zieht, sowie die Verwendung von Aether als Extraktionsmitel von Fett. Die Spaltung des Strophanthins in Strophanthidin ist innerhalb des angegebenen Zeitraums nicht beendet und wird der dadurch bedingte Fehler durch Annahme einer größeren Verhältniszahl nicht ausgeglichen.

3. Fromme 1905: Die Verhältniszahl ist etwas zu niedrig gegriffen. Die Verwendung von Schwefelwasserstoff ist störend.

Die Methode von G. Fromme 1910 hat also viele Vorzüge vor den anderen und stellt außerdem keine zu hohen Ansprüche an den Untersuchenden. Zugegeben werden muß allerdings, daß sie zeitraubend ist, dafür gibt sie andererseits aber auch zuverlässige Resultate, welche mit den physiologischen Untersuchungen gut übereinstimmen. Wilhelm Kroseberg.

Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glykoside und Oxydasen aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst. und Hedera helix L.

Autoreferat[1]), nebst einigen Bemerkungen.

Von A. W. van der Haar.

(Eingegangen den 12. XII. 1913.)

Im Anschluß an meine Mitteilung, „Saponinartige Glykoside aus den Blättern von *Polyscias nodosa* und *Hedera helix*," in diesem Archiv 250, 424 und 560 (1912), wurde mir von der Redaktion dieser Zeitschrift freundlichst die Möglichkeit gegeben, die Untersuchungsresultate der Dissertation in knapper Form hier wiederzugeben. Der kurzen Form wegen bitte ich aber den Leser, der näher auf diese Untersuchung eingehen will, das Original einzusehen, wo alle Einzelheiten ausführlicher angegeben sind.

Die Einleitung enthält kurz die botanischen Merkmale der Araliaceae und eine kurze Beschreibung des Geschlechts Polyscias.

---

[1]) Aus der gleichnamigen Dissertation der Universität Bern. 24. Februar 1913.

I. Die Untersuchung der Blätter von Polyscias nodosa.

In der Literaturübersicht werden die Untersuchungen Plugge's, Boorsma's, Wefers Bettink-Heyl's und Flieringa's[1]), von einigen Araliaceae besprochen. Aus den Untersuchungen Plugge's und Boorsma's ging die Anwesenheit von Saponinen hervor in *Aralia Holferiana*, *Aralia montana*, *Heptapleurum*-Arten, *Paratropia*-Arten, *Trevesia sundaica*, einer Panaxspezies, und *Polyscias nodosa*, in dessen Blättern, Wurzeln und Rinden Boorsma[2]) ein Saponin fand, von welchem er einige Reaktionen und pharmakologische Versuche beschreibt. Wefers Bettink und Heyl[3]) untersuchten Blätter, welche unter dem Namen „*Daon djliroe*" in der Residenz Madioen vorkommen. Greshoff[4]) meint, daß „*Daon djliroe*" von derselben Pflanze abstamme, als „*Kilangit*", also beide von *Polyscias nodosa* Forst. Aus meiner Untersuchung geht wohl klar hervor, daß die Blätter, von Wefers-Bettink und Heyl untersucht, nicht von *Polyscias nodosa* abstammen. Die von mir untersuchten Blätter waren gepflückt in's Lands Plantentuin te Buitenzorg, wofür ich Dr. W. G. Boorsma herzlich danke; sie gaben mir dieselben Resultate wie die vorläufigen Versuche von Boorsma, sie wichen dagegen von denen Wefers Bettink-Heyl's ab.

Eigene Untersuchungen.

A. Chemischer Teil.

Das Material, welches zu meiner Verfügung stand, war eine große Quantität Blätter (schon in Indien getrocknet und etwas zerkleinert) älterer Bäume, und eine kleine Quantität Blätter jüngerer Bäume.

Vorläufige Untersuchung. 200 g Blattpulver wurden mit Petroläther, dann mit Aether, dann mit 95%igem Alkohol, dann mit 50%igem Alkohol und schließlich mit Wasser ausgezogen. Der Petrolätherrückstand enthielt: Pflanzenwachs (es war ein Myricylester einer Säure) und

[1]) De saponine uit de Bladeren van Trevesia sundaica. Dissertation. Utrecht 1910.

[2]) Mededeelingen uit's Lands Plantentuin 1899, S. 5 und 121 und vom Jahre 1902.

[3]) Pharmaceutisch Weekblad, 18. Juli 1903.

[4]) Indische Vergiftrapporten.

Chlorophyll. Der Aetherrückstand enthielt Chlorophyll und etwas Gerbstoffe. Der Rückstand von der Extraktion mit 95%igem Alkohol enthielt wenig Saponin, Spuren von Gerbstoffen, viel Chlorophyll; keine Alkaloide.

Der Rückstand von der Extraktion mit 50%igem Alkohol enthielt viel Saponin, reduzierende Kohlehydrate, wenig Gerbstoffe und Säuren, dagegen keine Alkaloide. Der wässerige Auszug enthielt Peroxydasen und andere Enzyme.

Das unreine Saponin wurde von neutralem Bleiacetat vollständig niedergeschlagen. Also war wahrscheinlich nur eine Saponingruppe vorhanden.

Somit wurde vorläufig festgestellt die Anwesenheit:

1. von nur einer Saponingruppe,
2. von einem oder von mehreren Kohlehydraten,
3. von einer Peroxydase und anderen Enzymen,
4. von Pektin (siehe Mikroskopisch-botanischer Teil).

1. Polyscias-Saponine.

Zuerst wurde die Methode ermittelt, welche zu einem Maximumertrag an reinem Saponin führt, das nicht wesentlich von seiner physiologischen Wirkung eingebüßt hat.

Verglichen wurden:

1. Magnesiamethode von Greene.
2. Bleimethode von Kobert.
3. Methylalkoholmethode von W. G. Boorsma.
4. Abgeänderte Methylalkoholmethode.

Magnesiamethode. Die Magnesiamethode hat mehrere Nachteile, und erhält man weniger reines Saponin, wie bei der Methylalkoholmethode.

Bleimethode von Kobert. Aus den Versuchen ging hervor, daß das unreine Saponin völlig von neutralem Bleiacetat niedergeschlagen wurde, wie Boorsma (l. c.) fand; ich fand jedoch, daß das reine Saponin hierdurch nicht gefällt wird, auch nicht von basischem Bleiacetat, sondern nur von basischem Bleiacetat + Ammoniak, dann aber vollständig. Daß das unreine Saponin von neutralem Bleiacetat niedergeschlagen wird, findet eine Erklärung darin, daß die begleitenden Substanzen niedergeschlagen werden und das Saponin mit niederreißen. Wird der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, so geht das Saponin in Lösung und kann auf diese Weise völlig dem Niederschlag entzogen werden, was aus chemischen und pharmakologischen Versuchen an Fischen hervorging.

Eine derartige Erscheinung hat Boorsma[1]) wahrgenommen beim Saponin aus den Blättern von *Coscinium Blumeanum* Miers, wobei das Saponin aus dem wässerigen Infusum der Blätter durch neutrales Bleiacetat gefällt wird, während das reine Saponin nur durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen werden kann. Wenn also Boorsma (l. c.) behauptet, daß Polyscias-Saponin aus dem wässerigen Infusum durch neutrales Bleiacetat niedergeschlagen werde, so hat er vollkommen recht; reines Saponin besitzt diese Eigenschaft jedoch nicht. Daß Wefers Bettink und Heyl (l. c.) kein Saponin im Niederschlag des neutralen Bleiacetats fanden, kann, falls die genannten Autoren es überhaupt mit Polyscias-Blättern zu tun gehabt haben, darin seinen Grund haben, daß der Niederschlag mit neutralem Bleiacetat zu lange ausgewaschen wurde.

Obschon die Bleimethode in vielen Fällen gute Dienste leistet, muß ich doch für die Isolierung von Polyscias-Saponin von ihrem Gebrauche abraten, da ich festgestellt habe, daß das Saponin beim Durchleiten von H_2S viel von seiner physiologischen Wirkung einbüßt, ja diese sogar ganz verlieren kann (siehe: Pharmakologischer Teil).

Abgeänderte Methylalkoholmethode. Diese gibt beim Ausziehen mit 50%igem Alkohol, und nachherigem Ausziehen des alkoholischen Extraktes mit Methylalkohol weniger gute Ausbeute als die Methylalkoholmethode.

Gewinnung des Polyscias-Saponins nach der Methylalkoholmethode.

Einige Kilo pulverisierter trockener Blätter wurden völlig mit 95%igem Methylalkohol erschöpft. Die Lösung wurde konzentriert, das Saponin mittels Aether gefällt und mit Aether ausgewaschen. Dann wurde das Saponin in wässeriger Lösung so lange dialysiert, bis die Lösung Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzierte und die Lösung ein Saponin mit praktisch unwägbarer Asche enthielt. Der Verlust an Saponin war hierbei sehr gering. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Methylalkohol gelöst, eine braune Verunreinigung abfiltriert, und das Saponin mittels Aethers als eine bräunlichgelbe Masse gefällt. Schließlich wurde noch mittels MgO gereinigt und die trockene MgO-Masse mit Methylalkohol ausgekocht. Da die Lösung noch schwach gelb gefärbt war,

---

[1]) Boorsma. Nadere resultaten van het onderzoek naar de plantenstoffen van Ned.-Indie 1902, S. 45.

wurde durch Zusatz von Aether eine kleine Fraktion niedergeschlagen, und aus dem farblosen Filtrate dann das Saponin durch weiteren Zusatz von Aether als eine vollkommen weiße Substanz erhalten. Auch das getrocknete Saponin war völlig weiß, hinterließ nach der Verbrennung nur unwägbare Spuren Asche und war physiologisch gut wirksam.

Vorteile der Methylalkoholmethode im Vergleich zu anderen:

1. Das Saponin wird durch Methylalkohol weniger roh abgeschieden, als durch andere Lösungsmittel.

2. Das Saponin wird sehr geringer Temperaturerhöhung ausgesetzt.

3. Spaltende Enzyme werden sofort ausgeschlossen.

4. Es werden nur organische, neutrale Flüssigkeiten benutzt, und anorganische Stoffe, außer Magnesiumoxyd, vermieden.

Zusammensetzung des Polyscias-Saponins.

Die Kriterien, auf Grund derer manche Untersucher auf chemische Reinheit von Saponinen schließen, sind die Farblosigkeit und das Freisein von Asche. Ob man es mit einem oder mit mehreren Saponinen zu tun hat, wird durch das Verhalten gegen Bleiacetat oder basischem Bleiacetat ermittelt. Schlägt neutrales Bleiacetat das Saponin ganz nieder, so nimmt man an, daß nur ein Saponin vorliegt. Daß diese Annahmen meistens unrichtig und nur spekulativ sind, braucht nicht weiter auseinandergesetzt zu werden.

Klar ist es wohl, daß z. B. neutrales Bleiacetat eine bestimmte Gruppe von Saponinen niederschlägt; wenn hierzu aber homologe Saponine gehören, so fallen dieselben alle nieder.

Da das Saponin nur durch basisches Bleiacetat + Ammoniak gefällt wurde, schloß ich auf eine Saponingruppe. Um mich jedoch von der An- oder Abwesenheit von mehreren Saponinen zu überzeugen, wurden 15 g Saponin, auf im Original ausführlich beschriebene Weise mittels Aether in vier Fraktionen zerlegt.

Fraktion I wog 4,4 g
„ II „ 4,3 g
„ III „ 1,7 g
„ IV „ 4,4 g

Da die Fraktion I nicht völlig weiß war, so wurde sie in zwei Fraktionen zerlegt:

Fraktion Ia wog 1,35 g (wenig gefärbt);
„ Ib „ 2,25 g (völlig weiß).

Das mittels Aether aus methylalkoholischer Lösung erhaltene Saponin ist fast wasserfrei. An der Luft nehmen die Saponine

schnell einen bestimmten Wassergehalt auf, ohne jedoch aus dem äußerlich trockenen Zustand zu geraten.

Oft wird das Saponin für die Elementaranalyse bei 105° C. getrocknet und dann eine bestimmte Quantität davon abgewogen. Hierbei läuft man jedoch Gefahr einen Fehler zu machen. Die Quantität Wasser, die ein Saponin aufzunehmen vermag, ohne den lufttrockenen Zustand zu verlieren, ist u. a. abhängig von der Luftfeuchtigkeit, ferner nimmt das völlig trockene Saponin während der Abwägung oder beim Ueberführen in das Verbrennungsrohr mehr oder weniger schnell Wasser auf.

Um diesen Fehler zu vermeiden, erwärmte ich das Saponin erst bis zu $\pm$ 70° C., um hierdurch möglicherweise anwesende Aetherspuren zu entfernen und setzte es dann, vor Staub geschützt, in einer dünnen Schicht während einigen Tagen der Luft aus. Dann wurde der Stoff für die Elementaranalyse abgewogen und zu gleicher Zeit bei 110° C. eine Wasserbestimmung ausgeführt. Das gefundene Wasser wurde bei der Elementaranalyse in Rechnung gebracht und die Zusammensetzung auf trockene Substanz berechnet.

Die Elementaranalysen wurden im offenen Rohr mit CuO und Luft ausgeführt. Die Molekulargewichts-Bestimmungen geschahen nach der Beckmann'schen kryoskopischen Methode mit Eisessig. Die Bestimmung der optischen Drehung gelangte mit dem Soleil'schen Polarimeter im 1 dcm-Rohr in 1%iger methylalkoholischer Lösung bei 12° C. zur Ausführung.

Zusammenstellung der Resultate der Fraktionen Ia, Ib und IV.

	Zusammensetzung				Molekulargewicht		Optische Drehung in 1%iger methylalkoholischer Lösung
				Mittel:			
Ia	C	56,79%	57,07%	56,93%	—		—
	H	8,31%	8,20%	8,25%			
Ib	C	59,45%	59,32%	59,39%	492	515	— 1,85°
	H	8,36%	8,45%	8,41%	538		
IV	C	57,60%	57,27%	57,43%	446	468	— 1,6°
	H	7,84%	7,63%	7,74%	489		

Da Fraktion Ia als eine unreine Fraktion von Ib zu betrachten ist, so wurde sie unbeachtet gelassen.

Fraktion Ib stimmt mit der Formel $C_{25}H_{42}O_{10}$, welche verlangt: 59,76% C und 8,366% H, überein.

Fraktion IV stimmt mit der Formel $C_{22}H_{36}O_{10}$, welche verlangt: 57,39% C und 7,82% H, überein.

Die Zwischenfraktionen II und III, von welchen der C-Gehalt zwischen denen von Ib und IV lag, habe ich nicht analysiert oder zu trennen versucht, weil dies, wenn überhaupt möglich, viel Material verlangen würde.

Die Polyscias-Saponine sind also sehr wahrscheinlich Homologe von $C_{22}H_{36}O_{10}$ — $C_{25}H_{42}O_{10}$. Sie gehören einer Gruppe an, deren Glieder nur von basischem Bleiacetat + Ammoniak niedergeschlagen werden.

$C_{22}H_{36}O_{10}$ will ich nennen: Polyscias-α-Saponin.
$C_{25}H_{42}O_{10}$ „ „ „ : Polyscias-Δ-Saponin.

Sie gehören also der Kobert'schen Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ an. Als weitere Kontrolle für die Anwesenheit beider Saponine $C_{22}H_{36}O_{10}$ und $C_{25}H_{42}O_{10}$ als äußerste Homologe, wurde das Saponingemisch im ganzen wie oben nach der MgO-Behandlung analysiert.

	Gefunden:		Mittel:
C	58,70%	58,30%	58,5%
H	8,22%	8,19%	8,2%

Nehmen wir das Mittel der theoretischen Werte von $C_{22}H_{36}O_{10}$ und $C_{25}H_{42}O_{10}$ an, sowie daß dieselben zu gleichen Teilen vorkommen, so finden wir: 58,58% C und 8,09% H.

Im Jahre 1909[1]) habe ich angegeben, daß das Polyscias-Saponin die Formel $C_{25}H_{42}O_{10}$ habe. Ich hatte dazu eine der Fraktionen genommen. Jetzt kann ich diese Angabe dahin erweitern, daß darin sicher $C_{22}H_{36}O_{10}$ neben $C_{25}H_{42}O_{10}$ vorkommt und wahrscheinlich auch die Zwischenglieder.

Da das Material nicht hinreichte, um eine völlige Trennung im großen vorzunehmen, ist die weitere Untersuchung aufzufassen als die des Gemisches der homologen Saponine.

Eigenschaften der Polyscias-Saponine.

Die Polyscias-Saponine sind weiße, völlig aschefreie Stoffe, welche ich in keiner Weise krystallinisch erhalten konnte. Beim Erhitzen auf 200° C. werden sie braun und verkohlen bei $\pm$ 225° C. ohne zu schmelzen. Sie zeigen die allgemeinen Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften der Saponine, wie Erregen von

[1]) A. W. van der Haar. l-Arabinose und d-Glykose als Spaltungsprodukte des Saponins aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst. Dieses Archiv 1909, S. 213 und Pharm. Weekblad 1908, S. 1184.

Niesen, Schäumen (Schäumungsgrenze 1 : 40 000 beim Schütteln von 10 ccm Flüssigkeit), Lösen von Blutkörperchen (siehe: Pharmakologischer Teil).

Verhalten der Polyscias-Saponine gegen Reagentien.

Eine Reaktion, welche alle Saponine gemein haben, auch das Polyscias-Saponin, ist die violette Farbe, welche beim Berühren mit starker Schwefelsäure, besonders vom Rande der Flüssigkeit aus, auftritt. Diese Reaktion ist jetzt von größerer Bedeutung geworden, indem aus meiner Untersuchung hervorging, daß diese typische Saponinreaktion, nicht nur dem Sapogenin eigen ist, sondern gebunden ist an ein Sesquiterpen, welches ich durch Destillation des α-Hederagenins mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (siehe dort bei Hedera) neben anderen Terpenen erhielt. Seither habe ich[1]) zeigen können, daß auch andere Saponine dieselben Verhältnisse zeigen, wie das α-Hederagenin und das nahe hiermit verwandte Polyscias-Sapogenin. Die bekannte allgemeine Schwefelsäurereaktion ist also eine Terpenkern-Reaktion der Saponine geworden.

Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Alkaloidreaktionen, Silbernitrat, Ferrichlorid, Lafon's Reagens, Millon's Reagens trat keine Reaktion ein. Mit Silbernitrat und Ammoniak, sowie mit Neßler's Reagens erfolgte beim Erwärmen Reduktion.

Eine 50%ige Polyscias-Saponinlösung in Wasser gibt mit gesättigtem Barytwasser zunächst keinerlei Trübung, erst nach einigen Tagen tritt eine geringe, nach mehreren Monaten eine starke Trübung ein.

Bei der Inversion durch verdünnte Mineralsäuren entsteht eine Trübung von Sapogenin und eine Fehling'sche Lösung reduzierende Flüssigkeit. Die Inversion verläuft in Phasen.

Reaktionsprodukt der Einwirkung starker Schwefelsäure auf Polyscias-Saponine.

Das Reaktionsgemisch von Saponin mit starker Schwefelsäure wurde, nach zwei Stunden Stehens, in Wasser gegossen. Es

---

[1]) A. W. van der Haar. Ueber die Struktur der natürlichen Saponine (die Sapogenine der Guajak-Saponine, des Saponins und Sapotoxins der levantinischen Saponaria, des Senegins und des Digitonins). Dieses Archiv Bd. 251, 217 (1913).

schied sich eine Substanz aus, welche, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 230-234° C. (unkorr.) schmolz. Diese krystallinische Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Kupferverbindung aus Polyscias-Saponinen.

Da Boorsma (l. c) darauf hingewiesen hat, daß ein bläulicher Niederschlag entsteht, wenn einer nicht zu sehr verdünnten Saponinlösung Natronlauge und Fehling'sche Lösung zugegeben wird, und daß diese Verbindung in Wasser löslich, in verdünnter Lauge und starkem Alkohol unlöslich ist, wurde von mir in dieser Weise aus 5 g Saponin 3,5 g der Verbindung erhalten.

Durch Lösung in 20 Teilen 50%iger Chloralhydratlösung und Ueberschichtung mit absolutem Alkohol konnten von mir schöne, blaue Krystalle erhalten werden, welche folgende Zusammensetzung hatten:

14,14% C; 3,65% H (organisch gebunden); 38,32% Cu; 17,5% H_2O (Krystallwasser); 26,39% O.

Einwirkung schmelzenden Kalis auf Polyscias-Saponine.

Aus der Schmelze konnten folgende Substanzen isoliert werden:

1. Eine unbekannt gebliebene krystallinische Substanz, welche, aus Aether umkrystallisiert, bei 150—152° C. schmolz, ziemlich heftig verbrannte und mit Fe_2Cl_6 eine schwach rote Färbung gab.

2. Essigsäure, als Natriumuranylacetat identifiziert.

3. Ameisensäure, als Ceriumformiat und durch Reduktion von $AgNO_3$ identifiziert.

4. Buttersäure als Kupferbutyrat isoliert.

Einwirkung starker Salpetersäure auf Polyscias-Saponine.

Aus dem Einwirkungsprodukt von 2 g Saponin mit 15 ccm HNO_3 von 1,5 spez. Gew. konnten isoliert werden:

1. Pikrinsäure, durch KCN-Reaktion und Wollfärbversuche identifiziert.

2. Benzoesäure, durch die Reaktion mit Fe_2Cl_6 gekennzeichnet.

(Schluß folgt.)

Kolloidale Eigenschaften der Polyscias-Saponine.

a) Verhalten gegen Ammoniumsulfat.

Aus den Versuchen ging hervor, daß die Polyscias-Saponine völlig von Ammoniumsulfat ausgesalzen werden, und zwar in der Wärme besser als in der Kälte; sie gehören also nach der Kobert-schen Auffassung zu den Saponinsäuren. Als Grenze der Aussalzbarkeit ist folgende gefunden:

2 ccm einer Lösung 1 = 500 mit 7 ccm gesättigter Ammoniumsulfatlösung gekocht, zeigt noch Opalescenz.

b) Verhalten der Polyscias-Saponine gegen Farbstoffe.

Farbstoffe wie Methylenblau, Methylviolett, Neutralrot, Diamantgrün werden aus der Saponinlösung in Wasser völlig von Ammoniumsulfat beim Absättigen der Lösung niedergeschlagen.

Acetylverbindungen der Polyscias-Saponine.

Das mittels Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhaltene Acetylprodukt schmilzt unscharf bei 155—160° C. im Roth'schen Apparat. Enthält 1,7% Wasser.

Die bei 105° C. getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse:

	I.	II.	III.	Mittel:
C	57,87%	58,43%	57,74%	58,01%
H	6,87%	7,07%	7,73%	7,09%

Die erhaltenen Zahlen lassen die Wahl zwischen einer Hexaacetyl- und einer Heptaacetylverbindung.

Bei der maßanalytischen Bestimmung der Acetylgruppen wurde aus 211 mg des Estergemisches 115,5 mg Essigsäure und aus 276 mg 150 mg Essigsäure erhalten. Wird das Mittel der Homologen $C_{25}H_{42}O_{10}$ und $C_{22}H_{36}O_{10}$ genommen, und nehmen wir eine Heptacetylverbindung mit dem Mol.-Gew. 775 an, so würde sich ergeben: $775 \times \frac{115{,}5}{211}$ mg Essigsäure und $\frac{775}{276} \times 150$, also: 424,2 und 421,2 mg Essigsäure.

Für eine Heptacetylverbindung berechnen sich 420 mg Essigsäure.

Es liegen hier also Heptacetylverbindungen vor. Die beiden Homologen α- und Δ-Polyscias-Saponin können also geschrieben werden:

$$C_{22}H_{29}O_3(OH)_7$$
$$C_{25}H_{35}O_3(OH)_7.$$

Spaltungsanalysen.

Im Jahre 1909 (l. c.) habe ich die Inversion der Polyscias-Saponine ausführlich studiert und kann ich daher auf diesen Artikel verweisen. Die Polyscias-Saponine spalten sich mit sehr verdünnten Säuren in nahezu gleiche Teile Sapogenin, Arabinose und d-Glykose, n. l. 35,15% Sapogenin, 37,6% d-Glykose und 33% Arabinose, also zusammen 105,75%. Die 5,75% über 100 erklären sich dadurch, daß die Hydrolyse unter Wasseraufnahme vor sich geht. Jedenfalls ist hier von flüchtigen Produkten, welche einige Forscher bei anderen Saponinen glauben annehmen zu müssen, keine Rede.

Seither habe ich gefunden, daß hierbei auch Spuren von Methylpentose auftreten, und zwar nach der Probe mit HCl und Aceton, einer Reaktion (Violettfärbung), welche eine spezifische für Methylpentosen ist, indem Pentosen und Hexosen diese Reaktion nicht geben. Auch in Gemischen von Methylpentose, Pentose und Hexose fiel die Reaktion positiv aus, wie ich fand. Die Reaktion mit HCl und Aceton, auf welche ich noch im Kapitel II (bei Hedera-Zucker) zu sprechen komme, ist nicht von mir; ich habe sie in der Literatur gefunden, kann leider jedoch nicht mehr angeben, wer die Reaktion angegeben hat und wo sie zu finden ist.

An der Hand einer vollständigen Literaturangabe gab ich 1908 (l. c.) und 1909 (l. c.) an, daß hier zum ersten Male Arabinose mit Gewißheit als Spaltling eines Saponins aufgefunden war.

Dieses ist von Halberkann[1]) in seiner Literaturübersicht bestritten worden und zwar mit der einfachen Bemerkung (Seite 5 des Sonderabdrucks): „van der Haar fand ein solches Saponin in den Blättern von *Polyscias nodosa* und bemerkt dazu irrtümlich, daß hier zum ersten Male als Spaltungsprodukt Arabinose nachgewiesen sei." — Es ist klar, daß Herr Halberkann meine Originalabhandlung nicht gelesen oder doch ganz mißdeutet hat. Als Literatur gibt Halberkann (32) am Ende seiner Abhandlung auf Seite 69 des Sonderabdruckes nur an: van der Haar, Pharm. Weekblad 1908, 40; Ref. d. Pharm. Ztg. 1908, 900. Das unvollständige Referat der Pharm. Ztg. hat Halberkann also übernommen, da das Pharm. Weekblad in holländischer Sprache erscheint. Derselbe Artikel befindet sich aber auch in diesem

[1]) Halberkann. Ueber Assamin, das neutrale Saponin der Assamteesamen, Biochemische Zeitschrift Bd. 19, Heft 3, 4 und 5 (1909).

Archiv 1909, S. 213, in welchem unzweideutig angegeben ist, daß Arabinose von früheren Forschern nur wahrscheinlich gemacht, jedoch keineswegs sichergestellt ist. Man identifizierte in diesen Fällen Arabinose nur als Osazon vom Schmelzpunkt 160°. Man vergesse aber nicht, daß niemals eine Substanz durch eine Eigenschaft identifiziert werden kann, besonders wenn man bedenkt, daß die stereoisomere Xylose ein Osazon von demselben Schmelzpunkte liefert. Dies kann Herr Halberkann nicht verneinen. Ich identifizierte im Jahre 1908 dagegen die Arabinose als Osazon, Methylphenylhydrazon und als p-Bromphenylhydrazon, nach E. Fischer das sicherste Merkmal für Arabinose. Weil man fast immer unvollständig oder falsch referiert, ist es unbedingt nötig, das Original zu lesen.

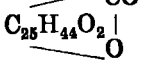
Daß Herr Halberkann auch unvollständig referiert, geht daraus hervor, daß er auf Seite 6 des Sonderabdruckes schreibt: „Glykose haben nachgewiesen F. Plzák im Cyclamin, Sänger und J. Brandl in den Kornrade-Saponinen und L. Rosenthaler im Saponin von *Verbascum sinuatum*." — Wenn Halberkann meine Arbeit richtig gelesen hätte, so würde er gefunden haben, daß ich im Polyscias-Saponin die Glykose identifizierte als: Osazon und als zuckersaures Silber.

Ein weiterer Beweis für die unvollständige Referierung ergibt sich daraus, daß Halberkann auf Seite 29 des genannten Sonderabdruckes schreibt: „P. Hoffmann fand in der Quillaiasäure 29,25% Galactose; L. Rosenthaler im Gypsophila-Saponin 30,81%, 35,81% und 37,4% Arabinose; O. May im Sapindus Rarak D. C. Saponin 26,23% und 26,31% Arabinose." — Und doch mußte es Halberkann bekannt sein, daß ich im Polyscias-Saponin 33% wirkliche Arabinose und 37,6% d-Glykose gefunden hatte.

Die Polyscias-Sapogenine.

Es gelang mir aus dem Sapogeningemisch ein schön krystallinisches Sapogenin durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zu isolieren.

Bezüglich der Elementaranalysen, $[\alpha]_D$, der Molekulargewichts-Bestimmung und der Eigenschaften verweise ich auf dieses Archiv 250, 425 (1912), wo auch die Formel:



angegeben wurde.

Quantitative Bestimmung der Saponine. Es stellte sich heraus, daß Christophson's Methode[1]) zu hohe Werte gibt, weil das Saponin nur durch die Verunreinigungen durch Bleiacetat gefällt wird. Als die beste Methode fand ich die Titration der Zucker nach Lehmann-Schoorl[2]) vor und nach der Inversion, welche von mir für Saponine ausgearbeitet wurde. Die Methode wurde ausführlich beschrieben. Es wurde 5,81% Saponin gefunden.

Ueber die krystallographischen Verhältnisse s. S. 664.

2. Die in Wasser löslichen, in der Pflanze präformierten Kohlehydrate.

Nach der Pinoff'schen, und der Seliwanoff'schen Reaktion wurde Fruktose gefunden. Nach der Berg'schen Reaktion, und als p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 184—185° wurde Glykose nachgewiesen.

Weiter wurde Neuberg's[3]) Angabe, daß Methylphenylhydrazin ein spezifisches Ketose-Reagens ist, bestätigt. Ofner[4]) behauptet, daß auch Glykose mit Methylphenylhydrazin unter den von Neuberg (l. c.) angegebenen Umständen, durch Hydrazonbildung reagiere. Dies fand ich jedoch als unrichtig.

3. Die Blattenzyme.

Im Jahre 1910 sind von mir[5]) zwei Artikel über Pflanzenperoxydasen veröffentlicht worden. Hierzu hat die Peroxydase der Polyscias-Blätter als Vorstudium gedient. Der Einfluß der Dialyse auf die Temperaturgrenze des oxydierenden Vermögens war folgender:

1. Temperaturgrenze der trockenen, dialysierten Peroxydase 110°; Temperaturgrenze der trockenen, nicht dialysierten Peroxydase 100°.

---

[1]) Christophson. Vergleichende Untersuchungen über das Saponin. Inaug.-Dissert., Dorpat 1874.

[2]) N. Schoorl. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1899, S. 209.

[3]) C. Neuberg. Ueber die Isolierung von Ketosen. Ber. d. d. ch. Ges. I., 959 (1902).

[4]) R. Ofner. Ueber die Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Zucker. Ber. d. d. ch. Ges. **37** (II), 2603.

[5]) A. W. van der Haar. Untersuchungen über Pflanzenperoxydasen. I. Eine neue Methode der Peroxydasengewinnung. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1321 (1910); II. Die Hedera-Peroxydase, ein Glykoproteid. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1327 (1910).

2. Temperaturgrenze der gelösten, dialysierten Peroxydase ± 90° C.; Temperaturgrenze der gelösten, nicht dialysierten Peroxydase ± 80° C.

Nachgewiesen wurden: Peroxydase, Katalase, Amylase, Invertase und Emulsin. Das Polyscias-Emulsin zersetzt das Saponin. Mandelemulsin zersetzt es viel schwächer. Es scheint also ein spezifisches Saponin-Emulsin in den Blättern von *Polyscias nodosa* vorzukommen.

d) Pektin aus den Blättern.

Die mikroskopische Untersuchung der Blätter (siehe Mikroskopisch-botanischer Teil) hat ergeben, daß die Schleimgänge Pektin führen. Nach Tschirch's[1]) Methode, mittels Auskochens mit Zuckerlösungen, fand ich 1% Pektin im lufttrockenen Blatte. Das Pektin enthielt nach der Pentosanbestimmung ± 2% Pentosen.

Wasser- und Aschegehalt der Blätter. Das lufttrockene Pulver enthält 11,57% Wasser und 10,1% Asche.

B. Pharmakologischer Teil.

Um die pharmakologische Wirkung des Polyscias-Saponins in einzelnen Punkten näher zu studieren, stand mir in erster Linie Saponin zur Verfügung, von mir aus Blättern älterer und jüngerer Bäume erhalten, an zweiter Stelle eine kleine Quantität Saponin von W. G. Boorsma aus älteren und aus jüngeren Bäumen erhalten, und mir gütigst zur Verfügung gestellt; endlich noch eine kleine Quantität später noch von W. G. Boorsma erhaltenen Saponins.

Versuche an Fischen.

W. G. Boorsma[2]) fand bei seiner vorläufigen Untersuchung, daß große Goldfische in einer wässerigen Lösung von Saponin 1 : 10 000 in einer Stunde getötet wurden. Später[3]) fand er dasselbe in einer Lösung 1 : 4000. Ich fand dasselbe 1 : 1000. Ausführlich werden die Gründe besprochen, wie das Saponin seine toxische Wirkung ändern kann, wie hier 1 : 1000; 1 : 4000; 1 : 10 000. Die Versuchsgoldfische in Holland waren unempfindlich für Polyscias-Saponin. Die Versuchsgoldfische in Ost-Indien und die Versuchsweißfische in Holland hatten jedoch dieselbe Empfindlichkeit für dasselbe Saponin.

---

[1]) Tschirch. Schweiz. Wochenschrift 1907, S. 610.

[2]) Boorsma. Mededeelingen uit's Lands Plantentuin te Buitenzorg LII, S. 75 (1902).

[3]) Privatmitteilung.

Versuche an Fröschen.

Einem Frosch von 25 g wurden in den Oberschenkel des rechten Hinterbeines 50 mg Saponin (1 : 1000 einen Fisch von ± 12 g in einer Stunde tötend) in ½ ccm Wasser eingespritzt; das Tier empfand nichts besonderes und lebte am anderen Morgen noch. Nur vorübergehende Betäubung. Einem anderen Frosche wurden in derselben Weise 50 mg in ½ ccm Wasser (1 : 4000 einen Fisch von ± 12 g in einer Stunde tötend, also dreimal stärker) eingespritzt; nach einigen Stunden war das Tier tot. Boorsma (l. c.) fand, daß 10 mg (einen Goldfisch in einer Stunde tötend in 1 : 10 000) einem 25 g wiegenden Frosche subkutan eingespritzt in ± 1½ Tag tötete.

Hämolytische Versuche.

Diese Versuche wurden angestellt mit sofort aus dem Tiere gelassenem Blute, das 100 fach mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnt wurde.

Boorsma (l. c.) fand früher mit seinem Saponin, das einen Goldfisch in einer Stunde 1 : 10 000 tötete, daß es in Lösung 1 : 5000 Blutkörperchen (1 : 100 ccm verdünntes Blut) löste.

Der Kürze halber gebe ich eine tabellarische Uebersicht (S. 647):

Dieselben Versuche mit einen Tag altem Ochsenblut.

Saponin	1:1000
Fraktion Ia (v. d. H.).	fast momentan klar
Fraktion Ib (v. d. H.)	in ½ Minute klar
Fraktion II + III (v. d. H.)	in ½ Minute klar
Fraktion IV (v. d. H.)	in 1 Minute klar
Saponin (v. d. H.) (junges Blatt)	in 6 Minuten klar
Saponin (Boorsma) (altes Blatt)	in 40 Minuten klar
Saponin (Boorsma) (junges Blatt) . . .	in 28 Minuten klar
Saponin (Boorsma) (2. Sendung). . . .	fast momentan klar

Obenstehende Tabellen liefern den Beweis, welche enormen Unterschiede erhalten werden mit frischem und mit einen Tag altem Blut (die Blutkörperchen völlig intakt). Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß die hämolytische Kraft nicht weiter geht als 1 : 1000.

Zu gleicher Zeit ersehen wir bei 1 : 1000, daß von Fraktion I bis Fraktion V ein fast regelmäßiges Abnehmen der hämolytischen Kraft wahrzunehmen ist, also abnehmend mit abnehmender[1]) Homologie. Zweitens, daß Saponin aus Blättern zu verschiedenen Zeitpunkten gesammelt, und von verschieden alten Exemplaren, große Unterschiede in der hämolytischen Kraft zeigen.

Aus obigem geht auch hervor, daß große Vorsicht geboten ist, bestimmte Folgerungen über die pharmakologische Wirkung zu machen.

[1]) Auf S. 72 des Originals steht jedoch „steigender".

Frisches Ochsenblut.

Saponin	1:10 000	1:5000	1:2000	1:1000	1:500
Fraktion Ia (siehe Zusammensetzung Saponin) v. d. H.	in 7 Std. 21 M. fast klar. Noch 12 Std. später: klar	in 6 Std. 8 Min. fast klar. Noch 12 Std. später: klar	in 6 Std. 3 Min. fast klar. Noch 12 Std. später: klar	in 10 Min. klar	in 8½ Min. klar
Fraktion Ib (v. d. H.)	in 7 Std. nicht ganz klar. Noch 12 Std. später: nicht klar	in 5 Std. 43 Min. nicht klar. Noch 12 Std. später: nicht klar	in 5 Std. nicht klar. Noch 12 Std. später: klar	in 21 Min. klar	in 8 Min. klar
Fraktion II + III (v. d. H.)	wie oben	wie oben	in 4 Std. 55 Min. klar	in 12 Min. klar	in 6 Min. klar
Fraktion IV (v. d. H.)	wie oben	wie oben	in 4 Std. 52 Min. nicht klar. Noch 12 Std. später: klar	in 81 Min. klar	in 11 Min. klar
Fraktion V (v. d. H.)	wie oben	wie oben	wie oben	in 3 Std. 42 Min. klar	in 11½ Min. klar
Saponin (v. d. H.) junges Blatt	wie oben	wie oben	in 4 Std. 45 Min. nicht klar. Noch 12 Std. später: noch nicht klar	in 4 Std. nicht klar. Noch 12 Std. später: nicht klar	in 18 Min. klar
Saponin (Boorsma) altes Blatt	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben	in 15 Min. klar
Saponin (Boorsma) junges Blatt	wie oben	wie oben	wie oben	wie oben	in 15 Min. klar
Saponin (Boorsma) zweite Sendung	wie oben	wie oben	in 4 Std. 46 Min. nicht klar. Noch 12 St. später: klar	in 10,5 Min. klar	in ½ Min. klar

Die Zahlen für die hämolytische Kraft von zwei Untersuchern zu verschiedenen Zeitpunkten erhalten, sind also fast nie übereinstimmend.

Hämolytische Versuche mit dem Sapogenin habe ich nicht ausgeführt, weil die Sapogenine in physiologischer Salzlösung unlöslich sind; verdünnte Lauge oder verdünnter Alkohol würden unkontrollierbare Veränderungen im Blute hervorrufen.

4. Versuche an Fischen mit Saponin, zuvor H_2S ausgesetzt.

Kobert's Bleimethode wird vielfach benutzt zur Gewinnung von Saponinen, besonders in den Fällen, wo Saponingruppen zu trennen sind. Die gesammelten und ausgewaschenen Bleiniederschläge werden in Wasser verteilt und mittels gewaschenen Schwefelwasserstoffgases vom Blei befreit.

Nun zeigte sich aber bei Polyscias-Saponin, daß die physiologische Wirkung auf Fische und auf Blut durch diese Behandlung sehr abgeschwächt wird; Kobert's Methode darf hier also keine Anwendung finden.

900 mg des Polyscias-Saponins wurden in 1 Liter Wasser gelöst. Ein Weißfisch von 36 g wurde in diese Lösung gebracht. Nach 25 Minuten fing er an sich in seiner Längsachse zu drehen und schwamm nach einer halben Stunde auf dem Rücken.

1½ g desselben Saponins wurden in Wasser gelöst und in diese Lösung wurde während einer Stunde Schwefelwasserstoffgas geleitet. Bei niedriger Temperatur wurde die Saponinlösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in Methylalkohol gelöst, diese Lösung mit Aether gefällt etc. 900 mg dieses Saponins wurden in 1 Liter Wasser gelöst und ein Weißfisch von 32 g in die Lösung gebracht.

Nach einer halben Stunde war der Fisch vollkommen normal. Nach ¾ Stunden fing er an sich zu drehen.

Deutlicher ist der Unterschied beim Durchleiten von H_2S während 3 Stunden. Ein Weißfisch blieb dann während 4 Stunden in der Lösung normal.

Noch viel deutlicher springt uns aber die Abnahme der hämolytischen Kraft ins Auge.

Frisches Ochsenblut wurde 1 : 200 mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnt. Saponin wurde in dieser Lösung 1 : 2000 gelöst. Nach 5½ Minuten war die Lösung völlig klar.

In derselben Weise wurde das Saponin, das mit H_2S, wie oben, während 1½ Stunden bearbeitet war, behandelt. Nach 3 Stunden 41 Minuten war die Lösung klar.

In derselben Weise wurde Boorsma's Saponin (2. Sendung) in Lösung 1 : 2000 behandelt.

Nach 1½ Minuten war die Lösung klar.

Nun wurde das Saponin während einer viertel Stunde mit H_2S behandelt etc. und von diesem Saponin wie oben 1 : 2000 gelöst.

Die Lösung war in 52 Minuten nicht klar, auch nach 12 Stunden noch nicht.

Das Saponin hatte also durch die H_2S-Behandlung während 15 Minuten völlig seine hämolytische Kraft verloren.

Aus obigem ersehen wir, daß die hämolytische Kraft viel schneller zu Grunde geht als die ganze toxische Wirkung. Es ist also sehr wahrscheinlich nicht nur ein Blutgift.

Diese Versuche müssen jedoch in größerem Maßstabe ausgeführt werden, um einen Endschluß ziehen zu können.

C. Mikroskopisch-botanischer Teil.

Die Zellen der Epidermis der Ober- und Unterseite des Blattes haben keine gewellten Wände, wie dies gewöhnlich der Fall ist; sie sind meist mehr oder weniger regelmäßig und fünf- bis achteckig. Stomata konnte ich nicht finden. Auf der Oberfläche kommt ein Wachsbeleg (Myricylester) vor. Die Zellen der unteren Epidermis tragen Stomata von normalem Bau; sie haben drei Nebenzellen.

Der Querschnitt des Blattes zeigt eine Epidermis, eine Hypodermis, zwei Reihen Palisadenparenchym aus kurzen, wenig gestreckten Zellen bestehend, dann ein Schwammparenchym mit Calciumoxalatzellen (-Drusen), dann eine untere Epidermis mit den Spaltöffnungen.

Der Querschnitt des Hauptnervs zeigt an der Peripherie Collenchym; dann folgt Parenchym, in welchem die Schleimgänge und Gefäßbündel zerstreut liegen. Die Lage der Schleimgänge ist weit unregelmäßiger als bei den schizogenen Harzgängen im Blattstiele von *Hedera helix* (siehe dort). Die Schleimgänge sind verhältnismäßig groß. Im Parenchym liegen viele Calciumoxalatdrusen.

Eine Schichtung des Schleimbelegs der sezernierenden Zellen der Kanäle war nicht mehr zu sehen, weil das Material dafür zu alt war.

Aus den Versuchen mit verdünnter Alkannatinktur ging hervor, daß das Sekret nicht harzig ist, und aus den Versuchen mit Alkohol und Wasser, den negativen Versuchen mit Jodjodkalium, mit Chlorzinkjod und Jodjodkalium + Schwefelsäure, den negativen Farbversuchen mit Corallin und den positiven Färbungen mit Methylenblau nach Härtung mittels Bleiacetats ging hervor, daß der Schleim ein Pektinschleim ist, ein zur Wand der sezernierenden Zellen gehörender Membranschleim.

Bei den Farbversuchen mit Neutralviolett, mit de la Field's Hämatoxylin, mit Saffranin—Gentianaviolett—Orange G,

mit Saffranin—Jodgrün, mit Methylgrün—Säure-Fuchsin wurden schöne Gewebsdifferenzierungen erhalten. Für die Abbildungen sei auf das Original hingewiesen.

Lokalisation der Polyscias-Peroxydase.

Als mikrochemisches Reagens diente frisch bereitete, verdünnte alkoholische Guajakharzlösung und eine Spur Wasserstoffperoxyd, mit welchen nicht zu dünne Querschnitte durch den Hauptnerv behandelt wurden. Die Epidermis blieb ungefärbt; der Inhalt der Schleimgänge, besonders die Wandbekleidung der Innenwand der sezernierenden Zellen war intensiv blau gefärbt; das Leptom war stark blau, das Hadrom ungefärbt; die Rindenparenchymzellen schwach blau. Die Blaufärbungen blieben aus, wenn die Pflanzenteile während längerer Zeit auf 100° C. erhitzt worden waren.

Lokalisation der Saponine.

Die Schwefelsäurereaktion eignet sich nicht für Gewebsreaktion. Querschnitte wurden nach der Combe'schen[1]) Bichromatmethode behandelt; ich erhielt keine guten Resultate, weil das Material zu alt war.

II. Die Glykoside und Peroxydasen aus den Blättern von Hedera helix L.

1. Literaturübersicht.

In der phytochemischen Literatur über *Hedera helix* ist ziemlich Vieles, aber auch viel Widersprechendes und Falsches zu finden.

Hedera studierten Jandaus[2]), Vendamme und Chevalier[3]), Posselt[4]), Hutchinson und Davies[5]), Hartsen[6]), Block[7]), Kingzett[8]), Vernet[9]) und Houdas[10]).

---

[1]) Comptes rendus de l'Académie des Sciences **145**, 1431—1433 (1907).

[2]) Deutsch-Amerikanische Apoth.-Ztg. Jahrg. VII, No. 2, New-York. 1. April 1886.

[3]) Journal de chim. méd. **6**, 581. Nach Block (l. c.).

[4]) Notizen über die Bestandteile der Efeusamen. Ann. Pharm. und Chemie **69**, 62. Nach Block (l. c.).

[5]) Siehe Block (l. c.).

[6]) Siehe Block (l. c.).

[7]) Block, Archiv der Pharmazie **226**, 953 (1888).

[8]) Pharm. Journal and Transactions. III. Ser. Vol. 8, S. 205 bis 206.

[9]) Bull. Soc. chim. de Paris **35**, 231.

[10]) Houdas, Comptes rendus **128**, 1463 (1899).

Aus meinen Untersuchungen geht hervor, daß alle diese Autoren mit Glykosidgemischen arbeiteten, und zwar in verschiedenen Mengenverhältnissen. Die verschiedenen bisher aufgestellten Formeln hier wiederzugeben hat daher keinen Zweck.

Vernet (l. c.) fand ein Glykosid vom Schmelzpunkt 233° C. und gibt eine Methode, es aus den Blättern zu gewinnen. Houdas (l. c.) isolierte ein Glykosidgemisch aus dem Vernet'schen vom Schmelzpunkt 248° C.; mir gelang es aus dem Houdas-schen Gemisch ein chemisches Individuum, von mir α-Hederin genannt, mit scharfem Schmelzpunkt 256—257° C., zu isolieren.

Die Formeln, Spaltungsformeln und sonstigen Daten, welche von Houdas (l. c.) und anderen angegeben werden, sind daher zu streichen, wie aus meinen Untersuchungen hervorgeht.

Eigene Untersuchungen.

A. Chemischer Teil.

Bei der vorläufigen Untersuchung wurde mir klar, daß in *Hedera helix* folgende Glykosidarten vorkommen:

1. In Wasser lösliche Glykoside, welche ich Δ-Glykoside nennen will.

2. In Wasser praktisch unlösliche Glykoside, welche aus amorphen Glykosiden, die ich γ-Glykoside nennen will, und aus krystallinischen Glykosiden, welche aus β-Hederaglykosiden und α-Hederin, das von mir als chemisches Individuum mit einem Schmelzpunkt 256°—257° C. erhalten wurde, bestehen.

Δ-Hedera-Glykoside.

Wird das frisch getrocknete Blatt- und Blattstielpulver mit Wasser ausgezogen, so lösen sich die Δ-Glykoside. Diese Glykoside schäumen in wässeriger Lösung beim Schütteln und geben nach Inversion mit verdünnter Schwefelsäure ein unlösliches Spaltungsprodukt. Diese Glykoside werden aber leicht von den begleitenden Enzymen zersetzt; der Auszug wird bald dunkel bis schwarz gefärbt. Diese Glykoside wurden daher nicht weiter studiert, zum Teil auch der geringen Quantität wegen.

γ- und β-Hederaglykoside.

Wurde nun das mit Wasser völlig ausgezogene Blattpulver wieder getrocknet, so konnten die übrigen Glykoside völlig mit Alkohol von 95% ausgezogen werden. Sie wurden schließlich erhalten als ein Gemisch amorpher (γ-) und krystal

linischer (β-) Glykoside, beide aus den Mutterlaugen des krystallinischen α-Hederins (Schmelzpunkt 256—257°). Da ihre Abtrennung also in engem Zusammenhang mit der des α-Hederins steht, soll zuerst diese letztere hier folgen, indem später die γ- und β-Glykoside besprochen werden.

Darstellung des α-Hederins.

Der vorhin beschriebene alkoholische Auszug wurde abdestilliert und zur Trockne verdampft. Mittels Petroläthers (in welchem sich kein Glykosid löste) konnte ein Teil der Verunreinigungen entfernt werden. Weiterhin wurde die Reinigung mittels Aethers fortgesetzt, durch welchen viel Chlorophyll gelöst wurde; schließlich wurde noch mit kaltem Aceton ausgezogen, wodurch fast alles Chlorophyll in Lösung ging. Umkrystallisieren des erhaltenen Rohglykosidgemisches aus Alkohol oder Aceton war hier nicht tunlich, weil für größere Quantität enorme Quantitäten Aceton verbraucht werden müssen. (Bei größeren Quantitäten wurde die Reinigung mittels Aether unterlassen.)

Wurde aber das rohe Glykosidgemisch mit einer ungenügenden Quantität Aceton gekocht, so daß also ein großer Teil ungelöst blieb und wurde dieser Suspension in genügender Quantität Wasser zugegeben, so löste sich alles auf. Wurde nun ein Teil des Acetons durch Verdampfung entfernt, so krystallisierte bald ein Gemisch von Glykosiden mit Krystallwasser aus. Die erhaltene krystallinische Masse wurde auf einem Saugfilter gesammelt, wobei der größte Teil der amorphen Glykoside sich in der Lösung befindet (γ-Glykoside).

Die erhaltene krystallinische Masse wurde getrocknet, und als ein gelbgraues, krystallinisches Pulver erhalten. Dasselbe wurde in alkoholischer Lösung mittels reiner Tierkohle entfärbt. Nach Entfernung des Alkohols wurde die Umkrystallisation aus Aceton wiederholt, wobei wieder amorphes Glykosid (γ-Glykosid) entfernt wurde, welches mit der zuerst erhaltenen Acetonlösung vereinigt wurde.

Durch Umkrystallisation aus immer mehr mit Wasser verdünntem Aceton, wurden hintereinander 4 Fraktionen A, B, C und D erhalten.

Der Schmelzpunkt	von	A	war	231°—235°	(unscharf).
„	„	B	„	243°—246°	(„).
„	„	C	„	233°—236°	(„).
„	„	D	„	226°—235°	(„).

Wir ersehen also, daß die 4 angegebenen Schmelzpunkte nicht weit auseinander liegen, und daß sie sehr unscharf sind. Wie mir aus der weiteren Untersuchung klar wurde, haben wir hier den Fall vor uns, daß konstante Gemische auskrystallisieren. Auch das von der Firma Merck in den Handel gebrachte Hedera-Glykosid ist ein Gemisch von Hedera-Glykosiden, unscharf bei 233° C. schmelzend.

Die 4 erhaltenen lufttrockenen Fraktionen unterscheiden sich im Wassergehalt. Der Wassergehalt wurde bei 52° C. bestimmt im

Trockenschrank, dann bei 105° C., und schließlich bei 150—155° C. Das Resultat war folgendes:

	52° C.	105° C.	150—155° C.	
Fraktion A . . .	2,6%	3%	1%	= 6,6%
„ B . . .	5,5%	—	3,6%	= —
„ C . . .	4,9%	3,4%	0,6%	= 8,9%
„ D . . .	6,3%	1,7%	1,2%	= 9,2%
Glykosid Merck .	2,9%	2,7%	3,1%	= 8,7%

Nachdem sie, staubfrei, der gewöhnlichen Luft ausgesetzt waren, nahm:

A	4,28%	Wasser	wieder auf.
B	4,10%	„	„ „
C	3,70%	„	„ „
D	4,02%	„	„ „
Glykosid Merck	4,29%	„	„ „

Die Bestimmung von α_D gab verschiedene Werte für die 4 Fraktionen. Die Drehung wurde bestimmt in absolut-alkoholischer Lösung bei 21° C. im Soleil'schen Apparat und auf wasserfreie Substanz berechnet.

α_D^{21} für A	= + 14,65°
„ „ B	= + 13,85°
„ „ C	= + 14,15°
„ „ D	= + 22,28°
„ Glykosid Merck	= + 11,09°

Aus den erhaltenen Daten wurde mir also klar, daß fortgesetzte Umkrystallisation aus Aceton mich nicht weiter führen konnte, ein chemisches Individuum zu erhalten.

Ich ging jetzt über zur Umkrystallisation aus Methylalkohol, so ungefähr wie bei der Aceton-Umkrystallisation angegeben.

Bei dieser Umkrystallisation wurde der Rest der amorphen Glykoside (γ-) und ein Teil der krystallinischen Glykoside (β-) entfernt.

Hierzu wurde das wiederholt aus Aceton umkrystallisierte Glykosidgemisch mit einer Quantität Methylalkohol gekocht, welche zur völligen Lösung ungenügend war. Der noch heißen Suspension wurde so lange Wasser zugetröpfelt, bis völlige oder fast völlige Lösung eintrat. Jetzt wurde noch mehr Wasser zugegeben und zwar so viel, daß Krystallisation nicht sofort eintrat (sonst ist die Krystallisation geleeartig). Nach einiger Zeit krystallisierte ein krystallinisches Glykosidgemisch in schönen Nädelchen als eine breiige Masse aus. Die Krystalle wurden nach 24 Stunden auf einen Saugtrichter gesammelt, schnell mit absolutem Methylalkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

Die erhaltenen Krystalle schmolzen im Roth'schen Apparat bei 248° C., wie Houdas (l. c.) für sein Hederin angegeben hat. Das Filtrat gab nach Zugabe von mehr Wasser einen nicht starken Nieder-

schlag, bei 226° C. schmelzend. Das Filtrat dieses Niederschlags gab nach Zugabe von noch mehr Wasser keinen Niederschlag mehr. Die Substanz oder die Substanzen mit Schmelzpunkt 226° waren nicht schön krystallinisch und bestanden hauptsächlich aus amorphen (γ-) Glykosiden. Wurde diese Substanz wieder umkrystallisiert, so blieb der Schmelzpunkt $\pm$ 226° C.

Die Krystalle mit Schmelzpunkt 248° C. wurden noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert, aber der Schmelzpunkt blieb 248° C.

Auch das Merck'sche Glykosidgemisch, mit Schmp. $\pm$ 233° C., in obiger Weise umkrystallisiert, wurde mit 248° C. Schmp. erhalten, wobei krystallinisches Glykosid entfernt wurde.

So weit reicht also die Untersuchung Houdas' (l. c.) und man würde geneigt sein, zu glauben, man hätte es jetzt mit einem chemischen Individuum zu tun; das ist aber nicht richtig, das bei 248° C. schmelzende Glykosid ist ein Gemisch, und es gelang mir noch krystallinisches Glykosid (β-Glykosid) zu entfernen. Auch hier krystallisierte also aus Methylalkohol ein konstantes Gemisch aus.

In folgender Weise gelang es mir, aus diesem Gemisch einen reinen Körper mit Schmelzpunkt scharf 256—257° C. abzusondern. Weil alle die besprochenen Glykoside Hederine sind, schlage ich vor, das Glykosid mit Schmp. 256—257° α-Hederin zu nennen, als erstes reines Hederaglykosid.

Nach einigen verfehlten Versuchen mit Pyridin und Wasser, mit absolutem Alkohol und Aether, erhielt ich eine Trennung mit absolutem Alkohol und Petroläther:

1 g Glykosidgemisch (Schmp. 248° C.) wurde in 10 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst und dieser Lösung 30 ccm Petroläther (Sdp. 40° bis 60°) zugegeben. Bald krystallisierten 800 mg Substanz aus, welche gesammelt und bei 40—50° C. getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt war 256° scharf. Nach einer Nacht entstand kein Niederschlag mehr. Nach Zugabe einer weiteren Quantität Petroläther entstand eine kleine Krystallisation mit Schmp. 247—248°, nachdem schon einige Grad vorher Sinterung auftrat.

Obige Fraktion mit 256° Schmp. wurde wieder 1:20 in absolutem Alkohol gelöst und 1½ Vol. Petroläther (40—60° Sdp.) zugegeben. Gelöst wurden 800 mg in 16 ccm absolutem Alkohol und langsam 24 ccm Petroläther zugegeben. Die 800 mg lösten sich in 8 ccm absolutem Alkohol nicht mehr auf, auch nicht in 12 ccm, wohl aber in 16 ccm. Durch die Reinigung war die Substanz also schwieriger in Alkohol löslich. Die 1. Krystallisation schmolz bei 256°. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, in Methylalkohol gelöst, und 7 Vol. Petroläther zugegeben. In 24 Stunden entstand eine Krystallisation, welche bei 254—255° schmolz. Das Filtrat hiervon hinterließ nach Verdampfung fast nichts.

Jetzt wurde 1 g Glykosid (Schmp. 248° C.) in 15 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst und mit 15 ccm Petroläther (40—60° Sdp.) beiseite

gestellt. Nach einiger Zeit krystallisierten 750 mg aus, mit Schmp. 256°. Wurde diese letzte Substanz wieder in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, und 5 ccm Petroläther zugegeben, so entstand in einer Nacht eine Krystallisation von 500 mg mit 256—257° C. Schmp. (Krystallisation B). Das Filtrat gab mit viel Petroläther 100 mg Krystallisation Schmp. 256°. Das Filtrat hiervon zur Trockne verdampft, hinterließ ± 20 mg mit Schmp. 240°.

Krystallisation B, Schmp. 256—257° wurde wieder in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5 ccm Petroläther zugegeben. 350 mg mit Schmp. 256—257° C. krystallisierten aus. Das Filtrat gab mit mehr Petroläther 50 mg Krystalle, Schmp. 256—257°. Durch noch mehr Petroläther entstanden 60 mg Krystalle, mit Schmp. 253—254°. Die Mutterlauge zur Trockne verdampft gab ± 10 mg mit Schmp. 230°. Wie immer, gibt Eindampfen zur Trockne ein unklares Bild.

Die verschiedenen Krystallisationen haben also einen fast konstanten Schmelzpunkt (Differenz 1—2°).

Wurde nun die 1. Krystallisation und auch die 2., beide mit Schmp. 256—257° C., wie früher aus Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert, so krystallisierte die Substanz mit Schmp. 255° C. aus. Wurde diese noch einmal aus Aceton + Wasser umkrystallisiert, so war der Schmp. 257° C.

Auf diese Tatsachen ist besonders Wert zu legen, denn, indem wie früher gesehen, Aceton + Wasser ein Glykosid mit Schmp. 233° gab, Alkohol + Wasser 248° C., krystallisiert das erhaltene α-Hederin mit Schmp. 256—257° C., aus allen drei Krystallisationsflüssigkeiten mit konstantem Schmelzpunkt aus.

Aus obigen Versuchen und aus dem Krystallisieren mit konstantem Schmelzpunkt aus drei verschiedenen Kristallisationsmitteln (also Alkohol + Petroläther; absoluter Alkohol + Wasser; Aceton + Wasser) schloß ich, daß das α-Hederin, vom Schmelzpunkt 256—257°, ein reines chemisches Individuum ist.

Die Darstellung des α-Hederins verläuft also in vier Abteilungen:

1. Ausziehen der Blätter mit Wasser. (Entfernung u. m. von Δ-Glykosiden.)

2. Ausziehen nachher mit Alkohol. Den Alkohol zur Trockene verdampfen, den Rückstand mit Petroläther, Aether und Aceton auswaschen.

3. Umkrystallisieren aus Aceton + Wasser, bis das Glykosid einen Schmelzpunkt 233° hat. (Entfernung hauptsächlich von γ-Glykosiden.)

4. Umkrystallisieren dieser Produkte aus Methylalkohol + Wasser, bis der Schmelzpunkt 248° C. ist. (Entfernung hauptsächlich von β-Glykosiden.)

5. Umkrystallisieren dieses Produktes aus absolutem Alkohol + Petroläther, bis der Schmelzpunkt 256—257° C. ist. Für ganz reine Substanz noch einige Male zu wiederholen. Das α-Hederin ist sodann als ein einheitlicher Körper zu betrachten, weil er aus Methylalkohol + Wasser und dann aus Aceton + Wasser mit konstantem Schmelzpunkt 256—257° auskrystallisiert.

Eigenschaften des α-Hederins.
(Schmelzpunkt 256—257°.)

Das α-Hederin krystallisiert aus obengenannten Flüssigkeiten leicht in farblosen feinen Nädelchen aus, welche sich aber für eine krystallographische Untersuchung nicht eigneten. Es ist in Wasser und Petroläther praktisch unlöslich, löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Pyridin, Eisessig, Aceton; in Aether ist es schwer löslich.

Der Wasserverlust beim Trocknen bei ± 52° C. beträgt 0,95%. Dann verliert es bei 105° C. 3,2% und dann bei ± 155° C. 1,4%, also zusammen 5,55%.

Eine 10%ige Suspension in absolutem Alkohol reagiert schwach sauer Lackmustinktur gegenüber. Es ist in warmen Alkalien löslich, aber nicht leicht; es ist leicht löslich, wenn der Lösung einige Tropfen Alkohol zugegeben wird. Durch HCl entsteht ein Niederschlag; α-Hederin ist also sauren Charakters.

α-Hederin schäumt in wässeriger Suspension beim Schütteln nicht; sind die anderen Glykoside noch beigemischt, so schäumt die Suspension stark. Die Angabe anderer Untersucher, daß das Hederaglykosid beim Schütteln stark schäumt, gilt also für die β- und γ-Glykoside; die Eigenschaft kommt aber dem reinen α-Hederin nicht zu. In dieser Hinsicht, und auch durch die Unlöslichkeit in Wasser ist es fraglich, ob α-Hederin zu den Saponinen zu zählen ist. Wird aber α-Hederin zuerst in Alkohol gelöst, dann viel Wasser zugegeben, so schäumt die Lösung beim Schütteln stark. Das Ausbleiben des Schäumens in wässeriger Suspension kann also vielleicht aus der völligen Unlöslichkeit in Wasser erklärt werden.

α-Hederin löst sich in starker Schwefelsäure mit oranger Farbe auf, welche Farbe von lebhaft Kirschrot in einen violettgefärbten Niederschlag übergeht, indem die Flüssigkeit sich entfärbt.

α-Hederin reduziert Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht; wohl aber nach der Inversion. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird α-Hederin in ein unlösliches Produkt und lösliche Zucker gespalten. Es spaltet sich aber sehr schwer.

α-Hederin ist N-frei und besteht nur aus C, H und O.

Zusammensetzung des α-Hederins.

Bereits früher (l. c.) wurde mitgeteilt, daß die Elementaranalysen des α-Hederins im Mittel 67,48% C und 9,043% H, sowie die Molekulargrößebestimmung den Wert 690 ergeben haben. Von dem unlöslichen Spaltungsprodukte des α-Hederins, dem α-Hederagenin, welches schön krystallinisch und rein war (Schmelzpunkt 325—326°) ergaben die Analysen im Mittel 76,47% C und 10,255% H, sowie die Molekulargrößebestimmung den Wert 416. Die quantitative Hederageninbestimmung (siehe später) ergab auf wasserfreies α-Hederin berechnet: 65,8%. Für die Quantität abgespaltenen Zuckers wurde titrimetrisch 38,4% gefunden. Nach der Pentosenbestimmung ergab sich 40,8%, wobei sich herausstellte, daß nur Pentosen und Methylpentosen vorlagen, und zwar in äquimolekularen Mengen, indem 18,2% Pentose und 22,6% Methylpentose gefunden wurden. Da unter den Spaltungsprodukten des α-Hederins keine anderen Stoffe gefunden wurden, so ergibt sich nach obigen Daten hierfür die Formel: $C_{42}H_{66}O_{11}$ und als Spaltungsgleichung:

$$\underset{\alpha\text{-Hederin}}{C_{42}H_{66}O_{11}} + 3\,H_2O = \underset{\alpha\text{-Hederagenin}}{C_{31}H_{50}O_4} + \underset{\text{Arabinose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{12}O_5}$$

Das Ausführlichere über diese Spaltungsgleichung siehe S. 104—110 des Originals. Ueber die Zucker siehe S. 662.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_{42}H_{66}O_{11}$ (wasserfreies α-Hederin).	C = 67,56% H = 8,84%	C = 67,48% H = 9,043%
$C_{42}H_{66}O_{11}$	Mol.-Gew. 746	690
$C_{31}H_{50}O_4$ (α-Hederagenin)	C = 76,54% H = 10,29%	C = 76,47% H = 10,36%
$C_{31}H_{50}O_4$	Mol.-Gew. 486	416
$C_{31}H_{50}O_4$	65,2% des α-Hederins	65,8%
$C_5H_{10}O_5$ (Arabinose)	20,1% des α-Hederins	18,2%
$C_6H_{12}O_5$ (Rhamnose)	22% des α-Hederins	22,6%

Im Original und in meiner vorläufigen Mitteilung (dieses Archiv 250, 431 [1912]) ist in der Tabelle angegeben, berechnet: Pentosen 19,5% und Methylpentosen 21,2% des α-Hederins, gefunden 19% und 19%. Dies ist nicht ganz richtig, wie aus obiger

Tabelle hervorgeht (siehe die wasserlöslichen Spaltungsprodukte, die Zucker des α-Hederins).

Wie bereits früher (l. c.) angegeben, enthält das α-Hederin 2 Mol. Krystallwasser, von denen bei 105° etwas mehr als 1 Mol. abgegeben wird. Da dasselbe fünf Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe enthält, so kommt ihm die Formel $C_{41}H_{50}O_5(OH)_5O.CH_3 + 2\,H_2O$ zu.

Aus der Formel $C_{42}H_{66}O_{11}$ geht hervor, daß das α-Hederin, wenn es der Saponingruppe angehört, jedenfalls nicht zu der Kobert'schen oder Flückiger'schen Saponinreihe zählt. Das α-Hederin entbehrt zwar einiger Saponineigenschaften, jedoch tritt starkes Schäumen ein, wenn die alkoholische Lösung mit viel Wasser gemischt wird. Auch nach der Schwefelsäurereaktion und dem Terpenspaltling gehört es zu den Saponinen.

Die Inversionsprodukte des α-Hederins.

A. Das α-Hederagenin.

Die Eigenschaften des beim Kochen des α-Hederins mit 5%iger Schwefelsäure auftretenden Spaltungsproduktes: $C_{31}H_{50}O_4$, sind im wesentlichen bereits früher (l. c.) beschrieben worden. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich anfangs farblos, allmählich nimmt die Lösung eine gelbe, orange bis violette Färbung an, ähnlich wie es bei dem α-Hederin der Fall ist. Die Schwefelsäurereaktion des Hederins ist also als eine Reaktion seines unlöslichen Spaltungsproduktes anzusehen.

Das α-Hederagenin verhält sich ebenso wie das krystallinische Polyscias-Sapogenin wie ein Lacton, und zwar enthält es eine Lactongruppe: —CO—O—. Dasselbe läßt sich in absolut-alkoholischer Lösung, Phenolphthalein als Indikator, mit $^1/_{10}$-N.-KOH titrieren. 0,5 g verbrauchten 11,65 ccm $^1/_{10}$-N.-KOH; berechnet für ein CO 10,3 ccm.

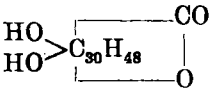
Obschon das Polyscias-Sapogenin und das α-Hederagenin nicht identisch sind, so stehen dieselben doch in naher Beziehung.

Bemerkenswert ist, daß die Grundsubstanzen dieser Glykoside aus den indischen und den europäischen Araliaceen nahe Verwandtschaft zeigen. Das Polyscias-Sapogenin ist mit Glykose und Arabinose, das α-Hederagenin mit Arabinose und Rhamnose verkettet.

Das α-Hederagenin enthält keine Methoxylgruppe, dagegen 2 OH-Gruppen, wie aus dem Verhalten bei der Acetylierung und Benzoylierung hervorgeht. Das Vorhandensein von einer CO-Gruppe

Krystallinisches Polyscias-Sapogenin.	α-Hederagenin.
Rhombische Prismen mit Makrodoma.	Idem.
Elementare Zusammensetzung: C = 74,65% H = 10,42% = $C_{26}H_{44}O_4$.	Elementare Zusammensetzung: C = 76,470% H = 10,255% = $C_{31}H_{50}O_4$.
Gefundenes Mol.-Gew. 434.	Gefundenes Mol.-Gew. 416.
Schmelzpunkt 324°.	Schmelzpunkt 325—326°.
Optische Drehung $\alpha_D^{1R} = +75{,}58°$.	Optische Drehung $\alpha_D^{n} = +81{,}2°$.
Sublimiert.	Idem.
Enthält 1 CO.	Idem.
Ist ein höheres Lacton.	Idem.

erhellt auch aus der Analyse des Kaliumsalzes. Die Formel des α-Hederagenins ist daher aufzulösen in



Da in dem α-Hederin eine OCH_3 Gruppe enthalten ist, dieselbe jedoch in dem α-Hederagenin fehlt, die CH_3-Gruppe aber sich in der Rhamnose findet, so ist es klar, daß bei der Inversion die Kette zwischen O und CH_3 der Methoxylgruppe des α-Hederins zerrissen ist.

Zinkstaubdestillation.

Im Jahre 1912 habe ich[1]) unter „Abbauprodukte des α-Hederagenins" schon die Arbeitsweise ausführlich angegeben und kann ich daher hier darauf verweisen, wie ich mit der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome ein Gemisch von Terpenkohlenwasserstoffen erhielt, welches ich mittels Dampfdestillation trennen konnte in einen mit Wasserdampf flüchtigen Anteil, welcher ein Sesquiterpen war und die typische violette Schwefelsäure-Reaktion gab, und in einen mit Wasserdampf nicht flüchtigen, fluoreszierenden Anteil, der die indigoblaue Cholestolprobe gab.

Daß die typische violette Schwefelsäure-Reaktion, welche also nicht nur das Polyscias-Saponin und das Polyscias-Sapogenin, sowie das α-Hederin und das α-Hederagenin geben, sondern auch wiedergefunden wird bei dem mit Wasserdampf flüchtigen Sesqui-

[1]) A. W. van der Haar, Dieses Archiv 250, 432 (1912).

terpen, von allgemeiner Bedeutung ist, konnte ich im Jahre 1913[1]) zeigen an dem Guajaksapogenin, an dem Sapogenin des Saponins und des Sapotoxins der Levantischen Saponaria, an dem Sapogenin des Senegins und des Digitonins, welche alle sich analog bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome und der Schwefelsäure-Reaktion verhalten.

Es wäre wünschenswert, alle bekannten Saponine in dieser Hinsicht mit der Zinkstaubdestillation in Wasserstoffstrome zu zerlegen. Es würde sich dann wohl ergeben, daß nicht nur die von mir zerlegten, bekanntesten Saponine aus verschiedenen Pflanzenfamilien verwandte Terpenabkömmlinge sind, sondern auch die weniger bekannten Saponine. Leider stehen mir jetzt noch keine anderen Saponine zur Verfügung.

Sieburg[2]) hat das von ihm dargestellte saure und neutrale Helleboretin bei $\pm$ 40 mm Druck der Zinkstaubdestillation unterworfen und dabei gefunden, daß das schwarze neutrale Helleboretin Gemische von Kohlenwasserstoffen liefert, welche $(C_5H_8)_n$ sein könnten, wogegen das saure Helleboretin noch sauerstoffhaltige Produkte gibt, welche vielleicht $(C_{10}H_{16}O)_n$ sein könnten. Schade, daß Sieburg nicht im Wasserstoffstrome destillierte, da ja bekannt ist, daß H_2 fördernd auf die Reduktion einwirkt, wie ich bei α-Hederagenin zeigen konnte (im CO_2-Strome konnte nur eine schlechte Ausbeute erhalten werden). Sieburg hat also annähernd dieselben Verhältnisse gefunden, wie ich. Auch die Schwefelsäure-Reaktion jener Spaltlinge gibt Sieburg an; vielleicht würde diese Reaktion schöner eingetreten sein, wenn sie in Eisessiglösung, wie ich angab, ausgeführt worden wäre.

Sieburg kann sich nach dieser Beobachtung der Ansicht nicht verschließen, daß im Helleboreinmolekül Terpenradikale enthalten sind. Zugleich weist Sieburg darauf hin, daß ähnlich zusammengesetzte Produkte der trockenen Destillation von Sapogeninen schon mehrfach beobachtet sind, so von Winterstein und Blau[3]) aus Sapindus-Sapogenin, von A. W. van der Haar[4]) aus Hedera helix-Sapogenin und von J. Halberkann[5]) aus Assam-

[1]) A. W. van der Haar. Ueber die Struktur der natürlichen Saponine, dieses Archiv **251**, 212 (1913).

[2]) Sieburg. Ueber Helleborein, dieses Archiv **251**, 154 bis 183 (1913).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 433.

[4]) Dieses Archiv **250**, 434.

[5]) Biochem. Zeitschr. **19**, 313.

Sapogenin. Hierzu möchte ich bemerken, daß die von Winterstein und Blau für die Produkte der Zinkstaubdestillation von Sapogenin als Mittelwerte ermittelten analytischen Daten: C 88,19%; H 10,14% und C 89,17%; H. 9,69%, mit denen, welche ein Terpen $(C_5H_8)_n$ verlangt: C 88,23%; H 11,77%, wenig im Einklang stehen und daher von diesen Forschern auch nur behauptet wird, daß der allergrößte Teil der bei der Zinkstaubdestillation gebildeten Oele aus Kohlenwasserstoffen bestehe. Ob das hierbei gebildete Gas aus Butylen besteht, mag dahin gestellt bleiben, da W. und B. keine C- H-Bestimmung ausführten, sondern nur die Brombestimmung in dem bromierten Gase. Jedenfalls ist es unwahrscheinlich, daß es sich hier um einen Terpenkohlenwasserstoff handelt.

J. Halberkann hält die von ihm bei der trockenen Destillation von Assam-Sapogenin erhaltenen ätherischen Oele „gemäß ihrer Zusammensetzung" entsprechend der Angabe von Sieburg zwar für Gemische von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen, jedoch folgt dies keineswegs aus den von ihm beobachteten Tatsachen: J. Halberkann fand für Fraktion I: C 84,43%; H 10,41%, für Fraktion II: C 86,04%; H 10,31%, für Fraktion III: C 86,4%; H 10,24%. Ueber Zinkstaub destilliert ergab Fraktion III: C 90,92%; H 8,75%, wogegen die Formel $C_{15}H_{24}$ C 88,23%; H 11,77% verlangt. Hierbei dürfte es sich allerdings, wie A. Meyer[1]) angiebt, um die auch von Sieburg zitierten „Vermutungen handeln, die aus Mangel an experimentellen Daten überhaupt nicht diskutierbar sind". Dies trifft jedoch für meine Beobachtungen (dieses Archiv **250**, 434 und **251**, 217) nicht zu, wenn ich auch Sieburg zustimmen muß, daß auch hier die chemisch ganz streng durchgeführte Charakterisierung und Individualisierung noch nicht erfolgt ist. Ich habe jedoch angegeben (l. c.), daß bei den von mir gewonnenen und untersuchten Kohlenwasserstoffen auch noch Gemische von Sesquiterpenen vorliegen können. Immerhin hat sich meine Ansicht, daß die Saponine auf Grund der allgemeinen Schwefelsäure-Reaktion einen verwandten Kern enthalten können und diese Reaktion dann auch bei den daraus gewonnenen Kohlenwasserstoffen zurückgefunden werden müßte, insoweit bereits bestätigt, als es mir gelang (l. c.) genau analoge Verhältnisse bei sehr verschiedenen Saponinen zu konstatieren: bei Guajak-Saponin, Saponaria-Saponin und Sapotoxin, Senegin und Digitonin. Es kommt jetzt nur darauf

[1]) Inauguraldissertation, Berlin 1912, S. 11.

an, alle möglichen Saponine der Reduktion im Wasserstoffstrome zu unterwerfen und zu zeigen, daß die dabei erhaltenen Produkte sich wie die obengenannten durch Wasserdampfdestillation trennen lassen und sich analog bei der Schwefelsäure-Reaktion verhalten. Ich behalte mir die Priorität vor, auf diese Verhältnisse hingewiesen zu haben, obschon Halberkann, sowie auch Winterstein und Blau bereits vor mir Kohlenwasserstoffe aus Saponinen isoliert haben.

Die nähere Charakterisierung und Individualisierung dieser Produkte dürfte jedoch noch geraume Zeit in Anspruch nehmen, da die Chemie derselben sich ebenso schwierig, wenn nicht noch schwieriger gestalten muß als die Chemie der Terpene, bzw. der Sesquiterpene, um so mehr als das Ausgangsmaterial in den meisten Fällen nur schwierig in größerer Menge zu beschaffen ist.

Die in Wasser löslichen Spaltungsprodukte des α-Hederins.

(Die Zucker.)

Die Schwefelsäure enthaltenden Filtrate des α-Hederagenins wurden mit $Ba(OH)_2$ und $BaCO_3$ auf gewöhnliche Weise behandelt. Die Zucker wurden hierbei zunächst als Sirup erhalten, welcher jedoch bald krystallisiert erstarrte.

Die Bial'sche Probe für Pentosen und Methylpentosen fiel positiv aus. Die für Methylpentosen, auch in Gemischen von Pentosen und Hexosen, charakteristische Reaktion, von welcher schon bei *Polyscias nodosa* (l. c.) die Rede war, wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Zucker wurden mit Salzsäure genau nach der Pentosenbestimmung destilliert und dem Destillate ein gleicher Teil 38%iger Salzsäure und $^1/_{10}$ Vol. Aceton zugegeben; nach 5—10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade trat dann eine deutliche, schön rotviolette Färbung auf. Glykose und Arabinose geben nur eine Gelbfärbung. In Gemischen tritt die violette Farbe noch sehr schön auf. Die violette Lösung zeigt im Spektroskop ein Absorptionsband, welches die Natriumlinie bedeckt, während die Flüssigkeit mit Arabinose kein Absorptionsband zeigt.

Houdas (l. c.) gibt als Spaltungsprodukt des α-Hederins irrtümlich Glykose, sowie Rhamnose, letztere jedoch aus nicht besonders beweiskräftigen Gründen, an.

Daß Hexosen überhaupt fehlen, wurde nicht nur dadurch bewiesen, daß die Zucker nicht mit Hefe gärten, sondern auch noch dadurch, daß die Pentosenbestimmung nach Tollens innerhalb

der Fehlergrenzen mit der Titration nach Lehmann-Schoorl[1]) übereinstimmte. Arabinose wurde von mir als Methylphenylhydrazon und als p-Bromphenylhydrazon nachgewiesen.

Aus 0,9445 g wasserfreien α-Hederins wurden als Mittel aus zwei Bestimmungen nach Tollens Phloroglucidmethode 294 mg Phloroglucid erhalten. Das Phloroglucid, mit Alkohol getrennt, enthielt äquimolekulare Quantitäten Furfurol- und Methylfurfurolphloroglucid. Auf Seite 132 der Dissertation gab ich nach der Pentosenbestimmung in 0,9445 g wasserfreiem Glykosid 168 mg Arabinose an, und berechnete äquimolekular hieraus, daß 191 mg Methylpentose anwesend seien. Mir war aber entgangen, daß Tollens und Ellett[2]) eine Tabelle angegeben haben, um aus dem gefundenen Methylfurfurolphloroglucid die Quantität Rhamnose zu berechnen. Ich hätte dann statt 38% Total-Zucker, wie ich in der Dissertation angab, 40,8% angeben sollen, was noch besser mit dem theoretischen Zuckerwert der α-Hederinspaltungsgleichung stimmt (siehe die Tabelle S. 657).

Ueberdies wurden nach Lehmann-Schoorl[3]) die Zucker im α-Hederin bestimmt und 38,4% gefunden. Aus der innerhalb der Fehlergrenze stimmenden Zuckerbestimmung nach Lehmann-Schoorl und der Pentosenbestimmung nach Tollens geht ebenfalls hervor, daß Hexosen fehlen, wie oben schon bewiesen wurde.

Nachdem aus dem Sirup so viel wie möglich Arabinose auskrystallisiert war, wurden schließlich kompaktere Krystalle erhalten, welche sehr denen der Rhamnose ähnelten. Diese Krystalle wurden aus Alkohol von 90% einige Male umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 94° C., was mit Rhamnose übereinstimmte. Nach wiederholter Umkrystallisation aus 30%igem und 50%igem Alkohol, schmolz das Osazon bei 180°. Das erhaltene Methylphenylhydrazon nach dem Abwaschen mit 75%igem Alkohol und Krystallisation aus absolut-alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Volumen Petroläther, schmolz bei 123—124°. Aus diesen Daten ist wohl ebenfalls auf Rhamnose zu schließen. In der Dissertation wurde stets nur von Methylpentose gesprochen, weil es mir damals noch nicht gelang, Rhamnose mit Gewißheit zu identifizieren. Die Arabinose wurde auch jetzt noch durch ihren Schmelzpunkt: 155°, weiter identifiziert.

---

[1]) Tijdschrift vor Wetenschappelijke Pharmacie 1899, S. 209.
[2]) Ber. d. deutschen chem. Ges. 38, 492 (1905).
[3]) Tijdschrift vor Wetensch. Pharmacie 1899, S. 209.

β- und γ-Glykoside.

Diese Glykoside wurden erhalten aus den Mutterlaugen des α-Hederins. Bei der Inversion lieferten sie auch nur Arabinose und Rhamnose, sowie Hederagenin, das ich in folgenden Krystallisationsfraktionen erhielt:

Krystallisation	I	schmolz bei	325° C.
„	II	„ „	325° C.
„	III	„ „	325° C.
„	IV	„ „	315° C.

Die Mutterlauge von IV wurde verdampft, wobei nur ein kleiner Rückstand vom Schmp. 135° C. verblieb. Die Krystallfraktionen I bis III wurden wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmp. 325—326° war und auch weiter blieb. Dieses Hederagenin erwies sich als völlig identisch mit dem α-Hederagenin, was aus folgender Tabelle hervorgeht:

α-Hederagenin.	Hederagenin der β- und γ-Glykoside.
Elementare Zusammensetzung im Mittel:	Elementare Zusammensetzung im Mittel:
C = 76,470%	C = 76,44%
H = 10,255%	H = 10,20%
O = 13,275%	O = 13,36%
Gefundenes Mol.-Gew. 416.	Gefundenes Mol.-Gew. 363.
$\alpha_D = +81{,}2°$.	$\alpha_D = +81{,}5°$.
Schmelzpunkt 325—326°.	Schmelzpunkt 325—326°.
Ist ein höheres Lacton mit 1 CO.	Idem.
Sublimiert.	Idem.
Rhombische Prismen mit Makrodoma.	Idem.

Bemerkenswert ist es also, daß alle Hederaglykoside denselben Kern haben, mit welchem Arabinose und Methylpentose verbunden sind. In den β- und γ-Glykosiden erfolgt wahrscheinlich die Verkettung in anderer Form, daher die Verschiedenheit in den Eigenschaften und dem Krystallisationsvermögen.

Krystallographische Verhältnisse der beiden identischen Hederagenine und des Polyscias-Sapogenins.

Herr Dr. Schmutzer, Lektor der Petrographie an der Universität Utrecht, teilte mir u. a. folgendes mit, wofür ich ihm bestens danke:

Das α-Hederagenin bildet stark glänzende, schlanke, rhombische, nach der b-Achse prismatische Nädelchen, die bei einer durchschnittlichen Länge von $\frac{1}{4}$—$\frac{3}{4}$ mm eine Dicke von 50 bis 90 Mikron besitzen. Die Nädelchen sind durch die Kombination Makrodoma-Prisma charakterisiert (Fig. 7); selten tritt daneben auch die Basis auf (Fig. 8).

Bei dem Hederagenin der β- und γ-Glykoside (chemisch identisch mit α-Hederagenin) tritt durchgehends eine Verkürzung in der Richtung der b-Achse auf, die zuweilen so weit gehen kann, daß das Makrodoma (101) dem Prisma (110) das Gleichgewicht hält (Fig. 10). Meistens bilden sich jedoch dicke Säulchen (Fig. 9), die bei einer Länge von 0,35—0,45 mm nur einen Durchmesser von 0,09—0,14 mm besitzen. Das Diameter der isometrischen Krystalle (Fig. 10) erreicht durchschnittlich 0,1—0,2 mm.

Das Polyscias-Sapogenin zeigt krystallographisch wie optisch eine große Uebereinstimmung mit dem α-Hederagenin.

$$101 : \bar{1}01 = 102^0\ 40'$$
$$110 : \bar{1}01 = 102$$
$$a : b : c = 1{,}235 : 1 : 0{,}988.$$

Ueber weitere krystallographische Daten siehe Original.

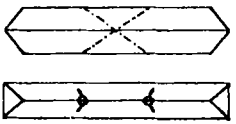


Fig. 7.

Fig. 8.

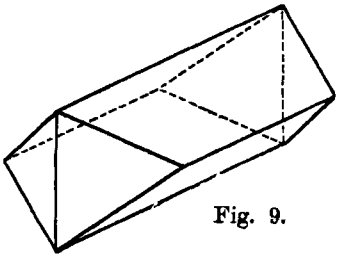


Fig. 9.

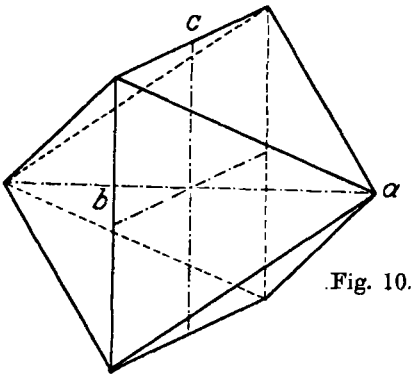


Fig. 10.

B. Mikroskopisch-botanischer Teil.

Die Entwickelung der Harzgänge wurde studiert vom ersten Stadium der Samenkeimung an, und wurden Abbildungen gegeben, woraus ersichtlich ist, daß die Harzgänge schizogen entstehen. Weiter wurde gezeigt, daß die Schleimschicht resinogen ist, und daß sie manchmal geschichtet ist. Weiter wurden Blattbau- und Blattstielbau in Zeichnungen wiedergegeben.

Lokalisation der Peroxydase. Im Jahre 1910 habe ich (l. c.) eine Hedera-Peroxydase erhalten mit den Eigenschaften eines Glykoproteids, welches bei Inversion ein Fehling'sche Lösung stark reduzierendes Filtrat gab.

Mit Guajakharz und Wasserstoffperoxyd wurde festgestellt, daß der Sitz der Peroxydase im Blattstiel, in dem Cambium, dem Siebteil, den Holzparenchymstrahlen und in den Harzgängen war. Im Parenchym, in welchem die Gefäßbündel liegen, war wenig, im Xylem nichts von der Peroxydase vorhanden.

Lokalisation der Glykoside. Nach der Combes'schen Methode mit $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $K_2Cr_2O_7$ (l. c.) kommen die Glykoside im Parenchym des Blattes und des Blattstieles vor. Vorsicht ist hier geboten, richtige Schlüsse zu ziehen.

Utrecht (Holland), Dezember 1913.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung
des chemischen Instituts der Universität Greifswald.

Ueberführung von Verbindungen der Pyridinreihe in Pyridin-Pyrrolverbindungen.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 19. XII. 1913.)

Von den Homologen des Pyridins hat sich das α-Picolin am reaktionsfähigsten erwiesen. Das zum Stickstoffatom des Pyridinrings orthoständige Methyl zeigt sich namentlich der Kondensation mit Aldehyden sehr zugänglich, eine Reaktion, die in der Synthese des Coniins durch Ladenburg zu dem schönsten Erfolge geführt hat. Im vorigen Jahre[1]) zeigte ich, daß auch Essigsäureanhydrid

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 734 und 1718 (1912).