

Die Benzoylverbindung krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 124°. 0.1273 g Sbst.: 0.3722 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.1718 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 713 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 80.00, H 6.66, N 8.5.

Gef. » 79.74, » 6.90, » 9.1.

München, den 25. März 1902.

203. G. Barger: Saponarin, ein neues, durch Jod blau gefärbtes Glykosid aus *Saponaria*.

(Eingegangen am 24. März 1902.)

In der botanischen Literatur der Jahre 1857 und 1858 findet man einige Angaben über das Vorkommen »formloser, löslicher Stärke« in Pflanzen. Die Untersuchung wurde 1886 mikrochemisch von J. Dufour<sup>1)</sup> fortgeführt. Er fand das sogenannte »amidon soluble« in etwa 20 Arten und sprach die Vermuthung aus, dass man hier, trotz der intensiven Blaufärbung mit Jod, es garnicht mit Stärke zu thun habe; er konnte aber auf mikrochemischem Wege kein Licht auf die wahre Natur des Körpers werfen.

Später fing der leider früh verstorbene Assistent am hiesigen botanischen Institut, G. Clautriau, auf Anregung des Hrn. Prof. L. Errera, die makrochemische Untersuchung an; seine Reise nach Indien und sein Tod liessen ihn aber die Arbeit nicht zu Ende führen; es wurde nichts darüber von ihm veröffentlicht. Als Material für die gegenwärtige Untersuchung wird *Saponaria officinalis* L. benutzt; die betreffende Substanz dürfte daher Saponarin genannt werden. Ich möchte aber sofort daran erinnern, dass nach Dufour die nämliche (oder eine ähnliche Substanz) in mindestens 20 Pflanzenarten vorkommt.

Zur Darstellung des Saponarins werden getrocknete Blätter von *Saponaria officinalis* mit Wasser gekocht, das Extract filtrirt, eingengt, mit Essigsäure angesäuert und dann während einiger Tage sich selber überlassen. Am Boden des Gefässes sammelt sich alsdann ein schmutzig weisser Niederschlag, der fast vollständig aus Saponarin besteht. Die rohe Substanz wird durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Essigsäure gereinigt und kann schliesslich aus Wasser krystallisirt werden. So erhält man eine weisse, flockige Masse, die aus sehr kleinen, 4—7  $\mu$  langen, im polarisirten Lichte doppeltbrechenden Nadelchen besteht.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. vaud. des sciences naturelles, vol. XXI, No. 93. Lausanne 1886.

Saponarin ist kaum löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser (1 Th. in ungefähr 1000 Thln.), schwer löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung ist schwach citronengelb gefärbt; nach mehrtägigem Stehen fällt die Substanz als weisser Niederschlag aus, wodurch die gelbe Färbung der Flüssigkeit verschwindet. Concentrirte Schwefelsäure löst Saponarin zu einer gelben Lösung mit bläulicher Fluorescenz.

Saponarin ist leicht löslich in Kalilauge und Natronlauge, Ammoniak, Natriumcarbonat und Barytwasser, mit intensiv goldgelber Farbe.

Durch Jod-Jodkalium-Lösung wird die wässrige Lösung intensiv blau gefärbt. Die Farbe verschwindet durch grossen Wasserüberschuss, durch Alkohol, Aether und Chloroform, auch durch Erwärmen, und kommt dann nach dem Erkalten wieder zurück. Ueber die Umstände, welche die Färbung beeinflussen, hat schon Dufour berichtet. Ich hoffe, sie näher und besonders quantitativ zu untersuchen.

Mit verdünnter Eisenchloridlösung giebt Saponarin eine rothbraune Färbung; mit Bleizucker eine gelbe und mit Silbernitrat eine weisse Fällung.

Die Substanz besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Lufttrocken ergab sie durchschnittlich C = 50.66 pCt., H = 6.30 pCt. Im Vacuumexsiccator verliert die lufttrockne Substanz langsam Wasser; sie verliert es gleichfalls bei 100° und nimmt allmählich eine gelbliche Farbe an (Oxydation). Erhitzt man sie auf etwa 150°, so schreitet die Zersetzung unter Dunkelfärbung weiter fort. Die wasserfreie Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch und nimmt in feuchter Luft wieder genau so viel Wasser auf, als sie abgegeben hat. Da zur Zeit die Zusammensetzung der wasserfreien Substanz noch nicht entschieden ist, und es, der geringen Löslichkeit wegen, an einer genauen Bestimmung des Molekulargewichtes fehlt, sehe ich vorläufig davon ab, aus obigen Zahlen eine Formel aufzustellen.

Durch Erhitzen mit Mineralsäuren wird Saponarin langsam gespalten; man erhält eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich eine gelbe Substanz absetzt. Letztere zeigt ganz ähnliche Reactionen wie das Saponarin; ihr fehlt aber die Blaufärbung mit Jod. Sie wurde wegen Mangel an Material noch nicht näher untersucht. Als zweites Product der Hydrolyse ist ein Zucker vorhanden; die Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung und giebt mit Phenylhydrazin ein bei 205° schmelzendes Osazon (in Uebereinstimmung mit Glykosazon). Saponarin ist demnach ein Glykosid.

Zur weiteren Untersuchung der Structur wurde die Substanz mit Aetzkali, dem ein wenig Wasser zugesetzt war, geschmolzen.

Aus den Producten isolirte ich *p*-Oxybenzoësäure, durch Wassergehalt, Schmelzpunkt, Niederschlag mit Eisenchlorid und Bildung von Phenol charakterisirt, und einen aromatischen Alkohol (wahrscheinlich Hydrochinon).

Verschiedene der genannten Ergebnisse dürften die Hypothese rechtfertigen, das Saponarin sei ein Glykosid eines Flavonderivats, von denen man bekanntlich mehrere in neuester Zeit in den Pflanzen aufgefunden hat. Besonders möchte ich eine gewisse Aehnlichkeit des Saponarins mit dem von H. Molisch und G. Goldschmiedt<sup>1)</sup> untersuchten Scutellarin betonen. Diese Aehnlichkeit äussert sich in gewissem Grade durch das chemische Verhalten, besonders aber durch die Vertheilung in der Pflanze. Beide Körper sind in den Oberhautzellen des Blattes localisirt.

Ich beabsichtige, die chemische und physiologische Untersuchung des Saponarins und des »Amidon soluble« anderer Pflanzen fortzusetzen.

Brüssel, 21. März 1902. Botanisches Institut der Universität.

#### 204. E. Rimbach: Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. März 1902.)

Zum Zerfall des Cadmiumchloridtetraammoniumchlorids.

Die Kalium- und Ammonium-Doppelchloride des Typus  $4RCl \cdot CdCl_2$  zerfallen, wie in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde, mit Wasser derart, dass unter Abspaltung von Alkalichlorid sich aus dem Tetrasalze das Monosalz  $RCl \cdot CdCl_2$  bildet. Das entstehende Gleichgewicht



verschiebt sich mit steigender Temperatur von rechts nach links, bei fallender Temperatur verläuft die Reaction umgekehrt. Ein scharfer Umwandlungspunkt konnte weder nach der dilatometrischen noch thermometrischen Methode aufgefunden werden; innerhalb der Temperaturgrenzen der Beobachtungen (ca.  $-3$  bis  $+105^\circ$ ) befinden sich demnach die betreffenden Tetrasalze im Umwandlungsintervall.

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Math.-Naturw. Klasse Bd. CX, Abth. 1, Juni 1901.

<sup>2)</sup> Rimbach, diese Berichte 30, 3073 [1897].