h. es waren 50,52 — 50,56 p.C. Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ entstanden. Diesem Versuche, bei dem noch keine vollständige Zerlegung stattgefunden hatte, entspricht schon ein Atomgewicht des Caïncin von circa 1065. Da die Gallerte fast ganz unlöslich im Wasser ist, wurde ihre Menge zur Controle bestimmt. 0,3681 Caïncin gaben dabei 0,1647 Gallerte oder 44,74 p.C.

Um eine vollständigere Spaltung zu erzielen, verfuhr ich in folgender Weise. Reines Caïncin wurde in Weingeist von 40° B. gelöst, hierauf Salzsäure und wasserfreier Alkohol zugesetzt und im Wasserbade erhitzt. Nach acht Stunden erhielt ich so unter öfterem Zusatz von Alkohol eine fast vollständige Spaltung. Nach dieser Zeit wurde mit dem Erwärmen im Wasserbade fortgefahren, aber stets so viel an Wasser von Zeit zu Zeit zugesetzt, als durch Verdampfen von Flüssigkeit verloren ging. So erhielt ich eine salzsaure, wässrige Lösung von Zucker und eine Masse etwas gelatinöser Flocken von schwach gelblicher Farbe. Wie die Farbe anzeigt, wird offenbar bei der Behandlung etwas Zucker verändert und die gefärbten, unlöslichen Zersetzungsproducte mischen sich dem Spaltungsproducte bei. 1,9478 Grm. reines Caïncin gaben so behan-

delt 0,7808 bei 100° C. getrocknetes Spaltungsproduct oder 40,0862 p.C. Der Berechnung nach hätte man 38 p.C. erhalten sollen.

Wenn die gelatinöse Substanz, welche durch die Spaltung des Caïncin entsteht, auch in Folge unvollkommener Spaltung noch ein Gemenge von verschiedenen Körpern ist, lässt sich dennoch mit Leichtigkeit das Product der vollkommenen Spaltung daraus darstellen. Wird die, mit Wasser gewaschene, gallertige Masse mit wenig concentrirter Kalilauge im Ueberschuss versetzt und so viel Weingeist von 40° B. zugesetzt, dass bei der Wärme des Wasserbades vollständige Lösung eintritt, hierauf der warmen Flüssigkeit etwas Wasser zugesetzt und der grösste Theil des Weingeistes verdunstet, so scheidet sich, als beinahe ganz unlöslich in wässriger Kalilauge, das Kalisalz in feinen, seidenglänzenden, schneeweissen Nadeln ab, während andere Beimengungen in der alkalischen Mutterlauge gelöst bleiben. Dieses Kalisalz wird auf ein Filter gebracht, wenn die Mutterlauge abgetropft ist, zwischen erneutem Löschpapier gepresst. Es lässt sich aus wasserhaltigem Weingeist nur dann umkrystallisiren, wenn etwas freies Aetzkali zugesetzt wird. Wasser zerlegt das Salz und entzieht ihm fast alles Kali.

Man kann sich somit aus diesem Kalisalz leicht das reine Spaltungsproduct darstellen. Dieses will ich *Caïncetin* nennen. Es löst sich in Alkohol, schwerer in kaltem, als in heissem, scheidet sich auf Zusatz von Wasser als durchsichtige Gallerte aus, die alle Flüssigkeit einschliesst, so dass das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass etwas ausfließt. Aus einer weingeistigen Lösung krystallisirt es nur schwer in Krystallen, die dem freien Auge erkennbar sind, meist in gelatinösen Klümpchen, welche aus mikroskopischen Krystallen bestehen. Solches Caïncetin, bei 130° C. im Luftstrome getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3377 gaben 0,9454 Kohlensäure und 0,2985 Wasser oder in 100 Theilen folgende der Formel $C_{60}H_{46}O_8$ entsprechende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C	60 = 360	76,60	76,35
H	46 = 46	9,79	9,82
O	8 = 64	13,61	13,83
	470	100,00	100,00

Eine Kaliverbindung, eine blendend weisse, aus verfilzten, seideglänzenden Nadeln bestehende Masse gab, bei 118° C. im Luftstrome getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2891 gaben 0,7349 Kohlensäure und 0,2318 Wasser.

0,178 gaben 0,0299 schwefelsaures Kali, gleich 0,01617 Kali oder 9,088 p.C. KO.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C	60 = 360	69,63	69,33
H	46 = 46	8,90	8,91
O	8 = 64	12,38	12,67
KO	= 47,1	9,09	9,09
	517,1	100,00	100,00

Caïncin oder Caïncasäure wurde einige Zeit mit Kalilösung gekocht und dann durch Salzsäure und Weingeist zerlegt, hierauf die Kaliverbindung des Caïncetin auf die oben angeführte Weise bereitet.

0,08 Substanz gaben 0,0132 schwefelsaures Kali oder 0,007138 KO.

0,1059 gaben 0,2702 Kohlensäure und 0,0865 Wasser.

Das Salz war bei 115° C. im Luftstrome getrocknet.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C	60 = 69,63		69,58
H	46 = 8,90		9,08
O	8 = 12,38		12,42
KO	= 9,09		8,92
	100,00		100,00

Eine andere Portion Kalisalz gab, in wasserhaltigem Weingeist gelöst, mit wässriger Chlorbaryumlösung versetzt, einen voluminösen, weissen, krystallinischen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, erst im Vacuo, dann bei 107° C. im Luftstrome getrocknet wurde. Trocken wird er beim Reiben äusserst stark elektrisch.

0,1919 Barytsalz gaben 0,4470 Kohlensäure und 0,147 Wasser und liessen im Schiffchen 0,0334 kohlensauren Baryt oder 0,02595 BaO, was auf 100 Theile berechnet, gibt:

		Berechnet.	Gefunden.
C	60 = 360	64,80	64,59
H	47 = 47	8,46	8,51
O	9 = 72	12,95	13,38
BaO	= 76,6	13,79	13,52
	555,6	100,00	100,00

Die Zusammensetzung des Caïncin muss diesen Daten nach durch die Formel $C_{120}H_{91}O_{53}$ ausgedrückt werden. (in möglichst trockenem Zustande):

		Berechnet.	Gefunden.
C	120 = 720	58,30	58,28 58,19
H	91 = 91	7,36	7,41 7,35
O	53 = 424	34,34	34,31 34,46
	1235	100,00	100,00 100,00

Die Spaltung durch Säure geht nach dem Schema vor sich $C_{120}H_{91}O_{53} + 15 HO = C_{60}H_{46}O_8 + 5 [C_{12}H_{12}O_{12}]$. Diese Zersetzungsweise verlangt 38,06 p.C. Caïncetin und 72,87 p.C. Zucker. Es wurden 40 p.C. unreines Caïncetin erhalten. Der Zucker lässt sich nicht nach der Methode von Fehling genau bestimmen, weil er bei der Darstellung theilweise Zersetzung erleidet. Die Zahlen, welche früher für die Producte unvollkommener Spaltung bei den Analysen sich ergaben, schwanken zwischen den Formeln $C_{72}H_{56}O_{18}$ und $C_{72}H_{54}O_{16}$.

		Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
C	72 = 432	68,35	68,40	C	72 = 432	70,36 70,18
H	56 = 56	8,86	8,83	H	54 = 54	8,80 8,95
O	18 = 144	22,79	22,77	O	16 = 128	20,84 20,87
	632	100,00	100,00		614	100,00 100,00

Da $(C_{12}H_9O_3) \times 6 = C_{72}H_{54}O_{18}$ ist, so ergibt sich warum ich längere Zeit diese Formel für den Ausdruck der Zusammensetzung des Spaltungsproductes hielt. Andere von mir und Hlasiwetz angeführte Analysen fallen zwischen die beiden oben gegebenen Extreme in die Mitte.

Es ergibt sich hieraus, dass das Caïncin das letzte Aequivalent des Kohlenhydrates am festesten gebunden enthält. Diese Verbindung, die wir Chiococcasäure genannt hatten, zerfällt erst durch Behandlung mit Salzsäuregas in siedender alkoholischer Lösung oder bei langem Erwärmen der Lösung in Weingeist mit wässriger Salzsäure. $C_{72}H_{56}O_{18} + 2 HO = C_{60}H_{46}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Diese Substanz, die

täuschend ähnlich ist dem Körper der unter ähnlichen Umständen aus Saponin entsteht und $= C_{68}H_{52}O_{18}$ zusammengesetzt, sich durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung spaltet, indem $C_{68}H_{52}O_{18} + 2HO$ zu $C_{56}H_{42}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}$ zerfällt, wurde lange von mir mit dieser für identisch und nur im Wassergehalte verschieden angesehen. Beide Körper sind aber homolog, wie das Caïncetin und Sapogenin selbst. Diese gehören einer Reihe von Körpern an, deren allgemeine Formel $C_mH_{m-14}O_8$ ist.

Bei dem Caïncetin gilt in Betreff der Beziehung zur Chinovasäure dasselbe, was beim Sapogenin gesagt wurde. Vorläufige Versuche, die ich übrigens noch nicht als beweisend ansehen kann, haben mir gezeigt, dass beim Schmelzen von Caïncetin mit Kalihydrat, wiewohl nur kleine Mengen von fetter Säure gebildet werden. Die Masse löst sich nach dem Schmelzen in Wasser zum Theil. Der ungelöste Theil wird auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gab ein saures Destillat, vom Geruch der Siliqua dulcis mit einem Nebengeruch nach Juften. Mit Barytwasser gesättigt, im Wasserbade eingedampft, von kohlensaurem Baryt abfiltrirt und zum Trocknen verdunstet, erhielt ich eine kleine Menge Barytsalz, die ich zu einer Barytbestimmung verwendete.

0,0192 Salz gaben 0,0144 schwefelsauren Baryt, entsprechend 49,26 p.C. BaO, der buttersaure Baryt erfordert 49,206 p.C. BaO.

Das in Kalilösung unlösliche Kalisalz war nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten, der Kohlenstoff variierte von 74,27 bis 75,20, der Wasserstoff von 10,86—10,80. Die Formel $C_{52}H_{42}O_8$ würde $C_{74,46}$ und nur 10,05 p.C. Wasserstoff verlangen. Die weiteren Beziehungen zur Chinovasäure müssen also noch durch Versuche festgestellt werden.

Das Kohlenhydrat, welches bei der Spaltung des Caïncin entsteht, ist kein Traubenzucker, es wird nicht krytallisirt erhalten.

Die von Maly beschriebene Sylvinsäure, welche eine ausgesprochene 2 bas. Säure und amorph ist, gehört wohl ihrer Zusammensetzung nach ($= C_{50}H_{36}O_8$) in dieselbe Reihe wie Sapogenin und Caïncetin, aber ist wahrscheinlich

nur isomer mit dem Körper von dieser Zusammensetzung, der wirklich dieser Reihe angehört*).

Die hier beschriebenen Versuche mögen als Vorarbeit zur Untersuchung von *Aesculus Hippocastanum* angesehen werden. Nächstens werde ich der Akademie die Untersuchung zweier Stoffe aus Kastaniensamen vorzulegen die Ehre haben, wovon der eine von Fremy für Saponin gehalten wurde.

XXXIII.

Ueber mehratomige Harnstoffe.

So wie die aus dem Ammoniak derivirenden einsäurigen Monoamine mit Cyansäure die zu den Diaminen gehörigen Harnstoffe liefern (s. dies. Journ. LXXVIII, 438. 441), so geschieht diess auch durch die zweisäurigen Aminbasen, die für sich schon zu den Diaminen gehören, und es entstehen dadurch dem Harnstoff analoge Verbindungen, welche 4 Moleküle Ammoniak als Typus ihrer Constitution haben. Solcher Verbindungen hat J. Volhard einige untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 348).

Als Ausgangspunkt seiner Versuche wählte der Verf. das Aethylendiamin, $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{H}_4 \end{smallmatrix}\right)\text{N}_2$, dessen chlorwasserstoffsaurer Salz in wässriger Lösung mit cyansaurem Silberoxyd digerirt wurde. Schon in der Wasserbadwärme findet die Umsetzung statt, und das vom Chlorsilber getrennte Filtrat liefert beim Eindampfen farblose Krystalle des neuen Harnstoffs, die aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt rein sind. Die Zersetzung findet so statt: $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{H}_4\text{N}_2(\text{HCl})_2 + \text{C}_4\text{N}_2\text{Ag}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4 + 2\text{AgCl}$.

*) Vielleicht gelingt es in der Zukunft Beziehungen zwischen dem Caincetin = $\text{C}_{60}\text{H}_{16}\text{O}_8$ und dem Rottlerin = $\text{C}_{60}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$, dem Elaterin = $\text{C}_{60}\text{H}_{24}\text{O}_{18}$, dem Aconitin = $\text{C}_{60}\text{H}_{47}\text{NO}_{14}$ und dem Jervin = $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6$ aufzufinden.