

Die Chemie der Saponine.

(Unter besonderer Berücksichtigung der Cyclopenteno-phenanthren-derivate.)

Von Dr. R. TSCHESCHE.

Aus dem Allgem. Chem. Universitätslaboratorium in Göttingen.

(Eingeg. 24. Juli 1935.)

Unter Saponinen versteht man eine Gruppe von Glykosiden, die ausschließlich bisher im Pflanzenreich aufgefunden worden sind und sich durch eine Reihe gemeinsamer Merkmale als zusammengehörig erweisen. Ihr hervorstechendes Merkmal ist die Fähigkeit, mit Wasser ähnlich den Seifen einen dauerhaften Schaum zu liefern; dieser Fähigkeit verdankt die Stoffklasse ihren Namen. Auf Blutkörperchen wirken sie noch in großer Verdünnung auflösend, durch Cholesterin und andere Sterine wird die hämolytische Wirkung aufgehoben. Ferner zeigen die Saponine eine reizende Wirkung auf die Schleimhäute, sie verursachen Niesen, schmecken kratzend und wirken, in größeren Dosen eingenommen, Brechreiz erregend. Auf das Auge haben sie eine mehr oder minder heftige Reizwirkung im Sinne einer schmerzhaften Entzündung mit reichlichem Tränenfluß. Bei intravenöser Einspritzung wirken schon kleine Dosen tödlich. Fische gehen in verdünnten Saponinlösungen schnell zugrunde, ebenso werden niedere Organismen wie Paramäcien und Trypanosomen abgetötet. Tuberkelbazillen sollen ihre Säurefestigkeit verlieren, während andere Bakterien teilweise in ihrer Lebenstätigkeit gefördert werden.

Der Name Saponin findet sich zuerst bei *Gmelin* 1819¹⁾, doch war die schäumende und reinigende Wirkung verschiedener Pflanzenextrakte schon lange vor ihm bekannt. Die Erwähnung pflanzlicher „Seifenstoffe“ findet sich verschiedentlich in der wissenschaftlichen Literatur des ausgehenden 18. Jahrhunderts, die Benutzung saponinhaltiger Pflanzenauszüge zum Waschen aber ist viel älter. Schon der Name mancher saponinführenden Pflanzen beweist, daß die schaubildende Fähigkeit und das Reinigungsvermögen der Auszüge dieser Pflanzen eine alte Erkenntnis ist, die vielleicht schon in vorgeschichtliche Zeit zurückgeht. Die Benutzung saponinhaltiger Drogen zum Fischfang war schon den Völkern des klassischen Altertums bekannt, von den Eingeborenen verschiedener tropischer Länder werden solche Pflanzen ebenfalls zum gleichen Ziele benutzt.

Saponine führende **Pflanzen** finden sich in mehr als 60 Pflanzenfamilien. Bemerkenswert ist, daß Saponine und ätherische Öle nur äußerst selten in einer Pflanze vergesellschaftet vorkommen und daß diejenigen Pflanzen, die als Hauptlieferanten für ätherische Öle zu gelten haben, nur selten Saponine aufweisen. Nach *Rosenthaler*²⁾ legt das den Gedanken nahe, daß in den verschiedenen Pflanzenfamilien dieselben Bausteine einmal zu Terpenen, das andere Mal zu Saponinen zusammengefügt werden. Der Saponingehalt der Pflanzen ist recht unterschiedlich, manche Vertreter enthalten in fast allen ihren Teilen Saponine, während in anderen der Gehalt vornehmlich auf die Samen oder die Wurzeln beschränkt ist. Dementsprechend ist die Saponinmenge auch äußerst wechselnd und kann von Bruchteilen von Prozenten bis zu Werten von über 50 % ansteigen. So soll das Fruchtfleisch von *Sapindus utilis* 50 % Saponine enthalten, und in den Samen der gleichen Pflanze soll die Saponinmenge sogar auf 68 % ansteigen. Welche Rolle die Saponine im Haushalt der

Pflanzen spielen, ist bisher nicht mit Sicherheit ermittelt worden. Eine Reihe von Tatsachen spricht dafür, daß die Saponine vielleicht als Reservestoffe aufzufassen sind, doch ist diese Auffassung noch nicht einwandfrei begründet.

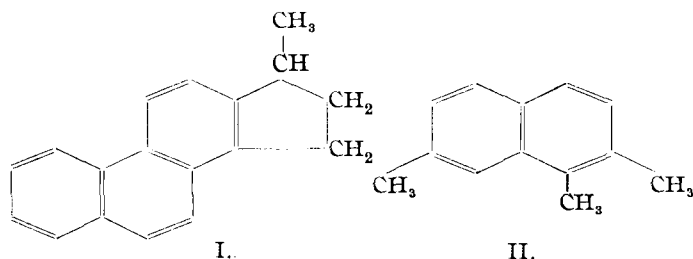
Sämtliche bisher aufgefundenen Saponine sind **Glykoside**, das heißt, sie enthalten einen nicht zuckerartigen Anteil, das Sapogenin, durch glykosidische Bindung an ein oder mehrere Moleküle Zucker geknüpft. In einigen Pflanzen sind die Sapogenine auch in freier Form aufgefunden worden. Die Saponine sind nur aus C, H und O aufgebaut, nur das Solanin aus Kartoffeln enthält auch N und bildet so die Brücke einerseits zu den Saponinen, andererseits zu den Alkaloiden. Die meisten Saponine sind gut in Wasser löslich, einige saure Saponine nur in Form ihrer Alkalisalze. In hochprozentigem Äthanol sind die Saponine meist nur wenig löslich, doch steigt die Löslichkeit mit zunehmendem Wassergehalt des Alkohols schnell an. In einigen Fällen hat sich gezeigt, daß mit zunehmender Reinigung die Löslichkeit in Wasser abnimmt, so ist das Digitonin in reinem Zustand nur sehr schlecht in Wasser löslich, während stärker verunreinigte Produkte leichter aufgenommen werden. In Methanol ist die Löslichkeit meist besser als in Äthanol, andere organische Lösungsmittel, wie Äther, Petroläther, Chloroform und Aceton, lösen nicht. Kristallisiert sind bisher nur einige Saponine erhalten worden, wie das Digitonin, das Aescin u. a. In Wasser sind sie oft nur kolloid löslich, und das Dialysiervermögen durch Membranen ist gering.

Die Saponine sind durch Bariumhydroxyd fällbar, doch scheint das Fällungsmittel oft nicht ohne Einfluß auf das Saponin zu sein. Durch Bleizuckerlösung werden die sauren Saponine gefällt, während die neutralen erst mit Bleiessig niedergeschlagen werden. Auch Magnesiumoxyd und Gerbsäure sind zur Isolierung und Reinigung herangezogen worden, ferner hat sich die Methode des Aussalzens mitunter als brauchbar erwiesen. Zur Reindarstellung läßt sich in manchen Fällen auch die Additionsverbindung mit Sterinen heranziehen, die in verdünntem Alkohol sehr schwer löslich sein kann. Zur quantitativen Bestimmung macht man von der Löslichkeit in Phenol Gebrauch, zu diesem Zweck wird die wäßrige Lösung stark eingeeengt, mit Ammoniumsulfat gesättigt und das Saponin der wäßrigen Phase mit Phenol entzogen. Bei allen Isolierungsversuchen sind natürlich Säuren auszuschließen, da sie zur teilweisen oder völligen Abspaltung des Zuckers führen können. Bei der hydrolytischen Spaltung der Saponine wird oft nicht sofort das eigentliche Sapogenin erhalten, sondern erst ein Prosapogenin, das noch einen Teil des Zuckers gebunden enthält, erst unter noch energischeren Bedingungen wird dann das Sapogenin selbst gewonnen.

Nach *Kobert*³⁾ wurden die Saponine in zwei Gruppen eingeteilt, die neutralen und die sauren Saponine. Diese Einteilung hatte solange eine Berechtigung, wie man über die chemische Natur der Saponine noch wenig wußte, heute wird man praktischerweise ein anderes Einteilungsprinzip bevorzugen, das sich auf der chemischen Natur des nicht zuckerartigen Anteils des Moleküls, des Aglykons oder Genins, aufbaut. Durch die Methode der Selendehydrierung

¹⁾ *Gmelins* Handbuch der theoretischen Chemie 1819.²⁾ *L. Rosenthaler*, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **72**, 417 [1931].³⁾ *R. Kobert*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **23**, 233 [1887].

von O. Diels hat man **zwei große Gruppen** von Geninen der Saponine zu unterscheiden gelernt, einmal die Methylcyclopenteno-phenanthren (I) liefernden Saponine und diejenigen, die bei der Selendehydrierung Sapotalin (1,2,7-Trimethyl-naphthalin) (II) ergeben.



Die erste Gruppe umfaßt heute mit Sicherheit folgende Vertreter, wahrscheinlich dürfte sie aber bei weiterer Untersuchung der vielen noch wenig bekannten Saponine eine Erweiterung erfahren:

Aus *Digitalis purpurea* und anderen Digitalisarten:

Digitonin.... $C_{56}H_{92}O_{29}$ liefert bei der Spaltung Digitogenin $C_{27}H_{44}O_5$, 4 Mol Galaktose und 1 Mol Xylose.

Gitonin $C_{50}H_{82}O_{23}$ gibt Gitogenin $C_{27}H_{44}O_4$, 3 Mol Galaktose und 1 Mol Pentose.

Tigonin (nicht isoliert) gibt Tigogenin $C_{27}H_{44}O_3$.

Aus *Radix Sarsaparillae*:

Parillin (Sarsa-saponin)

$C_{45}H_{74}O_{17}$ gibt Parigenin (Sarsa-sapogenin) $C_{27}H_{44}O_3$, 2 Mol Glucose und 1 Mol Rhamnose.

Aus *Chlorogalum pomeridianum*:

Saponine nicht isoliert, geben Tigogenin und Chlorogenin $C_{26}H_{42}O_4$, wahrscheinlich wohl $C_{27}H_{44}O_4$.

Reicher an besser untersuchten Vertretern ist bisher die zweite Gruppe der Saponine, deren Genine bei der Selendehydrierung Sapotalin liefern. Es seien erwähnt:

Aus der Roßkastanie:

Aescin $C_{53}H_{85}O_{27}$.

Aus dem Alpenveilchen:

Cyclamin $C_{63}H_{112}O_{33}$.

Aus der Seifenwurzel, *Gysophila arrostii* und *paniculata*:

Gysophila-Saponin (Albsaponin, Saponalbin) $C_{41}H_{64}O_{11}$.

Aus der Gruppe der Araliaceen wie *Efeu*, *Hedera helix*,

Kalopanax ricinifolius, *Aralia japonica* und *Sapindus*-arten wie Seifennuß, *Sapindus mukorassi*:

Hederin (Aralin, Sapindus und Kalo-saponin).

Aus *Quillaja saponaria*:

Quillaja-Saponin

Aus der Zuckerrübe:

Rübensaponin, usw.

Folgende Genine dieser Gruppe sind bekannt geworden:

Aescigenin $C_{35}H_{56}O_7$

Cameliasapogenin $C_{29}H_{44}O_5$

Caryocarsapogenin $C_{28}H_{44}O_4$

Cyclamiretin $C_{35}H_{56}O_5$

Glycyrrhetinsäure $C_{45}H_{72}O_6$

Gypsogenin (Albsapogenin) $C_{28}H_{44}O_4$

Hederagenin $C_{30}H_{48}O_4$

Mimulosapogenin $C_{29}H_{44}O_5$

Oleanolsäure $C_{30}H_{50}O_3$

Panaxsapogenin $C_{30}H_{52}O_3$

Quillajasapogenin $C_{29}H_{46}O_5$.

Diese Formeln sind mitunter sicher noch revisionsbedürftig. Interessant ist, daß einige Harzsäuren, wie die Boswellinsäure, die Elemolsäure, die Sumaresinsäure, die Sioresinsäure und die Ursolsäure, ferner eine Reihe von Harzalkoholen, wie die Amyrine, Lupeol und Betulin bei der Selendehydrierung ebenfalls Sapotalin liefern, also möglicherweise einen ähnlichen Bau wie die eigentlichen Saponine der zweiten Gruppe zeigen werden.

Der Zuckeranteil der Saponine der zweiten Gruppe besteht teils aus Hexosen, vor allem Glucose, teils aus Pentosen, wie Arabinose, auch die Methylpentose Rhamnose findet sich häufig. Sehr oft ist das Sapogenin auch an Glucuronsäure oder Galakturonsäure geknüpft. Ferner sind Säurereste als Abbauprodukte der Saponine gefaßt worden, so lieferte Aescigenin bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali Tiglinsäure, die auch aus dem α -Sapogenin des Jegosaponins gefaßt wurde, weiter sollen niedere Fettsäuren, wie Ameisensäure, Propion- und Buttersäure nachgewiesen sein.

Während die Konstitution der Zuckerkomponenten im allgemeinen heut kein Problem mehr darstellt, war der Aufbau der Genine bislang unbekannt. Vor kurzem gelang es mir nun mit A. Hagedorn⁴⁾, die **Konstitution der Saponine der Digitalis-Saponine** endgültig zu klären, die zur ersten Gruppe gehören. Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildeten die Arbeiten von Kiliiani und von Windaus, letzterer konnte zeigen, daß Digitogenin und Gitogenin vier hydrierte Ringe enthalten. Windaus nahm daher eine nahe Verwandtschaft zu den Sterinen an, umsomehr, als der gesättigte Grundkohlenwasserstoff des Digitogenins und Gitogenins, damals noch $C_{26}H_{46}$, sich anscheinend als das niedere Homologe des Cholestans $C_{27}H_{48}$ erwies. Eine weitere Stütze erfuhr diese Auffassung durch die Arbeiten von Jacobs⁵⁾, der nachwies, daß Gitogenin und Sarsasapogenin bei der Selendehydrierung Methylcyclopenteno-phenanthren liefern, denselben Kohlenwasserstoff, der auch aus Cholesterin und den Gallensäuren erhalten wird. Außerdem fand er, daß beide Genine beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure ein ungesättigtes Oxyketon $C_8H_{14}O_3$ abspalten, beide Genine besitzen also eine Seitenkette von acht C-Atomen wie Cholesterin. Schon vorher hatte Ruzicka⁶⁾ am Sarsa-sapogenin gezeigt, daß es bei der Selendehydrierung ein Methyl-isohexylketon liefert.

Ein sicherer Konstitutionsbeweis mußte sich auf dem Wege erbringen lassen, daß es gelang, eines der Sapogenine zu einem Gallensäurederivat abzubauen, wie es auch bei den Geninen der pflanzlichen Herzgifte möglich war. Als Ausgangsmaterial wurde Tigogenin gewählt, einmal weil es als technisches Abfallprodukt in größerer Menge zur Verfügung stand, und dann enthält es nur drei O-Atome, gegenüber dem Gitogenin mit vier und dem Digitogenin mit fünf O-Atomen. Von den Sauerstoffatomen des Tigogenins liegt eines in Form einer sekundären Hydroxylgruppe vor, während die beiden anderen ringförmig verknüpft sind. Das Gitogenin hat zwei sekundäre OH-Gruppen in 1,2-Stellung, während Digitogenin drei OH-Gruppen in 1,2,4-Stellung enthält, die beiden restlichen O-Atome sind ebenfalls ringförmig gebunden.

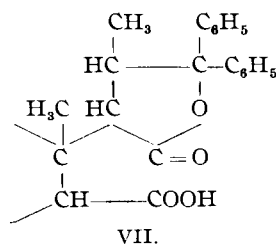
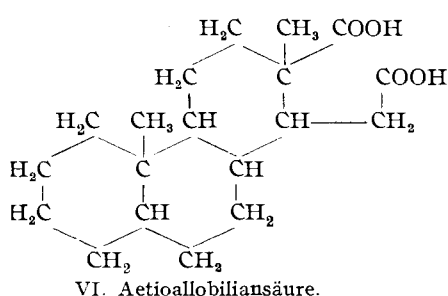
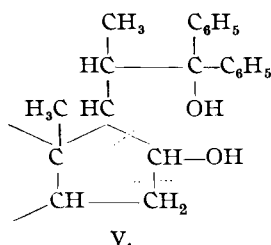
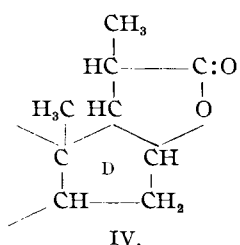
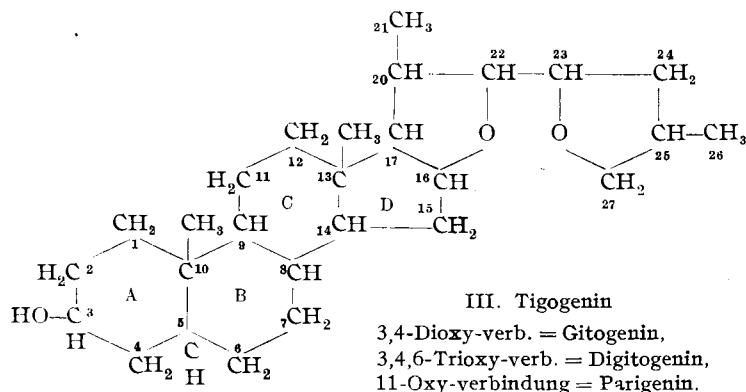
Es gelang, Tigogenin auf folgendem Wege zu einem Gallensäurederivat, zur Aetioallobilansäure, abzubauen. Tigogenin (III) wurde acetyliert und das Acetylderivat energisch mit Chromsäure oxydiert. Es wurde ein acety-

⁴⁾ R. Tschesche u. A. Hagedorn, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1412 [1935].

⁵⁾ W. A. Jacobs u. J. C. E. Simpson, J. biol. Chemistry **105**, 501 [1934]; J. Amer. chem. Soc. **56**, 1424 [1934].

⁶⁾ L. Ruzicka u. A. G. van Veen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **184**, 69 [1929].

liertes Lacton $C_{22}H_{34}O_3$ (IV) erhalten; es sind also fünf C-Atome aus dem Tigogenin abgesprengt worden, die aus einer Seitenkette stammen müssen. Das Acetylacton wurde verseift, die sekundäre Hydroxylgruppe zur Keto-Gruppe oxydiert und dann die CO-Gruppe durch Reduktion nach *Clemmensen* mit amalgamiertem Zink entfernt. Das gesättigte Lacton wurde mit Phenyl-magnesium-bromid in ein Diol (V) verwandelt, das aufs neue mit Chromsäure oxydiert wurde. Es wurden zwei Säuren der Zusammensetzung $C_{34}H_{42}O_4$ und $C_{19}H_{30}O_4$ erhalten, von denen sich die letztere in allen Eigenschaften identisch erwies mit Aetioallobilansäure (VI), die schon aus anderen Sterinderivaten⁷⁾ gewonnen worden ist. Damit ist der Zusammenhang des Tigogenins mit der Gallensäurereihe gefunden und das Kohlenstoffgerüst festgelegt. Die zweite Abbausäure hat die Formel (VII) und zeigt, daß die Seitenkette des Tigogenins an der gleichen Stelle angreift, wie bei den anderen natürlich vorkommenden hydrierten Cyclopenteno-phenanthren-derivaten.



Die Stellung der Hydroxylgruppe des Tigogenins ließ sich folgendermaßen ermitteln: Tigogenin liefert bei der Oxydation Gitogensäure, eine Dicarbonsäure, die von *Kiliani* und von *Windaus* auch aus Gitogenin erhalten worden ist. Nun enthält Gitogenin zwei benachbarte Hydroxylgruppen, zwischen denen die Ringöffnung vor sich geht, es muß also die eine Hydroxylgruppe des Tigogenins an der gleichen Stelle stehen, wie eine der Hydroxylgruppen des Gitogenins. Bei der Brenzreaktion gibt aber Gitogensäure ein Brenzketon, das schon von *Windaus* und Mitarbeitern gewonnen worden ist, die OH-Gruppen des Gitogenins müssen sich also im Ring A des Steringerüsts befinden, da bekannterweise nur die Dicarbonsäuren ein

Brenzketon liefern, die aus dem Ring A durch Ringsprengung hervorgegangen sind. Die beiden OH-Gruppen des Gitogenins werden sich also wohl in 3,4-Stellung finden, eine Auffassung, die durch die oxydativen Abbauprodukte des Digitogenins bewiesen wird, die *Windaus* und Mitarbeiter erhalten haben. Tigogenin muß dann seine einzige OH-Gruppe in Stellung 3 oder 4 besitzen, aus verschiedenen, hier nicht näher auszuführenden Gründen ist die Haftstelle am C-Atom 3 bei weitem am wahrscheinlichsten. Hier ist auch die Verknüpfungsstelle mit der Zuckerkette zu suchen.

Tigogenin konnte über die Gitogensäure auch mit dem Digitogenin verknüpft werden. Nach *Kiliani* und *Windaus* wird Digitogenin bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure in eine Keto-dicarbonsäure verwandelt. Ich konnte nun zeigen, daß die Reduktion der Ketogruppe in der Digitogensäure zu Gitogensäure führt, das bedeutet, daß die beiden benachbarten Hydroxyle des Digitogenins ebenfalls in 3,4-Stellung stehen; die dritte OH-Gruppe haftet an C-Atom 6, eine Auffassung, die durch die Abbauprodukte aus Digitogenin gefordert wird, die ebenfalls von *Windaus* gewonnen worden sind.

Damit ist die Konstitution der drei Sapogenine aus dem Fingerhut im wesentlichen geklärt, eine gewisse Unsicherheit kann nur noch über die Anordnung der Sauerstoffringe in der Seitenkette bestehen. Sehr wahrscheinlich dürfte auch das Sarsa-sapogenin (Parigenin) einen sehr ähnlichen Aufbau zeigen, jedenfalls hat *Jacobs*⁸⁾ auf Grund seiner Versuche eine Konstitutionsformel aufgestellt, die sich vom Tigogenin nur durch die Haftstelle der OH-Gruppe an C-Atom 11 unterscheidet. Wahrscheinlich werden sich bei näherer Untersuchung noch andere Genine vom gleichen Typ in der Natur auffinden lassen.

Weniger weit ist bisher die **Konstitutionsermittlung der Sapogenine der zweiten Gruppe** gelangt. Der kompliziertere Bau dieser Verbindungen, die meisten enthalten fünf Kohlenstoffringe, bedingt nur einen langsamen Fortschritt in der Konstitutionsermittlung, auch ist hier kaum die Hoffnung vorhanden, daß eine Verknüpfung mit der gesicherten Struktur der Sterine gelingen wird. Den ersten tieferen Einblick in den Aufbau dieser Moleküle haben die Arbeiten von *Ruzicka* und Mitarbeitern⁹⁾ gebracht, die sich ebenfalls der Selendehydrationsmethode von *O. Diels* bedient haben. *Ruzicka* isolierte als Dehydrierungsprodukte eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die als 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, 1,2,7-Trimethyl-naphthalin (Sapotalin), Oxysapotalin und 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin erkannt worden sind. Ferner wurden isoliert ein Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$, der nach Zusammensetzung und Ultraviolettabsorption wohl ein Trimethyl-picen (VIII) darstellt, ein Dinaphthyl-kohlenwasserstoff (?) $C_{26}H_{24}$ und ein Dinaphthyläthan-kohlenwasserstoff (?) $C_{27}H_{28}$, deren Aufbau noch nicht geklärt ist.

Ausgehend von dem Gedanken, daß diese Sapogenine als Triterpene oder Triterpenoide aufzufassen sind, also einen Aufbau aus Isopren-bausteinen zeigen werden, haben *Ruzicka* und Mitarbeiter⁹⁾ in Anlehnung an die Konstitution des Tetracyclo-squalens Formeln für Hedera-genin und Oleanolsäure aufgestellt, die von *Kitasato*¹⁰⁾ etwas abgeändert worden sind und die auch *Wedekind* und Mitarbeiter¹¹⁾ als Arbeitshypothese ihren Unter-

⁸⁾ J. C. E. Simpson u. W. A. Jacobs, J. biol. Chemistry **109**, 573 [1935].

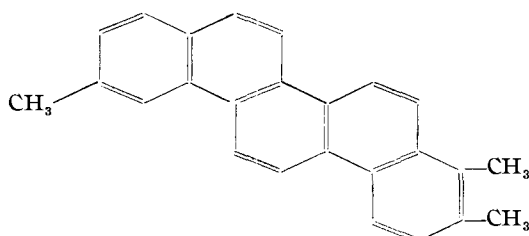
⁹⁾ L. Ruzicka, H. Brüngger, R. Egli, L. Ehmann, M. Furter u. H. Hösl, Helv. chim. Acta **15**, 431 [1932] u. folg.

¹⁰⁾ Kitasato, Acta phytochim. **7**, 170 [1933].

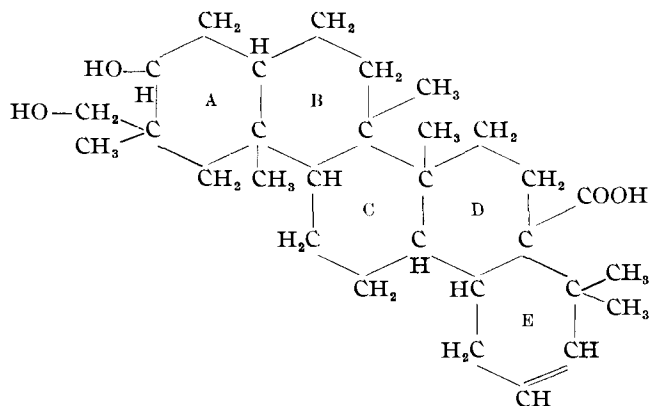
¹¹⁾ W. Aumüller, W. Schicke u. E. Wedekind, Liebigs Ann. Chem. **517**, 211 [1935].

⁷⁾ R. Tschesche, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **229**, 231 [1934]; Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 7 [1935].

suchungen zugrunde gelegt haben. Diese Formeln (IX) vermögen ganz gut die Dehydrierungsprodukte zu deuten, die bei der Selendehydrierung erhalten worden sind. Das Trimethylpicen (VIII) erscheint in diesem Zusammenhang



VIII. Trimethylpicen (?).



IX. Hederagenin.

Oleanolsäure (prim. OH durch H ers.).

als besonders wichtig, da es als aromatischer Grundkörper der Sapogenine der zweiten Gruppe zu gelten haben wird. Die Naphthalin-Kohlenwasserstoffe sind durch Auseinanderbrechen des komplizierten Ringsystems an verschiedenen Stellen bei der Dehydrierung entstanden. Die Formeln für Hederagenin und Oleanolsäure sind natürlich noch unbewiesen und stellen nur den vorläufig besten Ausdruck für den Aufbau dieser Verbindungen dar.

Das Hederagenin ist eine γ , δ -ungesättigte Dioxysäure, die durch starke Mineralsäure zu einem gesättigten Dioxylacton isomerisiert wird, die Einwirkung von Brom führt nach Winterstein zu einem Bromlacton. Die Doppelbindung des Hederagenins liegt in einem Sechsring, dem E-Ring, der über eine Reihe von Zwischenprodukten zu einer Dicarbonsäure aufgespalten werden kann. Die gegenseitige Stellung von Doppelbindung und Carboxylgruppe ergibt sich aus der Tendenz zur Lactonbildung, die γ , δ -Stellung der Doppelbindung ist von Kitasato am Hederagenin und von Wedekind an der Oleanolsäure durch eine Reihe von Untersuchungen gesichert worden. Von den beiden Hydroxylen des Hederagenins liegt eines in Form einer primären OH-Gruppe vor, das andere ist sekundär gebunden, die beiden Hydroxyle stehen sehr wahrscheinlich in 1,3-Stellung. Jacobs und Gustus¹²⁾ erhielten bei der Oxydation eine Ketosäure, die leicht CO_2 abspaltete, die beiden Hydroxyle werden an einen anderen Ring, den A-Ring verlegt. Oleanolsäure unterscheidet sich vom Hederagenin durch das Fehlen der primären OH-Gruppe, doch ist ein Übergang zwischen beiden Verbindungen noch nicht hergestellt worden.

Die Untersuchung der anderen Sapogenine der zweiten Gruppe ist noch weniger weit vorgeschritten. Es darf wohl als wahrscheinlich gelten, daß die obigen Formeln für

Hederagenin und Oleanolsäure ein im wesentlichen richtiges Bild von dem Aufbau dieser Verbindungen geben.

Noch keine Einordnung in eine der großen Gruppen haben das Githagin $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_{11}$ aus dem Samen der Kornrade und der saponinartige Bitterstoff der falschen Chinarinde, China nova, das Chinovin $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_9$ erfahren, von denen das Githagin von Wedekind und Mitarbeitern¹³⁾, das Chinovin von Wieland¹⁴⁾ näher untersucht worden ist. Das Githagin liefert bei der Hydrolyse Githagenin $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_4$ und Glucuronsäure. Githagenin ist ein pentacyclisches Oxy-oxo-lacton, dessen Oxo- und sekundäre Oxygruppe in 1,2-Stellung stehen, und zwar wahrscheinlich in einem Sechsring, denn die Oxydation liefert eine Dicarbonsäure, die bei der Brenzreaktion ein Keton ergibt. Durch Kalischmelze wird eine Seitenkette angegriffen, die auch die Lactongruppe trägt, es werden vier C-Atome unter Bildung einer Oxy-oxo-säure $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4$ abgespalten. Ein hexa-cyclisches System enthält das Sapogenin des Chinovins, die Chinovasäure $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5$, die im Chinovin an eine Methylpentose, die Chinovose, geknüpft ist. Auch hier ist die Konstitutionsermittlung noch zu keinem endgültigen Strukturbild gelangt. Es darf wohl vermutet werden, daß beide Saponine zur zweiten Gruppe der Saponine zu rechnen sind.

Technische Verwendung haben die Saponine vor allem als Waschmittel oder als Zusatz zu Waschmitteln erhalten, da sie nicht alkalisch reagieren, feinere Gewebe nicht angreifen und sich gegenüber Farbstoffen indifferent verhalten. Auch als Zusatz beim Färben und Imprägnieren sind Saponine empfohlen worden, da sie eine größere Benetzbarkeit hervorrufen sollen. In Amerika sind saponinhaltige Seifen zum Rasieren und als Toiletteseifen allgemein im Gebrauch. Von dem großen Schaumbildungsvermögen hat man bei der Konstruktion von Feuerlöschapparaten Gebrauch gemacht, so soll der Perkeo-Feuerlöscher einer Heidelberger Firma Saponine enthalten. Ferner werden Saponine zur Herstellung dauerhafter Emulsionen verwandt, die in England und Frankreich gebräuchlichen Lebertran- und Ricinusemulsionen enthalten eine Kleinigkeit Saponin. Auch als Zusatz zu Schädlingsbekämpfungsmitteln sind Saponine empfohlen worden. Manchen Limonaden und anderen Getränken wird eine Spur Saponin zugesetzt, um ein besseres Schäumen zu gewährleisten. Ebenso enthalten einige Haarpflegemittel Saponine. Technische Verwendung finden vor allem das Saponin der Roßkastanie und der Quillajawurzel.

Im **Laboratorium** wird bei chemischen und physiologisch-chemischen Arbeiten häufig von dem Komplexbildungsvermögen der Saponine mit Sterinen Gebrauch gemacht, dazu wird vor allem das Digitonin benutzt. Auf diesem Komplexbildungsvermögen beruht nach Windaus die entgiftende Wirkung des Cholesterins auf Saponine, die Ransom aufgefunden hat, die Additionsverbindungen vermögen nicht mehr hämolytisch zu wirken. Im allgemeinen tritt ein Mol Saponin mit einem Mol Sterin zu einer Komplexbildung zusammen, nur das Dioscin aus Dioscorea Tokoro soll zwei Moleküle Sterin zu binden vermögen. Ähnlich wie Digitonin sind auch Gitonin, Cyclamin und Solanin befähigt, in Alkohol schwer lösliche Molekülverbindungen mit Cholesterin zu liefern. Wie die Sterine vermögen auch andere Alkohole und Phenole mit Saponinen unter Komplexbildung zu reagieren, so sind solche Verbindungen von Butyl- und Amylalkohol, ferner von Geraniol, Linalool, Carvomenthol, Phenol, Thiophenol

¹³⁾ E. Wedekind u. W. Schicke, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **190**, 1 [1930] und vorherige Arbeiten.

¹⁴⁾ H. Wieland u. K. Kraus, Liebigs Ann. Chem. **497**, 140 [1932] und frühere.

¹²⁾ W. A. Jacobs u. E. L. Gustus, J. biol. Chemistry **69**, 641 [1926].

und vielen anderen bekannt geworden. Nach *Windaus* unterscheiden sich die Molekülverbindungen spiegelbild-isomerer Alkohole mit *Digitonin* in ihrer Löslichkeit oder nur die eine Form bildet eine Additionsverbindung, so daß dadurch eine Trennung solcher Alkohole möglich ist, die auch oft, besonders in der Sterinchemie, durchgeführt worden ist.

Die **Giftigkeit** der Saponine ist bei oraler Darreichung lange Zeit überschätzt worden, es kann wohl heute als sicher gelten, daß solche Mengen, wie sie in den Nahrungsmitteln vorkommen, ohne Schaden vertragen werden. Enthalten doch eine ganze Reihe von Nahrungspflanzen Saponine, wie Spinat, die Rübenarten, Sojabohnen u. a. Die geringe Giftigkeit bei oraler Verabreichung dürfte vor allem auf die Nichtresorbierbarkeit durch den Magen-Darm-Kanal zurückzuführen sein. Interessant ist, daß durch einen Saponinzusatz die Resorbierbarkeit von Nahrungs- und Genußmitteln wie auch Drogen im Verdauungstrakt erhöht zu werden scheint, jedenfalls will man beobachtet haben, daß Fütterungsversuche an Tieren bei Saponinzulagen zu besserem Gewichtsansatz führten als ohne Saponine. Ferner sollen z. B. die pflanzlichen Herzgifte bei oraler Verabreichung in Gegenwart von Saponinen stärker wirken als ohne solche. Im übrigen scheint die Giftigkeit der einzelnen Saponine auch recht unterschiedlich zu sein, sie unterscheiden sich sowohl in ihrer hämo-

lytischen Kraft wie in ihrer Reizwirkung auf die Schleimhäute¹⁵⁾.

Der **therapeutische Wert** der Saponine und Saponindrogen ist sehr umstritten, die Mehrzahl der Pharmakologen steht heute wohl auf dem Standpunkt, daß ihnen außer einer resorptionsfördernden Wirkung keine große Bedeutung zukommt. Diese Ansicht stützt sich vor allem auf die Nichtresorbierbarkeit durch den intakten Darm. Die Benutzung der Sarsaparilladroge als Antisyphilitikum hat daher auch mehr und mehr abgenommen. Eine wichtige Rolle spielen dagegen heute noch Saponindrogen als Expektorantia, besonders Extrakte aus *Radix Primulae* werden von verschiedenen Firmen hergestellt und in den Handel gebracht. Sie zeigen sekretionsfördernde Wirkung, und ihre schleimlösende Fähigkeit läßt ihre Anwendung bei Katarrhen und Bronchitis als nützlich erscheinen.

Vielleicht wird eine weitere chemische Erforschung der Saponine ihnen neue Anwendungsgebiete erschließen, und möglicherweise werden auch die Sapogenine der ersten Gruppe auf Grund ihrer Zugehörigkeit zur physiologisch so interessanten Stoffgruppe der Sterine und Gallensäuren als Ausgangsmaterial zur Gewinnung pharmakologisch wichtiger Verbindungen Bedeutung erlangen. [A. 79.]

¹⁵⁾ Vgl. das Buch von *L. Kofler*, Die Saponine, Wien 1927, Verlag J. Springer.

Optische Untersuchungen über die Konstitution von Lösungen und Gläsern. (Auszug*.)

Von Dr. W. WEYL,

(Eingeg. 31. Juli 1935.)

Abteilungsleiter der Abteilung für Glasforschung am Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Probleme der Glaskonstitution wurden in den letzten Jahren im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Untersuchungen über die spektrale Absorption von Gläsern sowie wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen durchgeführt.

Aus Untersuchungen verschiedener Forscher ist bekannt, daß Absorptions- und Fluoreszenzerscheinungen nicht allein durch die direkt beteiligten Moleküle beeinflußt werden, sondern daß die Umgebung dieser Moleküle, also das Lösungsmittel, hierbei eine entscheidende Rolle zu spielen vermag. Der Gedanke liegt daher nahe, diese optischen Erscheinungen dazu zu benutzen, um Schlüsse zu ziehen auf die Umgebung eines Farbzentrums, insbesondere auf seine Solvation. Die paramagnetischen Ionen sind in wäßriger Lösung stets hydratisiert, und man darf es zweifellos der störenden Feldwirkung der umgebenden Wasserdipole zuschreiben, daß solche Lösungen weder scharfe Absorptionsbanden noch Fluoreszenzvermögen besitzen. Die durch solche Kationen gefärbten Gläser besitzen weniger verwaschene Banden, und einige zeigen ausgesprochene Fluoreszenz, so daß geschlossen werden kann, daß die Störwirkung im Glase geringer sein muß als in wäßriger Lösung.

Als Modellversuch für die strukturvermindernde Wirkung von Solvationsvorgängen wurde gemeinsam mit *E. Kreidl* gezeigt, wie die Feinstruktur des Chinizarins verschwindet, wenn man ein dipolloses Lösungsmittel (Hexan) durch ein solches mit störender Feldwirkung (Alkohol, Nitrobenzol) ersetzt.

Neben der Veränderung der Feinstruktur bewirken Solvationsvorgänge meist auch eine Verschiebung der Absorptionsbanden sowie Veränderung ihrer Intensität. Mit diesen Fragen haben sich vornehmlich *Ephraïm*, *Scheibe*, *Bose* und *Datta* sowie *De Boer* befaßt. Die Vorstellungen dieser Forscher wurden diskutiert und in einigen Punkten erweitert.

Schon für solche Vorgänge im Glase, die man im Prinzip noch hätte analytisch verfolgen können, bot die Untersuchung der Absorptionsspektren eine wertvolle Hilfe. Es war so möglich, den Einfluß zu untersuchen, den die Basizität des Grundglases auf die Lage des **Chromi-Chromat-Gleichgewichtes** ausübt. In den bekannten grünen Chromgläsern kann neben dreiwertigem Chrom noch sechswertiges enthalten sein, das im Glase als Alkalichromat vorliegt. Das Gleichgewicht zwischen beiden Oxydationsstufen hängt außer von den Schmelzbedingungen noch von der Zusammensetzung des Glases ab. Kalisilicate begünstigen gegenüber entsprechenden Natronsilicaten die Bildung der höheren Oxydationsstufe. Unter Heranziehen des Absorptionsspektrums ließ sich so eine Reihe von Oxydationsgleichgewichten, insbesondere die Wirkung oxydierender und reduzierender Beimengungen, studieren.

Wichtiger noch als für die Klärung von Oxydationsvorgängen erwies sich die Untersuchung der Absorptionsspektren für solche Vorgänge, die mit der Bildung und mit dem Zerfall von Molekülen höherer Ordnung verknüpft sind. Die Kationen Co^{++} , Ni^{++} und Cu^{++} vermögen im Glase ebenso wie in wäßriger Lösung Moleküle zu bilden, bei denen dem Zentralatom verschiedene Koordinationszahlen zukommen. Die dadurch entstehenden verschiedenen Farbzentren befinden sich in einem Gleichgewicht, das sowohl durch die Zusammensetzung des Grundglases als auch vor allem durch die Temperatur beeinflußt wird. Mit steigender Temperatur zerfallen die kompliziert gebauten Farbzentren in einfachere, und durch Bestimmung der spektralen Absorption bei verschiedenen Temperaturen konnte gemein-

¹⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „**Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 18**“ und hat einen Umfang von 38 Seiten einschl. 9 Tabellen und 44 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 1. Oktober 1935 Sonderpreis von RM. 4,— statt RM. 5,—. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W35, Corneliusstr. 3. Bestellschein im Anzeigenteil.