Versuche ergaben Cr im Minimum = 52,01, im Maximum 52,129, im Mittel = 52,061. Der Verfasser hat sich ausdrücklich von der Reinheit seines Präparates überzeugt. Die von ihm angewandte Methode zeichnet sich, da alle Manipulationen in demselben Gefäße vorgenommen wurden, durch große Einfachheit aus. Das Resultat der Analysen erscheint demnach in hohem Grade zuverlässig. Nur in der Berechnung derselben ist die Reduction auf wirkliches Gewicht zu vermissen. In Folge der großen Differenz der specifischen Gewichte des Ammoniumdichromates (2,38) und des Chromoxydes (5,21) würde Rawson, wenn er die Wägungen beider z. B. bei 15° und 745 mm Barometerstand ausgeführt hätte, für Cr den Mittelwerth 51,98 erhalten haben.

Ueber Saponin ;

von O. Hesse.

Anläßlich eines Referates, das ich über Saponin zu geben hatte, habe ich bemerkt, daß die Angaben über dieses Glykosid von einander doch recht erheblich differiren, sodaß unter anderem die folgenden Fragen ventilirt werden mußten, nämlich 1) sind die unter dem Namen Saponin in letzter Zeit beschriebenen Substanzen identisch und 2) wenn dies der Fall, welche empirische Formel kommt dann dem Saponin zu?

Da das Saponin in diesen Annalen wiederholt der Gegenstand von Mittheilungen war, so erlaube ich mir zur Ergänzung dieser Mittheilungen diese kritische Untersuchung im Folgenden kurz anzuführen.

Was die erstere Frage betrifft, so möchte ich daran erinnern, daß in Gmelin's Handbuch der organischen Chemie 4, 1026 vom Saponin das Senegin unterschieden wurde, weil

die Angaben von Bolley*) über die Identität dieser Stoffe nicht befriedigten, obgleich die Identität der Zersetzungsproducte derselben anerkannt wrld. Nach Christophsohn**) sind das Saponin aus Saponariawurzel, das Struthiin aus Gypsophilawurzel, das Githagin aus dem Samen der Kornrade und das Quillaïn aus der Quillaia- oder Panamarinde unter sich und wahrscheinlich auch mit dem Senegin identisch. Ko bert***) dagegen unterscheidet zwischen dem Saponin aus Quillaia-rinde und dem Senegin, welche Isomere der in den betreffenden Pflanzen enthaltenen Quillaiasäure resp. Polygalasäure seien und daraus durch Behandlung derselben mit Baryt entstanden. Letzterer soll einfach eine Umlagerung dieser Säuren bedingen, so zwar, daß die Umlagerungsproducte nun auf den Thierorganismus keine Wirkung mehr ausüben.

Indefs geht aus den Versuchen von Christophsohn hervor, daß das Rohsaponin aus Quillaiarinde sowohl wie das Rohsenegin bei der Behandlung mit Barytwasser den auf den Thierkörper wirkenden Bestandtheil mehr und mehr an die Mutterlaugen abgeben und daß selbst eine mehrmalige Behandlung mit Barytwasser nicht immer genügt, um diese Beimengung vollständig gelöst zu erhalten. Es bedeutet daher die Behandlung des Rohstoffes mit Barytwasser thatsächlich nur eine *Reinigung desselben*, wobei der wirksame Stoff in Lösung übergeführt, der unwirksame dagegen als Barytverbindung abgeschieden wird. In den meisten Fällen ist allerdings diese Reinigung nicht bis zu Ende geführt, in anderen ganz unterlassen worden, sodaß schließlicb Präparate resultirten, welche die Annahme von verschiedenen Saponinen rechtfertigen könnten, wenn auch nur scheinbar.

Aehnlich verhält es sich mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Senegins, welche, wenn dasselbe ge-

*) Diese Annalen **90**, 211.

) Archiv für Pharmacie **206, 432, 481 u. 503.

***) Pharm. Journ. and Transact. (3) **16**, 366; **18**, 1008.

nügend rein ist, den Eigenschaften resp. der Zusammensetzung des reinen aus Quillaiarinde gewonnenen Saponins vorzüglich entsprechen. Da nun aber nach Christophsohn dieses Saponin mit dem aus verschiedenen Caryophyllaceen erhaltenen identisch ist, so folgt daraus nach einem bekannten Axiom, dafs auch das Senegin damit identisch sein mufs. Somit kann das von Christophsohn untersuchte Saponin von verschiedener Herkunft und das Senegin nothwendig auch nur ein und dieselbe Formel haben.

Leider sind aber für diese Substanz je nach ihrer Abstammung etc. verschiedene, oft sehr von einander abweichende Formeln aufgestellt worden, was zumeist dadurch bedingt wurde, dafs zu den Analysen mangelhaft gereinigtes Material diente, welches wohl aufser Sapotosin mehr oder weniger Lactosin enthielt, und beim Verbrennen erhebliche Mengen Asche hinterliefs, die bisweilen bis über 6 pC. betrug. Letztere dürfte insbesondere auf den Kohlenstoffgehalt von Einflufs gewesen sein, wenn nicht, wie Christophsohn gethan, die Substanz mit Bleichromat verbrannt wurde. So zahlreich nun auch die mitgetheilten Analysen sind, so reichen sie zur Aufstellung einer zuverlässigen Formel für Saponin aus den angeführten Gründen doch nicht aus, und war deshalb ein anderer Weg einzuschlagen.

Um nun zu dieser Formel zu gelangen, bin ich davon ausgegangen, dafs nach Rochleder *) bei der vollständigen Spaltung des Saponins aufser *Sapogenol*, welchen Namen ich für das Spaltungsproduct $C_{14}H_{22}O_2$ vorschlage, drei Moleküle Glucose entstehen. Unter der Voraussetzung, dafs die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ für das Sapogenol richtig ist und die Verseifung normal verläuft, d. h. dafs für ein jedes Molekül Glucose, welches abgespalten wird, 1 Mol. H_2O in Reaction tritt, er giebt sich nun die Formel des Saponins zu $C_{32}H_{52}O_{17} = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6 - 3H_2O$.

*) Wiener Acad. Berichte 56, 97.

Dazu stimmen alsdann auch die von Stütz *) erhaltenen Resultate und zwar im allgemeinen besser als zu der von diesem Chemiker vorgeschlagenen Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$. Behufs der Vergleichung stelle ich im Folgenden diese Resultate mit den nach der alten und neuen Formel berechneten Werthen zusammen.

1. Reines Saponin, aus dem Essigester durch Barytwasser abgeschieden.

	Berechnet nach		Gefunden
	$C_{19}H_{30}O_{10}$	$C_{32}H_{45}O_{17}$	
C	54,5	54,2	54,2
H	7,2	7,3	7,2.

2. a) Acetester bei halbstündiger Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten. Alte Formel : $C_{19}H_{26}(C_2H_3O)_4O_{10}$, neue : $C_{32}H_{45}(C_2H_3O)_7O_{17}$, *Heptacetylsaponin*.

	Berechnet nach		Gefunden
	alter Formel	neuer Formel	
C	55,3	55,0	55,0
H	6,5	6,6	6,6
$C_2H_4O_2$	40,9	41,9	40,8.

b) Butyrylster, analog der vorigen Verbindung erhalten. Alte Formel : $C_{19}H_{26}(C_4H_7O)_4O_{10}$, neue : $C_{32}H_{45}(C_4H_7O)_7O_{17}$, *Heptabutyrylsaponin*.

	Berechnet nach		Gefunden
	alter Formel	neuer Formel	
C	60,2	60,1	60,0
H	7,7	7,8	7,8
$C_4H_8O_2$	50,4	51,4	50,9.

3. Acetylrte Verbindung beim zweistündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen mit diesem und Natriumacetat erhalten. Alte Formel : $C_{19}H_{25}(C_2H_3O)_5O_{10}$, neue : $C_{32}H_{44}(C_2H_3O)_8O_{17}$, *Octacetylsaponin*.

	Berechnet nach		Gefunden	
	alter Formel	neuer Formel		
C	55,4	55,1	55,5	55,1
H	6,4	6,5	6,7	6,4
$C_2H_4O_2$	47,8	46,0	48,4	47,0.

*) Diese Annalen 210, 231.

4. Verbindung, bei kurzer Behandlung mit Chlorzink und Essigsäureanhydrid erhalten. Alte Formel : $C_{19}H_{25}(C_2H_3O)_5O_9$ (OC_2H_3O)₄, neue : $C_{32}H_{40}(C_2H_3O)_{12}O_{17}$, *Dodekaacetylsaponin*.

	Berechnet nach		Gefunden
	alter Formel	neuer Formel	
C	54,2	55,5	54,6
H	6,3	6,3	6,4
$C_2H_3O_2$	57,5	59,4	58,9.

5. Verbindung bei längerer Behandlung mit Chlorzink und Essigsäureanhydrid erhalten oder beim zweistündigen Kochen der Verbindung sub 3. mit viel Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Alte Formel : $C_{19}H_{25}(C_2H_3O)_5O_8(OC_2H_3O)_4$, neue : $C_{32}H_{40}(C_2H_3O)_{15}O_{20}$.

	Berechnet nach		Gefunden	
	alter Formel	neuer Formel		
C	53,4	53,4	53,4	53,2
H	6,2	6,3	6,2	6,3
$C_2H_3O_2$	64,9	64,5	64,5	65,4.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, läßt die Acetylierung des Saponins deutlich erkennen, daß dasselbe ohne Aenderung seines Moleküls zwölf Acetylgruppen gegen Wasserstoff eintauscht, was, da der Rest eines jeden Moleküls Glucose noch vier Acetylgruppen einzutauschen vermag, dafür spricht, daß in dem Saponin die Reste von thatsächlich 3 Mol. Glucose enthalten sind, wie Rochleder längst annahm. Wenn nun bei längerer Behandlung mit Chlorzink und Essigsäureanhydrid noch drei weitere Acetylgruppen aufgenommen werden, so kann dies nur geschehen, wenn die in den drei Mol. Glucose nach Wohl*) enthaltenen Lactonbindungen in Hydroxylbindungen aufgelöst werden, daß also :

in $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH)-$

übergeführt wird. Es leitet sich daher das höchste Acetylirungsproduct nicht von $C_{82}O_{52}O_{17}$ ab, sondern von $C_{54}H_{58}O_{20}$. Man könnte diese Substanz vielleicht vorläufig als Saponin-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2098.

trihydrat ansprechen. Würden nur 2 Mol. Glucose in dieser Weise verändert werden, so würde die Grundform davon ein Dihydrat sein und wenn nur 1 Mol. Glucose derartig reagirt, diese Verbindung von einem Monohydrat deriviren. Hiernach sind also :

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, daß das eine oder andere Hydrat bei der Darstellung des Saponins anfänglich erhalten wird und bei der Reinigung nach und nach in $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{18}$, welche Formel Rochleder dem Saponin giebt, und schließlich in $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_{17}$ übergeht; jedoch sicheren Anhalt haben wir bezüglich des Vorkommens vom Monohydrat noch nicht. Die gleiche Formel, welche sich für das aus der Quillaarinde abgeschiedene Saponin aus Stütz' Resultaten ableiten läßt, ergibt sich nun auch aus denen, welche Quevinne*) bei der Untersuchung des Senegins, seiner acide polygalique, erhielt und zu welcher neuerdings auch Funaro**) gelangte. Nur glaubt Letzterer, daß das Senegin ganz bestimmt vom Saponin verschieden sei, weil dieses nach Rochleder $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{18}$ zusammengesetzt sei. Zwar hat Schiaparelli***), indem er ebenfalls mit Saponin aus Seifenwurzel arbeitete, diese Formel bestätigt, allein der schließliche Unterschied in der Analyse besteht darin, daß Rochleder und Schiaparelli den Kohlenstoff um circa 1 pC. niedriger fanden, als die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_{18}$ verlangt und Christophsohn sowohl, wie Stütz, thatsächlich ermittelten. Man wird also dieser Differenz keinen besonderen Werth beilegen können und den Grund davon in der Berei-

*) Diese Annalen **20**, 34.

) Pharm. Journ. and Transactions [3] **20, 422.

***) Dasselbst [3] **14**, 801.

tungsweise zu suchen haben, deren sich Rochleder und Schiaparelli zur Darstellung des Saponins bedienten. Noch weniger kommt das von Collier untersuchte Saponin in Betracht, das anscheinend stark mit Lactosin verunreinigt war. Aus den Kohlenstoffbestimmungen, welche Christophsohn mit Saponin von verschiedener Abstammung ausführte, ergibt sich zweifellos, dafs ein solcher Unterschied nicht besteht.

Die von mir für Saponin aufgestellte Formel läfst nun auch die Spaltungen, welche dieses Glycosid durch Säuren erleidet, sehr gut erklären, und besonders übersichtlich werden, wenn man von zwei Mol. Saponin ausgeht, wie nachstehend geschehen ist.

Die vollständige Spaltung des Saponins (nach Gleichung I) wurde von Rochleder durchgeführt, das neben Glucose entstehende Spaltungsproduct jedoch Sapogenin genannt, wie jenes in IV, während Christophsohn das betreffende Spaltungsproduct in II Sapogenin nannte. Da jedoch der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ein Phenol ist, so habe ich ihn, um eine Verwechselung mit den unter II und IV aufgeführten Spaltungsproducten zu vermeiden, Sapogenol genannt, behalte dagegen den Namen *Sapogenin* für jenes in II bei und möchte das Spaltungsproduct $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (in IV) fernerhin Saporetin genannt wissen, weil Overbeck *) diesen Namen dafür schon wählte. Die gleichbedeutende Bezeichnung Senegenin ist neuern Datums, von Funaro aufgestellt, aber wohl über-

*) Archiv für Pharmacie 33, 134.

flüssig. Der Name Saponetin wurde ferner von Schiapparelli beigebracht und unterscheidet sich die Inhaberin desselben vom Saporetin nur um die Elemente des Wassers; es wäre daher nicht unmöglich, daß das Saponetin nichts weiter als krystallisirtes, Krystallwasser enthaltendes Saporetin $2C_{20}H_{32}O_7 + H_2O$ ist.

Christophsohn hat das Saponin nach II gespalten und für solches aus Quillaiarinde 63,6 und 63,7 pC. Glucose erhalten, für jenes aus Gypsophilawurzel 64,3 und 63,8 pC., für das aus Saponariawurzel 63,3 pC. und für das aus dem Samen der Kornrade 63,6 pC. Die Spaltung nach Gleichung II verlangt 63,4 pC. Glucose. Overbeck und zum Theil auch Rochleder zerlegten das Saponin im wesentlichen nach IV; aus den Mengen Traubenzucker (berechnet 50,7 pC., gefunden ca. 53 pC.) und der procentischen Zusammensetzung des zweiten Spaltungsproductes läßt sich unschwer der nicht ganz glatte Verlauf der Spaltung erkennen, so daß das erhaltene Saporetin, von Rochleder und Anderen ebenfalls Sapogenin genannt, ein Gemenge von Saporetin mit mehr oder weniger Sapogenin, $C_{34}H_{54}O_9$, war. Rochleder giebt selbst zu, daß bei dieser Spaltung sehr häufig ein Gemenge von beiden Substanzen erhalten werde. Da sich beide Substanzen bezüglich ihrer Löslichkeit fast gleich verhalten und sich eigentlich nur zunächst durch ihre procentische Zusammensetzung unterscheiden, so dürfte schwer zu sagen sein, wann das Saporetin vollständig rein erhalten wurde, obgleich neuerdings Funaro das Senegenin (d. i. Saporetin) ganz rein erhalten haben will.