

anführt. Sicher werden die Zahlen weiter wachsen, und es steht zu erwarten, dass auch ihre Rolle in der Pflanzenphysiologie noch aufgeklärt wird. In der mir zugänglichen botanischen Literatur fand ich darüber so gut wie nichts.

Um die Erforschung der Saponine hat sich besonders R. Kobert¹⁾ verdient gemacht mit seinen Schülern Pachorukow, Atlass, Tufanow, Kruskal, Mohrberg, v. Schulz²⁾ und Frieboes. Er versuchte, wie es schon Flückiger³⁾ vor ihm gethan hat, dieselben in eine Reihe zu gruppieren und legte die allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ zu Grunde. Während auf Flückiger's Formel $C_nH_{2n-10}O_{18}$ nur verhältnissmässig wenig Werthe passen, sind für Kobert's Reihe bereits 37 Vertreter vorhanden und ist die Kette von $C_{16}H_{24}O_{10}$ bis $C_{22}H_{36}O_{10}$ vollständig; ferner sind noch bekannt $C_{24}H_{40}O_{10}$, $C_{26}H_{44}O_{10}$, $C_{29}H_{50}O_{10}$. In der letzten Zeit fanden Weil⁴⁾, Heyl⁵⁾, Rosenthaler⁶⁾, Boorsma⁷⁾, Frieboes Saponine, die sämmtlich dieser allgemeinen Formel entsprachen. Die von mir dargestellte Quillajasäure scheint nicht in die Reihe zu passen, doch lässt sich dies erst entgültig entscheiden, wenn die Molekulargrösse feststeht.

Einige Eigenschaften erschweren die Untersuchung der Saponine sehr. Sie krystallisieren nicht, mit Ausnahme von Cyclamin und den Sarsaparillaglykosiden, halten anorganische Substanz sowie Wasser hartnäckig fest, sind meist hygroskopisch und lassen sich nicht unzersetzt destillieren. Hiermit ist bei der Reindarstellung zu rechnen, und es erklären sich daraus wohl theilweise die häufigen Unterschiede in den Analysen. Hinzu kommt, dass zum Theil Gemische verschiedener Saponine vorlagen, wie dies zuerst Kobert bei der Quillajarinde zeigte. Deren Trennung gelang mittels der von ihm eingeführten Bleimethode, wobei er in durch Bleiacetat und in durch Bleiessig fällbares Saponin zerlegte; in dem erwähnten Falle Quillajasäure und Quillajasapotoxin, die sich auch physiologisch von einander unterscheiden. Sie lassen sich weiter, wie Kobert kürzlich gefunden hat, trennen durch Versetzen der wässrigen Lösung mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung, wobei das saure Glykosid fällt, das neutrale nicht.

Als Ausgangsmaterial für vorliegende Untersuchung verwendete ich ein von der Firma Dr. R. Sthamer in Hamburg unter dem Namen Saponi-

¹⁾ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. 23, 233 [1887].

²⁾ R. Kobert, Arbeiten des Pharmakologischen Instituts zu Dorpat, Bd. 1, 6, 8, 14. F. Enke-Stuttgart.

³⁾ Arch. d. Pharm. 210, 532 [1877]. ⁴⁾ Ebenda 239, 370 [1901].

⁵⁾ Ebenda 239, 470 [1901]. ⁶⁾ Ebenda 240, 63 [1902].

⁷⁾ Pharm. Ztg. 36, 109 [1891].

num depuratum in den Handel gebrachtes Präparat¹⁾. Zur Isolirung der zuerst von Kobert dargestellten Quillajasäure²⁾ hielt ich mich an seine Vorschrift.

250 g Saponin wurden in 2500 ccm 18-proc. Alkohol gelöst, mit überschüssiger 10-proc. Bleiacetatlösung gefällt, zur besseren Abscheidung des Niederschlages auf dem Wasserbade erwärmt, absetzen gelassen und filtrirt. Der weisse Filtrerrückstand wird mit verdünntem Alkohol übergossen, in viel verdünntem Alkohol vertheilt, filtrirt, der Niederschlag sodann in verdünntem Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei wird nach dem Auswaschen getrocknet und nochmals durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Filtrate werden nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes wieder mit Bleiacetat gefällt und in gleicher Weise damit verfahren. Das Eindampfen der vom Schwefelblei befreiten Flüssigkeit geschieht bei 60°. Geringe Bleimengen entgehen stets der Fällung; es wird deshalb nochmals in wenig 25-proc. Alkohol gelöst und durch Schwefelwasserstoff der Rest des Bleis beseitigt. Nach dem Eindunsten, Aufnehmen in Wasser, Eindunsten, Lösen in Wasser, Filtriren und nochmaligem Eindunsten trocknet man bei 100° im Absaugeexsiccator.

Es werden 51.88 g eines hygroskopischen, eben bräunlich gefärbten Pulvers erhalten, welches die typischen Saponineigenschaften zeigt. Ausserdem giebt es intensive Rothfärbung mit Millon's Reagens³⁾. Durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gelingt es, die Quillajasäure rein zu erhalten, indem die rothfärbende Substanz, auf welche ich noch zurückkommen werde, in Aether gelöst bleibt zum Unterschied von der Quillajasäure.

Gleich hier möchte ich bemerken, dass die aus Saponin Sthamer erhaltenen Ergebnisse stets mit aus Cortex Quillajae selbst bereitetem Quillajaextract verglichen wurden. Bei der Darstellung aus Quillajarinde setzte ich der wässrigen Lösung des Extractes zunächst eine kleine Menge Bleiacetat zu. Hierdurch wurden die färbenden Substanzen, natürlich auch ein Theil der Quillajasäure, beseitigt. Aus der weiteren Bleifällung erhält man die Quillajasäure, wie die Analysen zeigen, von genau gleicher Zusammensetzung wie aus Saponin Sthamer.

Quillajasäure aus Saponin Sthamer (0.68 pCt. Asche)⁴⁾.

1) Ein Theil davon wurde mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich verbindlichst danke.

2) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 23, 233 [1887].

3) Dasselbe bestand aus einer Lösung von essigsauerm Quecksilberoxyd, der vor dem Gebrauch stets einige Tropfen Kaliumnitrit zugesetzt wurden. O. Nasse zieht diese Zusammensetzung der von Millon angegebenen vor. Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie, 83, 361 [1901].

4) Sämmtliche Analysen sind ausgeführt mit im Verbrennungsschiffchen bei 100° im Absaugeexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz.

I. 0.2273 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.1510 g H₂O. II. 0.2514 g Sbst.: 0.4922g CO₂, 0.1646 g H₂O. III. 0.2455 g Sbst.: 0.4809 g CO₂, 0.1600 g H₂O. IV. 0.2055 g Sbst.: 0.4039 g CO₂, 0.1332 g H₂O.

Gef. I. C 53.63, H 7.38. II. C 53.40, H 7.28.

III. » 53.42, » 7.24. IV. » 53.60, » 7.20.

Durchschnitt: C 53.51, H 7.29, O 39.20.

Quillajasäure aus Quillajaextract (1.83 pCt. Asche).

I. 0.2047 g Sbst.: 0.4014 g CO₂, 0.1303 g H₂O. II. 0.2264 g Sbst.: 0.4461 g CO₂, 0.1467 g H₂O. III. 0.2403 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.1525 g H₂O. IV. 0.2376 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

Gef. I. C 53.48, H 7.07. II. C 53.74, H 7.20.

III. » 53.48, » 7.05. IV. » 53.10, » 7.09.

Durchschnitt: C 53.45, H 7.10, O 39.45.

Durchschnitt der 8 Analysen: C 53.48, H 7.19, O 39.33.

Atomverhältniss: C_{1.81} H_{2.92} O₁.

Für Quillajasäure liegen folgende Analysen vor:

Kobert: C 54.31, H 7.07, O 38.62.

Kruskal: » 55.46, » 7.34, » 37.20.

eigene: » 53.48, » 7.19, » 39.33.

Die bisher angegebenen Kohlenstoffwerthe könnten in einer Verunreinigung durch die Millon's Reagens rothfärbende Säure vom Schmp. 207—208° (C 55.27, H 5.69) ihre Ursache haben, wenigstens ist über deren völlige Beseitigung nichts bemerkt. Kobert, der diese Färbung zuerst beobachtet hat, betrachtete sie als der Quillajasäure zukommend.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Beckmann's Apparat.

Wassermenge	17.30 g	Gefrierpunkt des Wassers	4.90
Quillajasäure	0.2042 g	» der Quillajasäurelösung		4.87
demnach . .	1.18-proc. Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	0.03 ⁰

$$\text{Molekulargrösse} = \frac{18.6 \times 1.18}{0.03} = 731.6.$$

Da nur diese eine Molekulargewichtsbestimmung vorliegt, möchte ich zu weit gehende Schlüsse aus derselben nicht ziehen¹⁾.

Eine definitive Formel vermag ich deshalb noch nicht anzugeben und führe nur einige in Frage kommende Werthe vorläufig an; am wahrscheinlichsten erscheinen die beiden Ersten.

¹⁾ v. Schulz, Dorpater Arbeiten, Bd. 14, bestimmte die Molekulargrösse einiger Saponine und fand: Parillin 514, Sarsasaponin 5500, Smilacin 2185, Saporubrin 1680, Quillajasapotoxin 1600.

Ber. $C_{33}H_{52}O_{18}$ (Mol. - Gr. 736)	C 53.80, H 7.07, O 39.13
$C_{33}H_{53}O_{18}$ (» 737)	» 53.73, » 7.19, » 39.08
$C_{33}H_{56}O_{18}$ (» 740)	» 53.51, » 7.57, » 38.92*).
*) Nach Flückiger's allgemeiner Formel $C_n H_{2n-1} O_{18}$.	
$C_{18}H_{28}O_{10}$ (Mol. - Gr. 404)	C 53.46, H 6.93, O 39.61
$C_{18}H_{29}O_{10}$ (» 405)	» 53.33, » 7.16, » 39.51
$C_{19}H_{30}O_{10}$ (» 418)	» 54.54, » 7.18, » 38.28*)
Gef. (» » 731.6)	» 53.48, » 7.19, » 39.33.
*) Kobert's Formel.	

Die Quillajasäure ist ein eben bräunlich gefärbtes, amorphes Pulver, sehr hygroskopisch und Wasser ausserordentlich festhaltend. Reaction schwach sauer, Kohlensäure aus Carbonaten nicht austreibend. In wässriger Lösung stark schäumend, Geschmack kratzend, das trockne Pulver zum Niesen reizend. Fällbar durch Bleiacetat sowie Barythydrat. Andauerndes Kochen mit Letzterem zerstört sie, wie ja auch bei der grossen Empfindlichkeit von Kohlehydraten gegen Alkalien nicht anders zu erwarten ist. In Folge dessen ist die früher übliche Isolirung mit Hülfe von kochendem Barythydrat nicht einwandfrei. Anschütteln mit Isobutylalkohol gelingt. Dragendorff empfahl Chloroform, doch fanden dies Kobert's Schüler weniger geeignet. Leicht löst sich die Quillajasäure in verdünntem Aethyl-Alkohol, Isobutyl-, Methyl-Alkohol und Wasser, in Letzterem mit brauner Farbe. Die Auflösung in Alkali ist gelblich. Aether fällt sie aus der alkoholischen Lösung. Fein vertheilte Niederschläge werden lange suspendirt gehalten, die Beseitigung der letzten Reste anorganischer Substanz gelang nicht. In Krystallen erhielt ich sie nicht; die von Kobert¹⁾ zuweilen gefundenen einzelnen Krystallnadeln bestanden vermuthlich aus der noch zu besprechenden Säure vom Schmp. 167°. Mehrfache Versuche mit Schleicher- und Schüllschen Diffusionshülsen zeigten, dass die Quillajasäure schwach dialysirbar ist.

Die Giftigkeit wurde durch Einspritzen in die Blutbahn von Hunden und Katzen geprüft und ergab als minimale, tödliche Dosis 0.9 mg für 1 kg Körpergewicht (Kobert gab 1 mg an). Ebenso liess sich im Reagensglas die Blutkörperchen auflösende Wirkung noch bei einer Verdünnung 1:40000 in 10 Minuten, 1:100000 nach 10 Stunden darthun.

Wie alle Glykoside, lässt auch die Quillajasäure sich durch verdünnte Säuren spalten, und zwar in wasserunlösliches Sapogenin und Zucker. Zur Spaltung wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Die Quillajasäure wird in Wasser gelöst und soviel verdünnte Schwe-

¹⁾ Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 23, 242 [1887].

felsäure hinzugefügt, dass etwa das 20-fache Volumen 4-proc. Säure herauskommt. Nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen im gesättigten Kochsalzbad wird abfiltrirt, das Sapogenin 2 Mal mit Wasser gewaschen, sodann nochmals $3\frac{1}{2}$ Stunde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der Säurereaction. Das Trocknen des Sapogenins geschieht erst auf dem Wasserbad, weiterhin bei 100° im Exsiccator.

7.84 g trockne Quillajasäure geben 2.56 g Sapogenin (32.65 pCt.).

2.43 g » » » 0.77 g » (31.69 »).

Durchschnitt: 32.17 pCt.

Kobert fand: 33.30 »

Das auf diese Weise erhaltene Sapogenin ist schwach bräunlich gefärbt, löslich in Alkohol sowie Eisessig, ferner in Ammoniak, Alkali-hydroxyd und Alkalicarbonat; diese Eigenschaft charakterisirt es als Säure. Durch fractionirtes Umkrystallisiren aus Eisessig gewinnt man ein fast weisses Präparat, das zuweilen in mikroskopischen Kugeln erhalten wird.

Für die weiteren Untersuchungen über Sapogenin nahm ich das direct aus Sapogenin Sthamer bzw. Quillajaextract durch Spalten in erwähnter Weise und eventuelles Umkrystallisiren erhaltene Product, das, gemäss den Analysen, mit dem aus Quillajasäure identisch ist. Wiederholte Versuche zeigten, dass Zucker aus diesem Sapogenin durch langdauerndes Kochen nicht mehr freigemacht wird.

A. Sapogenin aus Saponin, mit Eisessig umkrystallisirt.

I. 0.2279 g Sbst.: 0.5462 g CO_2 , 0.1618 g H_2O . II. 0.1855 g Sbst.: 0.4477 g CO_2 , 0.1372 g H_2O . III. 0.2201 g Sbst.: 0.5294 g CO_2 , 0.1575 g H_2O .

Gef. I. C 65.36, H 7.89. II. C 65.82, H 8.22. III. C 65.60, H 7.95.

Durchschnitt: C 65.59, H 8.03, O 26.38.

Atomverhältniss: $\text{C}_{3.32}\text{H}_{4.87}\text{O}_1$.

B. Sapogenin aus Quillajasäure, nicht umkrystallisirt (0.46 pCt. Asche).

I. 0.1765 g Sbst.: 0.4228 g CO_2 , 0.1303 g H_2O . II. 0.1706 g Sbst.: 0.4038 g CO_2 , 0.1232 g H_2O .

Gef. I. C 65.33, H 8.20. II. C 65.27, H 8.02.

Durchschnitt: C 65.30, H 8.11, O 26.59.

Atomverhältniss: $\text{C}_{3.28}\text{H}_{4.89}\text{O}_1$.

C. Sapogenin aus Quillajasäure, nicht umkrystallisirt (0.39 pCt. Asche).

I. 0.1377 g Sbst.: 0.3369 g CO_2 , 0.1084 g H_2O . II. 0.1435 g Sbst.: 0.3494 g CO_2 , 0.1107 g H_2O . III. 0.1340 g Sbst.: 0.3276 g CO_2 , 0.1021 g H_2O . IV. 0.1442 g Sbst.: 0.3489 g CO_2 , 0.1090 g H_2O .

Gef. I. C 66.73, H 8.75. II. C 66.41, H 8.57.

III. » 66.68, » 8.47. IV. » 65.99, » 8.40.

Durchschnitt: C 66.45, H 8.55, O 25.00.

Atomverhältniss: $C_{3.55}H_{5.48}O_1$.

Durchschnitt der 9 Analysen: C 65.91, H 8.27, O 25.82.

Atomverhältniss: $C_{3.41}H_{5.14}O_1$.

D. Sapogenin aus Sapogeninkalium (aschefrei).

I. 0.1844 g Sbst.: 0.4264 g CO_2 , 0.1293 g H_2O . II. 0.1980 g Sbst.:
0.4598 g CO_2 , 0.1375 g H_2O . III. 0.1956 g Sbst.: 0.4548 g CO_2 , 0.1364 g H_2O .
IV. 0.2042 g Sbst.: 0.4765 g CO_2 , 0.1434 g H_2O .

Gef. I. C 63.07, H 7.79. II. C 63.33, H 7.72.

III. » 63.41, » 7.75. IV. » 63.64, » 7.80.

Durchschnitt: C 63.36, H 7.77, O 28.87.

Atomverhältniss: $C_{2.93}H_{4.32}O_1$.

Eine Molekulargewichtsbestimmung liegt nicht vor. Nach den Untersuchungen von W. v. Schulz¹⁾ ist die Molekulargrösse von Saporubrin-Sapogenin etwa 300, auch andere Sapogenine lieferten ähnliche Zahlen.

Ber. $C_{14}H_{21}O_4$ (Mol.-Gr. 253) C 66.40, H 8.30, O 25.30

$C_{14}H_{29}O_4$ (» 260) » 64.62, » 10.77, » 24.61^{*)}

*) Kobert's Formel.

Gef. Analysen A, B C 65.45, H 8.07, O 26.48

A, B, C » 65.91, » 8.27, » 25.82

C » 66.45, » 8.55, » 25.00.

Ber. $C_{12}H_{18}O_4$ (Mol.-Gr. 226) } C 63.72, H 7.96, O 28.32.
oder $C_{18}H_{27}O_6$ (» 339)²⁾ }

Gef. Analysen D » 63.36, » 7.77, » 28.87.

Für eine dieser Formeln sich zu entscheiden, ist noch nicht möglich. Die Hoffnung, durch Derivate dieselbe festzulegen, erfüllte sich bislang nicht. Durch Behandeln mit Salpetersäure wurde, neben Nitrokörpern, Oxalsäure erhalten, und das gut krystallisirende Sapogeninkalium enthielt Carbonat. Andererseits ist aber anzunehmen, dass aus der Kaliumverbindung erhaltenes Sapogenin frei ist von etwaigen durch Kochen mit Säure bei der Spaltung gebildeten Zersetzungsproducten, und so scheint mir die letzte Formel die wahrscheinlichere. Die von Kobert gefundenen Werthe liegen zwischen den beiden von mir erhaltenen Zahlen.

Zur Darstellung des Sapogeninkaliums bediente ich mich des bereits von Rochleder³⁾ für Caincetinkalium eingeschlagenen Verfahrens. 19 g aus

¹⁾ Dorpater Arbeiten 14, 93.

²⁾ Ebenda, Formel des Saporubrinsapogenins.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 85, 284 [1862].

Eisessig umkrystallisirtes Sapogenin von eben bräunlicher Farbe werden in 60 ccm concentrirter Kalilauge gelöst. Anf Zusatz von Alkohol scheiden sich dichte Massen schwach bräunlich gefärbter, mikroskopischer Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Alkohol gewaschen. Sodann wird in wenig Wasser gelöst und in viel Alkohol gegossen. Die ersten 12.35 g sind schwach bräunlich gefärbt, das Filtrat davon, mit sehr viel Alkohol versetzt, lässt noch 7.2 g der Verbindung ausfallen, die eben einen Stich in's Bräunliche hat. Diese letzte Fällung wurde analysirt, doch zeigten die hohen, für Kalium gefundenen Werthe, dass Carbonat beigemischt sein musste. Auch der Versuch, alkoholische Sapogeninlösung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd zu versetzen und die Kohlensäure möglichst auszuschliessen, führte zu keinem besseren Ergebniss. Im Bunsen-Apparat zur Kohlensäurebestimmung verlor auch dieses Präparat Kohlensäure, doch waren die durch 2 Analysen gefundenen Werthe nicht so unter einander übereinstimmend, dass danach die Kaliumzahlen bezw. die durch Verbrennen nach Messinger erhaltenen Zahlen für Kohlenstoff hätten corrigirt werden können. Beim Versetzen mit Salzsäure fällt das Sapogenin aus der Kaliumverbindung wieder aus; ich analysirte dasselbe nach Wegwaschen der Säure und Umkrystallisiren aus 40-proc. Alkohol.

Eine Saponinoxydation durch concentrirte Salpetersäure führte von Schulz¹⁾ aus, und zwar verwendete er Parillin und Sarsasapouin. Er erhielt Benzoësäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Da er Letztere nicht in Krystallen isolirte und auch die Cyankaliumreaction negativ ausfiel, so möchte ich deren Vorhandensein bezweifeln, denn die Gelbfärbung und den bitteren Geschmack fand ich auch bei meinen Nitriungsproducten.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Sapogenin.

10 g Sapogenin werden mit 500 ccm 1.3-proc. Salpetersäure gekocht, bis die bräunliche Farbe in hellgelb übergegangen ist. Es wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Ob im Filtrat noch ein anderes Oxydationsproduct sich findet, wurde nicht geprüft.

Durch Auflösen in wenig Alkohol und Wasserzusatz bis zu beginnender Ausscheidung wird eine aus mikroskopischen Kügelchen bestehende gelbe Masse erhalten, die intensiv bitter schmeckt. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Aether und Aceton, unlöslich in Petroläther und Benzol. Krystalle wurden nicht erhalten, auch der Schmelzpunkt ist kein scharfer. Bei 197° tritt allmähliches Sintern ein.

Analysen mit bei 115° bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz, dabei schwache Bräunung.

¹⁾ Dorpater Arbeiten 14, 44.

I. 0.1162 g Sbst.: 0.2648 g CO₂, 0.0716 g H₂O. II 0.1695 g Sbst.: 0.3874 g CO₂, 0.1039 g H₂O. III. 0.1169 g Sbst.: 7 ccm N (16.5°, 755 mm).
IV. 0.0953 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 755 mm).

Gef. I. C 62.15, H 6.85. III. N 6.92.

II. » 62.33, » 6.81. IV. » 6.95.

Durchschnitt: C 62.24, H 6.83, N 6.93, O 24.00.

Atomverhältniss: C_{10.38}H_{13.66}N₁O₃.

Ber.	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃ (Mol.-Gr. 195)	C 61.54, H 6.67, N 7.18, O 24.61
	C ₁₁ H ₁₄ NO ₃ (» 208)	» 63.46, » 6.73, » 6.73, » 23.08
	C ₂₁ H ₂₇ N ₂ O ₆ (» 403)	» 62.53, » 6.70, » 6.95, » 23.82.
Gef.		» 62.24, » 6.83, » 6.93, » 24.00.

Bei der hervorragenden Krystallisationsfähigkeit der Nitroverbindungen ist kaum anzunehmen, dass ein den ersten Formeln entsprechender Körper amorph ist. Sicher wird das Molekül grösser sein und rückschliessend muss auch für Sapogenin und Saponin das Gleiche angenommen werden.

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Sapogenin.

20 g Sapogenin werden mit 200 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen, wobei Erwärmen und Aufschäumen eintritt. Nach 2-stündigem Kochen auf Asbest wird in viel Wasser gegossen, abfiltrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. So ergeben sich 16 g einer schön gelben Substanz, die intensiv bitter schmeckt und starkes Färbvermögen besitzt. Bezüglich Löslichkeit und dergleichen stimmt sie überein mit dem durch verdünnte Salpetersäure erhaltenen Körper. Auch hier werden keine Krystalle erhalten, nur mikroskopische Kügelchen. Identisch sind die Producte nicht, wie die Analysen beweisen.

Der Versuch einer Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung im Kupferoxydrohr gelang nicht, da auch bei vorsichtigstem Anwärmen stets Explosion eintrat, selbst die ersten Stickstoffbestimmungen (also in einer Kohlensäure-Atmosphäre) verunglückten aus gleichem Grunde.

N-Bestimmung mit der aus heissem, 80-proc. Alkohol beim Abkühlen ausfallenden Substanz.

I. 0.2000 g Sbst.: 23.25 ccm N (17°, 755 mm). II. 0.1767 g Sbst.: 20.5 ccm N (18°, 758 mm).

Gef. I. N 13.4. II. N 13.36.

Durchschnitt: N 13.38.

Aus dem Filtrat vom Nitrokörper krystallisiren beim Eindampfen auf dem Wasserbad 3 g Oxalsäure aus. Identificirt durch Krystallform, Sublimirbarkeit, Schmelzpunkt, Elementaranalyse, sowie Verhalten gegen Calciumchlorid.

Secundär aus dem Nitrokörper ist die Oxalsäure nicht entstanden, wie ein Versuch längeren Kochens mit Salpetersäure lehrte.

Mit einer glatten Nitrirung des Sapogenins haben wir es nicht zu thun. Offenbar tritt Spaltung ein, wobei ein Theil nitriert, ein anderer zu Oxalsäure und endlich der Rest bis zu Kohlensäure oxydirt wird.

Die Versuche über Reduction der Nitrokörper, Oxydation des Sapogenins, Kalischmelze und dergl., sind noch nicht abgeschlossen.

Ausser dem Sapogenin wird beim Spalten der Quillajasäure Zucker erhalten. Während ältere Autoren Traubenzucker annehmen, spricht sich Kobert dahin aus, dass es Dextrose auf keinen Fall sein könne, und dies vermag ich zu bestätigen.

Die Filtrate vom Sapogenin werden mit Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit, die vom Baryumsulfat getrennte Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure im Vacuum eingedampft. Der bräunliche Syrup konnte durch längeres Stehen im Exsiccator oder durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol nicht zum Erstarren gebracht werden.

Beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat werden zwei Krystallformen beobachtet, einerseits in Drusen angeordnete Nadeln, die an Glucosazon erinnern, andererseits die breiten Galactosazonblättchen.

Durch Oxydation des Zuckersyrups mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) unter Eindampfen auf $\frac{1}{3}$ des Volumens entsteht Schleimsäure, wie Krystallform und Schmelzpunkt (214°) zeigten. Ausserdem wurde Oxalsäure erhalten; den Zuckersäurenachweis halte ich nicht für sicher erbracht, die Ausbeute an saurem zuckersaurem Kalium war äusserst gering.

Galactose ist demnach vorhanden. Um wenigstens ungefähr die Menge derselben zu bestimmen, bediente ich mich des Verfahrens von Tollens sowie Creydt¹⁾, nämlich Oxydation zu Schleimsäure unter Einhaltung der betreffenden Vorschrift, Zufügen einer bestimmten Menge trockner, reiner Schleimsäure nach dem Erkalten, Verdünnen mit Wasser. Nach 3-tägigem Stehen, unter öfterem Umschütteln, wird auf trockenem, gewogenem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet. 77.4 Theile Schleimsäure entsprechen 100 Theilen Galactose.

Aus 100 Theilen Quillajasäure wurden 29.25 Theile Galactose erhalten.

Direct wird das Zuckergemisch nicht vergohren, wohl aber die Galactose, sofern etwas Traubenzucker hinzugesetzt wird. Es hinterbleibt ein nicht vergährbarer rechtsdrehender Zucker, aus dem

¹⁾ Nach v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten [1895].

bis jetzt das Methylphenylhydrazon vom Schmp. 176–177⁰¹⁾ dargestellt wurde. Weisse, mikroskopische Nadelchen, erhalten durch Zusammenbringen von 2 Theilen Zuckersyrup mit 1 Theil Wasser und 2 Theilen *asymm.* Methylphenylhydrazin bei Zimmertemperatur. Nach 3-tägigem Stehen wusch ich die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether, löste in wenig heissem Alkohol und fällte durch Aether. Zur Reindarstellung des Zuckers mit Hilfe eines Hydrazons fehlte es vorläufig an Material.

Eine Titration der Zucker mit Fehling's Lösung unterblieb, da Schlüsse auf ihre Menge ohne Kenntniss des zweiten Zuckers sich vorläufig doch nicht ziehen lassen.

Es würde also die Spaltung von 100 Theilen Quillajasäure ergeben haben:

1. Sapogenin: 32.17 Theile.
2. Galactose: 29.25 »
3. Durch Hefe nicht vergährbarer rechtsdrehender Zucker.

Ueber einige in der Quillajarinde neben Quillajasäure und Sapo-
toxin, dem durch Bleiessig aus dem Filtrat vom quillajasäuren Blei
zuerst von Pachorukow ²⁾ dargestellten Saponin, möchte ich hier
noch kurz berichten.

G. Mellièrè ³⁾ weist darauf hin, dass man bisher den darin ent-
haltenen Zucker als identisch mit dem von A. Meyer aus verschie-
denen Caryophyllen isolirten Lactosin hielt ⁴⁾. Er stellt fest, dass
das betreffende Kohlehydrat Saccharose ist.

Durch Kochen einer Saponinlösung mit Natriumacetat und salz-
saurem Phenylhydrazin erhielt ich einen dicken Brei gelber Kry-
stallnadeln von der Form des Glucosazons (Schmp. 202⁰) nach dem
Umkrystallisiren. Das Filtrat vom Osazon wird alkalisch mit Aether
ausgeschüttelt, auf 4-proc. Schwefelsäure gebracht, verkocht, Sapogenin
abfiltrirt, durch Baryumcarbonat die Säure beseitigt. Nach dem An-
säuern mit Essigsäure werden durch Kochen mit Natriumacetat und
salzsaurem Phenylhydrazin die bei der Quillajasäure erwähnten Glu-
cosazon- und Galactosazon Formen gefunden. Ausserdem wurden durch
Erwärmen mit *asymm.* Methylphenylhydrazin und Essigsäure bei
Gegenwart von Alkohol die gelbrothen Nadelchen der *d*-Fructose ⁵⁾
erhalten.

¹⁾ C. Neuberg giebt an für Glucosemethylphenylhydrazon Schmp. 130⁰.
Diese Berichte 35, 965 [1902]. Galactosemethylphenylhydrazon Schmp. 192⁰,
weisse Blättchen. Von mir nach gleichem Verfahren dargestellt, nicht ana-
lysirt.

²⁾ Dorpater Arbeiten, Band 1.

³⁾ Bull. soc. chim. 1901, 141; durch Apothekerzeitung 1901, 495.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 685 [1884]. ⁵⁾ Diese Berichte 35, 960 [1902].

Diese Ergebnisse stehen mit dem Vorhandensein von Saccharose im Einklang.

Säure vom Schmelzpunkt 167°.

In sehr geringer Menge findet sich im Quillajaextract eine freie Säure, die ich einerseits erhielt durch directes Ausäthern von trockenem Saponin, andererseits nach dem Zerspalten des Saponins und Entfernen des Sapogenins in den ersten Aetherausschüttelungen. Beim ersten Verfahren sind dieselben in braunes Oel eingebettet, von dem sie auf dem Thonteller befreit werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden farblose Krystallnadeln von 2–3 mm Länge erhalten. Schwer löslich in kaltem Wasser, Reaction sauer, stickstofffrei. Millon's Reagens wird durch die Säure schön blauroth gefärbt, mit Eisenchlorid reagirt sie nicht. Schmp. 167°, im Vacuum unzersetzt destillirbar. Die Ausbeute war so gering, dass ich eine Elementaranalyse nicht ausführen konnte.

Säure vom Schmelzpunkt 207–208°.

Durch Zersetzen der Bleiacetatfällung erhält man neben Quillajasäure eine Millon's Reagens rothfärbende Substanz, die beim mehrmaligen Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether in Lösung bleibt, während Quillajasäure ausfällt. Andererseits erhielt ich den Körper aus dem wasserlöslichen Antheil der Rohsaponinspaltung durch wochenlanges Ausziehen mit Aether im Schwartz'schen Extractions-Apparat. Dabei wurde eine aromatisch riechende, dicke, ölige Flüssigkeit erhalten, die weder durch Kältemischung, noch im Exsiccator sich zum Erstarren bringen liess. Erst monatelanges Stehen verwandelte sie in einen Brei von Krystallen, die auf Thon getrocknet und aus Essigester umkrystallisirt wurden. Mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 207–208°, sehr leicht löslich in Wasser sowie Alkohol. Reaction sauer, vertreibt Kohlensäure aus Carbonaten nicht, ist stickstofffrei. Durch Bleiacetat wird sie nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig. Ersteres ist auffallend, weil sie aus der Bleiacetatfällung dargestellt wurde, doch könnte es wohl durch mechanisches Niederreißen sich erklären lassen. Durch Kupfersulfat, sowie Barytwasser entsteht keine Fällung, mit Millon's Reagens intensive Rothfärbung, mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Flüssigkeit gelb. Lösung rother Blutkörperchen tritt nicht ein. Eine Ausbeutebestimmung liegt nicht vor, doch ist die Menge im Gegensatz zur vorigen Säure wesentlich grösser, nämlich wenigstens 10 g aus 400 g Saponin Sthamer.

Analysen mit bei 100° im Vacuumexsiccator getrockneter Substanz.

I. 0.2067 g Sbst.: 0.4194 g CO₂, 0.1062 g H₂O. II. 0.2670 g Sbst.: 0.5392 g CO₂, 0.1350 g H₂O. III. 0.1976 g Sbst.: 0.4013 g CO₂, 0.1976 g H₂O
Gef. I. C 55.34, H 5.71. II. C 55.08, H 5.62. III. C 55.39, H 5.74.

Durchschnitt: C 55.27, H 5.69, O 39.04.

Atomverhältniss: C_{1.89}H_{2.33}O₁.

Millon's Reagensfärbende Flüssigkeit vom Siedepunkt
134—135° (13 mm).

Die vorstehende, durch Ausäthern der Saponinspaltung im Schwartz'schen Apparat erhaltene ölige Flüssigkeit wurde, da sie anscheinend nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, im Vacuum destillirt. Die grösste Menge ging bei 13 mm Druck zwischen 134° und 135° über als schwach gelblich gefärbtes Oel. Im Kolben blieb stets sehr viel Kohle zurück, auch wenn die in den Aether übergegangene Schwefelsäure durch Soda abgestumpft worden war; es ist demnach eine theilweise Zersetzung eingetreten. Das Oel reagirt sauer und giebt mit Millon's Reagens intensive Rothfärbung, mit Eisenchlorid nichts. Fehling's Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte sofort reducirt. Gegen die Vermuthung, dass eine Aldehydgruppe vorhanden wäre, spricht die völlige Passivität gegen Natriumbisulfit sowie Phenylhydrazin. Auch Benzoylchlorid reagirte bei Gegenwart von Alkali nicht. Die Oxydationsversuche sind noch nicht beendet.

I. 0.2105 g Sbst.: 0.4592 g CO₂, 0.1674 g H₂O. II. 0.1903 g Sbst.: 0.4217 g CO₂, 0.1464 g H₂O. III. 0.1958 g Sbst.: 0.4295 g CO₂, 0.1481 g H₂O.

Gef.: I. C 59.49, H 8.84. II. C 60.44, H 8.55. III. C 59.82, H 8.40.

Durchschnitt: C 59.92, H 8.60, O 31.48.

Atomverhältniss: C_{2.53}H_{4.37}O₁.

Wenn ich diese lückenhaften Resultate veröffentliche, so bitte ich dies damit entschuldigen zu wollen, dass ich die Untersuchung plötzlich abbrechen musste. Meine bisherigen Ergebnisse wollte ich mir sichern. Das Gebiet möchte ich mir noch für einige Zeit vorbehalten, da die Arbeit fortgesetzt wird.

Vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Kobert ausgeführt; ich danke ihm für seine Unterstützung durch Rath und That.