saurem Silberoxyd durch Jodäthyl. Bemerkenswerth hierbei ist, dass man bei Einwirkung von Jodäthyl auf gelbes arsenigsaures Silberoxyd, das 2 Atome Basis enthält, den normalen Aether mit 3 Atomen Aethyl bekommt.

Die Verbindung des Arsenchlorürs mit Alkohol giebt bei der Behandlung mit Natronalkoholat kein arsenigsaures Aethylxyd. Ebenso wenig erhält man dasselbe beim Erhitzen von arseniger Säure mit Alkohol oder mit einem Gemenge von gewöhnlichem Aether und Essigäther.

Auf ähnliche Weise die Aether der Wolframsäure und Antimonsäure darzustellen, ist mir nicht gelungen*).

XVII.

Ueber das Saponin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 56. 1867.)

Im Jahre 1853 (dies. Journ. 60, 293) habe ich die Resultate der Versuche veröffentlicht, welche ich in Gemeinschaft mit Dr. R. Schwarz mit dem Saponin angestellt hatte. Spätere Mittheilungen über denselben Körper, von Bolley (dies. Journ. 63, 92 und 253), gaben Anlass, die Arbeit wieder aufzunehmen. Ich veranlasste später Herrn von Payr sich mit dem Saponin zu beschäftigen. Die gewonnenen Resultate finden sich in einer Abhandlung: „Ueber Saponin und Caïncin und deren Spaltungsproducte“ (dies. Journ. 85, 275). Die kürzlich mitgetheilten Erfahrungen über das Aescigenin in den Früchten von *Aesculus Hippocastanum* und über das Caïncin liessen mir eine abermalige Bearbeitung des Saponin nöthig erscheinen, um seine Beziehungen zu den beiden genannten Substanzen endgültig festzustellen. Es gelang auch eine nahe Verwandtschaft des Saponin und Caïncin festzustellen und einfachere Formeln für die Zusammensetzung des

*) Ueber einen von Maly entdeckten Aether der Wolframsäure siehe dies. Journ. 98, 196.

Saponin, Sapogenin und der übrigen Spaltungsproducte zu construiren, als früher für diese Körper von mir aufgestellt worden waren.

Das Saponin ist entsprechend der Formel $C_{84}H_{54}O_{36}$ zusammengesetzt.

Die folgenden Analysen zeigen, dass dem Saponin kleine Mengen eines homologen Körpers = $C_{86}H_{56}O_{36}$ bisweilen beigemengt sein dürften.

Gef.		
53,20	53,14	53,19
7,64	7,52	7,63
39,16	39,34	39,18
100,00	100,00	100,00

Bei vollkommener Spaltung zerlegt sich das Saponin in Sapogenin und Zucker nach folgendem Schema:

Ich habe früher für das Sapogenin die Formel $C_{56}H_{42}O_8$ aufgestellt. Der geringere Wasserstoffgehalt in den Analysen rührte vom Trocknen der Substanz bei Zutritt des Sauerstoffs der Luft her. Das Trocknen der Substanz wurde deshalb im Kohlensäurestrom vorgenommen und gab nun $C_{28}H_{22}O_4$.

Das Sapogenin ist sowohl in Aether als in Alkohol löslich. Die Lösung in Alkohol liefert bei langsamem, freiwilligen Verdunsten seidenglänzende, weisse, concentrisch gruppirte, nadelförmige Krystalle. Es löst sich in verdünnter, wässriger Kalilösung und wird durch Zusatz von stärkerer Lauge als Kaliverbindung in weissen Flocken aus der Lösung abgeschieden. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht, löst es sich leicht auf; wenn die Kalilösung concentrirt war, bringt Wasser einen Niederschlag hervor. Wenn kein Ueberschuss von Kali vorhanden ist, entsteht kein Niederschlag durch Wasserzusatz. Das Sapogenin hat die Natur einer schwachen Säure und steht zum Caïnigenin in demselben Verhältniss, wie die Essigsäure zum Aethylglykol.

Glykol = $C_4H_8O_4$; Essigsäure = $C_4H_4O_4$, oder wenn man sich der typischen Schreibweise bedienen will:

Das Sapogenin mit Kalihydrat und wenig Wasser in einer Silberschale erhitzt bis zur beginnenden Zersetzung, wird der Hauptmasse nach nicht verändert, während ein kleiner Theil zerstört wird unter Bildung einer braunen, schmierigen Substanz und fetter Säuren, von denen die Essigsäure die Hauptmasse ausmacht und Buttersäure am Geruche zu erkennen ist. (Das Barytsalzgemenge gab 59,2 p.C. Baryt.) Das durch Salzsäure oder Schwefelsäure vom Kali abgeschiedene Sapogenin nach dem Waschen mit Wasser, durch Lösen in Aether und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Sapogenin vor der Behandlung mit schmelzendem Kali, aber der Schmelzpunkt der Substanz ist ein anderer geworden. Das mit Kali behandelte Sapogenin schmilzt bei 128° C., während das mit Kali nicht behandelte bei dieser Temperatur seinen Aggregatzustand nicht ändert.

In der oben erwähnten Abhandlung: Ueber Saponin und Caïnein etc. . . sind mehrere Producte unvollkommener Spaltung des Saponin erwähnt, die durch die Einwirkung von Salzsäure auf Saponin in wässriger Lösung entstehen. Diese Producte lassen sich mit der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4$ des Sapogenin sehr wohl in Einklang bringen.

Wenn aus dem Saponin nur zwei Aequivalente Zucker abgeschieden werden, so entsteht das gelatinöse, dem Chino-
vin ähnliche Product $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ nach folgendem Schema:

Aus dieser Substanz kann $\frac{1}{2}$ HO ausgetrieben werden.

Ein zweites Product der Spaltung ist der Formel $\text{C}_{68}\text{H}_{54}\text{O}_{18}$ entsprechend zusammengesetzt.

Das Verhalten dieser gelatinösen Substanz gegen Weingeist zeigt, dass es nicht ein Gemenge von dem Spaltungsproduct $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ mit $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ist, denn das Sapogenin löst sich nur langsam und schwierig in kaltem, wasserhaltigen Weingeist auf, während $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ darin leicht löslich ist.

Der Körper $C_{68}H_{54}O_{18}$ löst sich in kaltem, wasserhaltigen Weingeist leicht auf. Oefters wurde beim Behandeln von Saponin mit Salzsäure ein Gemenge von $C_{40}H_{32}O_{14}$ und $C_{68}H_{54}O_{18}$ zu gleichen Aequivalenten erhalten.

Das von Fremy aus Saponin dargestellte Spaltungsproduct, welches er Aesculinsäure nannte und welches von ihm mit der Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$ bezeichnet wurde, ist offenbar $C_{52}H_{42}O_{24}$, entstanden aus Saponin nach dem Schema:

Wird Saponin*) mit wenig Weingeist übergossen und unter Zusatz von Stücken von Natriumamalgam dem Sonnenlichte ausgesetzt, so löst es sich schnell auf, und es scheiden sich dunkelgraue Flocken einer klebrigen Materie aus. Die Lösung, von dem Quecksilber abgegossen und von den grauen Flocken abfiltrirt, ist weingelb und giebt mit wasserfreiem Alkohol versetzt einen zähen und klebrigen Niederschlag, der sich bald an den Wandungen des Gefässes absetzt, so dass die alkoholische Flüssigkeit davon klar abgegossen werden kann. Im Wasserbade verdunstet, lässt der Weingeist ein Gemenge von Natronsalzen zurück. Der grösste Theil ist kohlen-saures Natron, welches sich durch die Kohlensäure der Luft gebildet hat; neben dem kohlen-sauren Salz ist etwas essig-saures Natron mit Spuren von buttersaurem Natron vorhanden. Der klebrige Niederschlag löst sich leicht in Wasser auf, und wird mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt. Diese Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, erstarrt bald zu einer kleisterartigen Masse, während Saponin durch verdünnte Schwefelsäure nur wenig bei 100° C. angegriffen wird. Dieser Kleister wurde im Wasser vertheilt, auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, um das schwefelsaure Natron und den Zucker zu entfernen. Die gewaschene, hellbräunliche Gelatine wurde in wasserfreiem Weingeist gelöst, mit rauchender Salzsäure versetzt, und unter öfterem Ersatz des verdunsteten Alkohols durch 10 Stunden

*) So wie man es durch Erkalten des alkoholischen Decoctes der Gypsophila-Wurzel erhält.

im Wasserbade erhitzt. Dadurch wurde die Masse in Sapogenin und Zucker gespalten, welcher letztere wieder durch die Salzsäure weiter verändert wurde. Um das Sapogenin zu reinigen, wurde die alkoholische Lösung sammt dem herausgefallenen Sapogenin mit viel Wasser vermischt und auf dem Wasserbade in einer Schale erhitzt, um den meisten Weingeist zu verjagen. Die ausgeschiedene Masse des Sapogenin wurde nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst, dem etwas Aetzkaliölösung zugesetzt war und diese Lösung mit Wasser vermischt und auf dem Wasserbade der Weingeist verjagt und die wässerige Flüssigkeit eingeengt. Das ausgeschiedene, weisse Sapogeninkali wurde von der braunen Mutterlauge abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt, das Chlorkalium durch Waschen mit Wasser entfernt. Das Sapogenin wurde hierauf in Aether gelöst, von wenigen unlöslichen Flocken abfiltrirt und der Aether von der Lösung abdestillirt. Der weisse Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung in einem Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das reine Sapogenin auskrystallisirte. Die Wirkung des Natriumamalgam auf Saponin besteht demnach nicht in einer Veränderung des Sapogenin, sondern einerseits in der Umwandlung der das Saponin begleitenden Verunreinigungen in unlösliche Verbindungen und andererseits in einer Veränderung des Kohlehydrates, welches im Saponin an Sapogenin gebunden ist.

Die hier gegebenen Daten beziehen sich auf Saponin aus Gypsophilawurzel. Ob alle Substanzen, welche unter dem Namen Saponin als Bestandtheile der verschiedensten Pflanzen angegeben werden, mit dem Saponin der Gypsophila identisch sind oder nicht, wird erst durch eine genauere Untersuchung dieser Körper entschieden werden können.