

**435. H. P. Kaufmann und C. Fuchs: Die Saponine  
der Sarsaparille-Wurzel.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Zu den am längsten bekannten Saponinen gehören die von verschiedenen mittel- und südamerikanischen Smilax-Arten stammenden Saponine der Radix sarsaparillae. Ihr wässriger Extrakt findet seit dem 17. Jahrhundert als Blutreinigungsmittel und vor allem als Antilueticum therapeutische Anwendung. Vorschriften ärztlicher Zubereitungen sind noch im Deutschen Arzneibuch enthalten (Decoctum Sarsaparillae, Decoctum Zittmanni), jedoch hat die moderne Syphilis-Behandlung die Droge vollständig in den Hintergrund gedrängt. In jüngster Zeit versuchte R. Kober<sup>1)</sup>, der die wirksamen Saponine pharmakologisch eingehend prüfte, erneut das Interesse auf dieses nach seiner Ansicht für die genannte Therapie zum mindesten als Adjuvans wertvolle Heilmittel zu lenken.

Unsere Kenntnisse der Chemie der Saponine stehen noch in den Anfängen. Den ersten Einblick in ihre Struktur verdanken wir den wertvollen, zum größten Teil in diesen »Berichten« niedergelegten Arbeiten von A. W. van der Haar. Zur Gewinnung der Inhaltsstoffe der Sarsaparille sind zahlreiche Versuche angestellt worden.

Unter dem Namen »Parillin« oder »Parillin<sup>2)</sup>«, »Smilacin« (Berzelius, 1826), »Salseparin<sup>3)</sup>« und »Parilinsäure<sup>4)</sup>« wurden teilweise identische Stoffe<sup>5)</sup> auf Grund sich vielfach widersprechender experimenteller Ergebnisse als die wirksamen Bestandteile der Sarsaparille beschrieben. Flückiger<sup>6)</sup> stellte für das Parillin,  $C_{40}H_{17}O_{18}$ , den Charakter eines Glucosids und Saponins sicher. Die letzte Bearbeitung verdanken wir W. von Schulz<sup>7)</sup> und F. B. Power und A. H. Salway<sup>8)</sup>, die durch Hydrolyse neben Glucose einen krystallisierten Stoff von der Formel  $C_{26}H_{42}O_3$  erhielten, der ein Acetylderivat gab.

**Gewinnung der Saponine.**

Zur Verfügung stand eine Honduras-Sarsaparille<sup>9)</sup>, die im Jahre 1918 eingeführt worden war. Die Zeit der Ernte ließ sich nicht feststellen.

Die völlige Veraschung der Wurzel im Platintiegel und die quantitative Bestimmung des Rückstandes ergab:

	% Aschengewicht	% der trocknen Wurzel
SiO <sub>2</sub> . . . . .	18.90	1.25
Al . . . . .	6.33 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1193)	0.42 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.79)
Ca . . . . .	6.07 (CaO 8.5)	0.41 (CaO 0.57)
Mg . . . . .	4.45 (MgO 7.37)	0.30 (MgO 0.50)
K . . . . .	18.65 (K <sub>2</sub> O 22.47)	1.25 (K <sub>2</sub> O 1.51)
Cl . . . . .	6.91	0.46

Der auffallend hohe Gehalt an Aluminium, Calcium und Magnesium soll weiter unten erörtert werden.

<sup>1)</sup> »Zur Kenntnis der Saponin-Substanzen«. Verlag Enke, Stuttgart 1904; »Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponin-Substanzen«, im gleichen Verlag 1916/17; Ärztl. Sachverst.-Ztg. Nr. 10 [1915]; Chem. Ind. 39, 120 [1916].

<sup>2)</sup> Pallotta, J. Pharm. Chem. 10, 534 [1824].

<sup>3)</sup> Thubeuf, J. Pharm. Chem. 18, 734 [1832], 20, 162, 679 [1834].

<sup>4)</sup> Batka, A. 11, 305 [1834], J. Pharm. Chem. 20, 43 [1834].

<sup>5)</sup> Poggiale, J. Pharm. Chem. 20, 553 [1834]. <sup>6)</sup> Ar. 210, 535 [1877].

<sup>7)</sup> Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat 1896, 14, 14. <sup>8)</sup> Soc. 105, I 201 [1914].

<sup>9)</sup> Für Überlassung der Droge sind wir der Aktiengesellschaft F. A. Richter & Co., Chemische Werke, Rudolstadt, zu Dank verpflichtet.

Die Isolierung der in kleiner Menge (nach Flückiger 0.18% der trocknen Wurzel, Power und Salway erhielten aus 22 kg nur 2 g reines Saponin) vorhandenen Saponine aus Extrakten wird durch die Gegenwart zahlreicher, teils schwarzbrauner Begleitstoffe sehr erschwert. Die fein zerschnittene Wurzel wurde nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln heiß extrahiert, wobei in Lösung gingen

mit Chloroform, Ligroin, Benzol insgesamt	1.5%
mit Äther . . . . .	0.5%
mit wasserfreiem Alkohol . . . . .	5 %
mit 50-proz. Alkohol . . . . .	28 %

zusammen 35% des Gewichts der Wurzel.

Aus 4 kg der Wurzel ließen sich mit 96-proz. Alkohol 540 g (13.5%) einer dunkelbraunen, aromatisch riechenden Masse gewinnen, die durch Behandlung mit Äther und Ligroin von harzigen und fettigen Bestandteilen völlig befreit wurde. Der von Power und Salway<sup>10)</sup> aus dem Äther-Extrakt einer Jamaika-Sarsaparille erhaltene krystallisierte Stoff der Zusammensetzung  $C_6H_4O_6$  (»Sarsapinsäure«) konnte nicht isoliert werden. Aus dem Ligroin-Auszug krystallisierte Cetylalkohol (Schmp. 50°) aus.

Die entfettete sirupartige Masse war durch Behandlung mit warmem, völlig wasserfreiem Alkohol in zwei Teile zu zerlegen. Der lösliche Anteil schied beim Einengen zunächst 20 g einer aus Kaliumnitrat und Kaliumchlorid bestehenden Masse aus. Nach Entfernung derselben schied reichlich Äther das Rohsaponin als hellbraune Gallerte ab, die auch nach 8-maligem Umscheiden aus alkoholischer Lösung mit Äther nicht fest wurde, jedoch die typischen Farbreaktionen und die später beschriebenen Hydrolysenprodukte des Sarsasaponins gab.

Der Rückstand der Extraktion mit absol. Alkohol bestand aus 330 g einer erdig-braunen Masse. Er war in 50-proz. Alkohol völlig löslich, zeigte Saponin-Reaktionen und lieferte beim Erwärmen mit verd. Salzsäure beträchtliche Mengen Sapogenin. Die Saponine der Sarsaparille-Wurzel liegen also in einer in absol. Alkohol löslichen Form (Saponin A) und in einer unlöslichen Form (Saponin B) vor. Die gleiche Trennung konnte mit Extrakten der Wurzel, hergestellt mit 50-proz. Alkohol, durchgeführt werden.

#### Reinigung der Saponine.

Zur Reindarstellung der Saponine gab die Dialyse die beste Möglichkeit.

Saponin A: 105 g des Rohsaponins wurden in einer tierischen Membran gegen 3 l täglich erneuertes, später fließendes Wasser dialysiert. Nach 14 Tagen waren noch 20 g (= 19%) des Ausgangsmaterials zurückgeblieben.

Mehrfach aus Alkohol mit Äther umgeschieden, bildete das Glucosid in einer Ausbeute von 3.2 g einen fahlgelben Stoff, der nicht krystallisiert erhalten werden konnte. In heißem Wasser löste er sich zu typisch kolloidalen, stark schäumenden Lösungen. Von Alkalien wird das Saponin leicht gelöst, doch fassen wir diesen Vorgang nicht als Salzbildung, sondern als Pepisation auf, da die Dialyse derartiger Lösungen das Alkali nahezu restlos wieder entfernte. Die zu erwartende leichte Löslichkeit im alkalischen Blutsaft ist für die hämolysierende Wirkung der Sarsasaponine unzweifelhaft von großer Bedeutung. In Alkohol aller untersuchten Konzen-

<sup>10)</sup> I. c.

trationen ist das Saponin A in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, in Äther völlig unlöslich.

Die eingedampften Dialysate der ersten 3 Tage ergaben 32 g, 14 g und 4 g Rückstand, im wesentlichen bestehend aus Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, braunen Bitterstoffen und vor allem beträchtlichen Mengen freier Glucose, die als Phenylosazon und als saures zuckersaures Kalium nachgewiesen wurde.

Die Tatsache, daß ein krystallisiertes Saponin nicht isoliert werden konnte, der hohe Gehalt der Wurzel an freier Glucose und die leichte Spaltbarkeit der Saponine mit Säuren, berechtigen zu dem Schluß, daß u. U. in der Wurzel primär vorhandene krystallisierbare Glucoside durch partielle, jedenfalls fermentative Spaltung zu amorphen Sekundär-glucosiden verändert worden sind. F. B. Power und A. H. Salway<sup>11)</sup> wiesen bereits die Gegenwart eines Enzyms in der Sarsaparille-Wurzel nach, das Amygdalin langsam spaltet. Die sich teilweise erheblich widersprechenden Analysenergebnisse früherer Untersuchungen sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß frisches oder gelagertes Material zur Untersuchung benutzt wurde.

Saponin B: Auch zur Reinigung des in absolutem Alkohol unlöslichen Saponins B erwies sich die Dialyse als gut brauchbar. Von 20 g des Rohmaterials waren nach 10-tägiger Dialyse gegen fließendes Wasser 16 g in der Membrane verblieben. Die Analyse des Rückstandes zeigte einen Gehalt von rund 3 % eines anorganischen Glührückstandes, der sich als Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd und Calciumoxyd erwies.

0.6248 g hinterließen 0.0217 g Aschenrückstand, entspr. 3.47 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO und CaO. 20 g unter gleichen Bedingungen 20 Tage dialysiert, ließen 22 % diffundieren. 0.5454 g des Rückstandes gaben 0.0163 g, entsprechend 3.0 % der genannten Oxyde.

Auch bei weiter fortgesetzter Dialyse konnte ein bestimmter Gehalt an Aluminium, Magnesium und Calcium nicht entfernt werden. Das Saponin liegt somit in außerordentlich schwer dialysierbarer Verbindung mit Aluminium, Magnesium und Calcium vor. Möglicherweise handelt es sich um nicht dialysierbare Adsorptionsverbindungen.

Das Saponin B ist in Wasser und Alkalien löslich, ohne daß dabei Metallhydroxyde gebildet werden. Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich das metallfreie Glucosid bald ab, das in seinen Eigenschaften dem Saponin A sehr ähnlich ist. Beide Saponine geben die gleichen Hydrolysenprodukte. Vielleicht liegt bei Saponin B ein ausgesprochener Säurecharakter vor, und zwar verursacht durch die Gegenwart von Galakturonensäure. Van der Haar<sup>12)</sup> hat derartige Galakturonoid-Saponine in den Blättern von *Aralia montana* angenommen.

Die in der beschriebenen Weise dargestellten Saponine A und B zeigten bei verschiedenen Herstellungen jeweils wechselnde Zusammensetzung. Wir sind deshalb geneigt, die oben erwähnte leichte Abspaltung eines besonders locker gebundenen Saccharid-Anteils nicht nur beim Lagern der Wurzel anzunehmen, sondern auch bei länger andauernden Extraktionsversuchen. Deshalb verzichten wir auf die Anwendung der einen oder anderen der früher gebrauchten Bezeichnungen der Saponine, begnügen uns vielmehr mit der Unterscheidung eines frei von anorganischen Begleitstoffen und in absolutem Alkohol löslichen Saponins (Saponin A) gegenüber einem in dem genannten Lösungsmittel unlöslichen und an Aluminium, Magnesium und Calcium gebundenen Saponin (Saponin B). Von größerem Interesse er-

<sup>11)</sup> I. c.

<sup>12)</sup> B. 55, 3041 [1922].

schien uns die Erkennung der bei Hydrolyse der Saponine entstehenden Spaltprodukte.

#### Hydrolysen-Saccharide.

Die Spaltung der durch Dialyse gereinigten Saponine beginnt bei Behandlung mit 3—5-proz. Schwefelsäure (auch mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure gleicher Konzentration) schon in der Kälte, wird aber erst durch mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad vollständig. Das sich bildende, dunkelgefärbte Sapogenin wurde abfiltriert und wie weiter unten beschrieben behandelt, das Filtrat mit überschüssigem Bariumcarbonat zur Trockne eingedampft. Durch Behandlung mit 90-proz. Alkohol ließ sich der gelbbraunen Masse das Saccharid wieder einziehen. Der danach verbleibende Rückstand, der die Bariumsalze der Galakturonsäure oder Glykuronsäure enthalten kann, gab bei Behandlung mit Wasser eine Lösung, die schon in der Kälte eine beträchtliche Reduktionswirkung gegenüber Fehlingscher Lösung ausübte. Diese bei den Hydrolysen-Filtraten von Sapogenin B besonders auffallende Erscheinung, ferner die Tatsache, daß aus dem saccharid-haltigen Alkohol sich ein Sirup gewinnen ließ, der nach Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure ergab, während Galaktose weder als Phenylsazone noch als *o*-Tolyl-hydrazone nachgewiesen werden konnte, deuten auf die Gegenwart von Galakturonsäure hin. Zur Erkennung der Saccharide wurde der oben beschriebene alkoholische Extrakt zum Sirup eingedampft, mit Wasser wieder aufgenommen und durch mehrfaches Behandeln mit Tierkohle entfärbt. Auf Grund der mit dem so gewonnenen Produkt angestellten Bialschen Orcin-Probe, der Resorcin-Reaktion von Bayer-Rosenthaler, der Phloroglucin-Reaktion von Wheeler und Tollen's und der Pentosan-Reaktion von Schiff konnte auf die Anwesenheit von Pentosen und Methyl-pentosen geschlossen werden<sup>13)</sup>. Es gelang jedoch nicht, Arabinose als  $\alpha$ -Benzyl-phenyl-hydrazone oder *p*-Brom-phenyl-hydrazone und Rhamnose als *p*-Brom-phenylsazone einwandfrei nachzuweisen. Glucose ließ sich als Phenylsazone und durch Oxydation mit Salpetersäure, wobei die oben erwähnte Schleimsäure (Schmp. 212°) gleichfalls gewonnen wurde, als saures zuckersaures Kalium leicht identifizieren. Die erhaltenen Pentosan-Reaktionen lassen mit Sicherheit den Schluß zu, daß Formulierungen der Saponin-Hydrolyse, in denen nur Glucose als Saccharid angenommen wird, den wirklichen Verhältnissen nicht entsprechen.

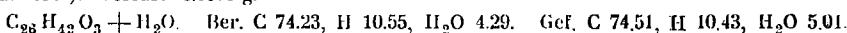
#### Sarsasapogenin.

Das bei der Hydrolyse erhaltene Sapogenin ist durch dunkelgefärbte Bestandteile, deren Menge mit der Konzentration der verwandten Säure und steigender Temperatur der Hydrolyse wächst, stark verunreinigt. Diese dunkelgefärbten Stoffe haben die typischen Eigenschaften der Humin-säuren und sind durch die Einwirkung der Mineralsäure auf die Kohlenhydrate des Glucosids entstanden. Ihre Entfernung gelang, in Anlehnung an die Arbeitsweise von van der Haar, durch Lösen des Rohsapogenins in Alkohol und Fällen mit Na-Alkoholat. Nach 12-stdg. Stehen wurde filtriert, eingeengt und mit Äther versetzt. Im Verlauf weiterer 12 Stdn. schieden sich erneut geringe Mengen dunkler Stoffe ab, während die Flüssigkeit nur noch eine schwachgelbe Farbe hatte. Nach Abdunsten des

<sup>13)</sup> Eine eingehendere Schilderung dieser und auch der vorhergehenden Versuche findet sich in der Dissertation Fuchs (Jena 1923).

Äthers, Ansäuern und Konzentrieren ergab sich ein schwachgelbes Saponin, das, unter Zusatz von Tierkohle aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert, feine, farblose, zu Garben vereinigte Nadeln vom Schmp. 180° (183°, korr.) bildete. Es war identisch mit dem von Power und Salway beschriebenen Produkt.

0.1926 g Sbst.: 0.5262 g CO<sub>2</sub>, 0.1795 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst. (nach 2-stdg. Erhitzen auf 130°): Verlust 0.0073 g.



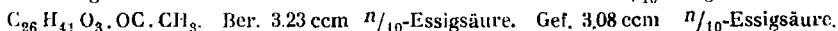
$$[\alpha]_D^{17} (\text{in absolut. Methylalkohol}) = -58.68^\circ.$$

Zur Klärung der Konstitution des Saponins erschien zunächst die Bestimmung der Bindungsweise der 3 Sauerstoffatome wichtig. Die einzige dahinzielende Angabe stammt von Power, der das Saponin acetylierte. Die Nachprüfung bestätigt die Existenz eines *mono*-Acetyl-derivates, dessen Schmp. jedoch zu 127° (statt 137°) gefunden wurde.

0.3 g Sbst. wurden mit 2.0 g wasserfreiem Natriumacetat in 50 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte das Gemisch zu einem Krystallbrei, aus dem nach Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 127° gewonnen wurden, leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Alkohol.

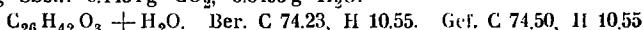
$$[\alpha]_D^{18} (\text{in CHCl}_3) = -57.1^\circ (c = 0.7130; [\alpha]_D = -0.815^\circ \text{ im 2-dm-Rohr}).$$

0.1433 g Differenz nach der Destillermethode: 3.08 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure.



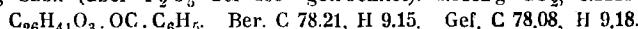
Das entacetylierte Produkt zeigte einen Schmp. von 122°, doch stimmte die Analyse auf eine Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Möglicherweise handelt es sich um eine Racemisierung oder intramolekulare Umlagerung, die bei der Verseifung mit Barytwasser eingetreten ist.

0.0525 g Sbst.: 0.1434 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O.



Auch ein Benzoylprodukt wurde in guter Ausbeute erhalten: 0.35 g Substanz gelangten mit 0.5 g Benzoylchlorid und 1 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in siedender Benzol-Lösung zur Umsetzung. Nach Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids und Umkristallisieren aus Alkohol bleibt eine rein weiße Krystallmasse vom Schmp. 124° zurück.

0.1356 g Sbst. (über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° getrocknet): 0.3882 g CO<sub>2</sub>, 0.1113 g H<sub>2</sub>O.



Auf Grund des Acetyl- und Benzoyl-derivates muß in dem Saponin eine freie alkoholische Hydroxylgruppe angenommen werden. Gegenüber Alkalien und heißer alkohol. Kalilauge erwies sich das Saponin als völlig indifferent, auch ein Veresterungsversuch verlief negativ: eine freie Carbonylgruppe oder eine Säure-lacton-Bindung kommt demnach nicht in Frage. Mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenyl-hydrizin ließ sich unter den verschiedensten Versuchsbedingungen eine Reaktion nicht erzwingen, weshalb auf die Abwesenheit einer Carbonylgruppe zu schließen ist. Eine Alkoxylen-Bestimmung nach Zeisel verlief negativ. Für die beiden restlichen Sauerstoffatome des Saponin-Moleküls bleibt somit nur die Annahme einer schwer löslichen Brückenbindung übrig.

Um das Verhalten des Saponins gegen Brom zu prüfen, wurde es in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und eine Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel tropfenweise zugegeben. Es trat schnell Entfärbung ein; doch gelang es nicht, die Reaktion bei einer offenbar zunächst eintretenden

Addition des Halogens festzuhalten. Der Gehalt der Reaktionsflüssigkeit an Bromwasserstoff wies vielmehr auf eine gleichzeitige Substitution hin. Das bromierte Produkt war braungelb und nicht zur Krystallisation zu bringen. Auch die Oxydation des Sapogenins mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure in essigsaurer Lösung ergab einen nicht näher zu charakterisierenden harzig-zähflüssigen Stoff, der allmählich zu einem farblosen Glase völlig erstarrte. Er hat Säurecharakter, löst sich in Alkali und wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Einen besseren Einblick in die Konstitution des Sapogenins gestattete die Zinkstaub-Destillation desselben im Wasserstoff-Strom, die nach der von van der Haar angegebenen Methodik durchgeführt wurde.

2,5 g des Sapogenins wurden mit 40 g Zinkstaub innig verrieben und die Mischung in einer kleinen Retorte mit Tubus unter gleichzeitigem Durchleiten eines getrockneten Wasserstoff-Stromes im Sandbad schnell erhitzt. Als Vorlage diente ein aufgeschliffenes Destillierkölbchen mit Ansatz, das mit Wasser gut gekühlt wurde. Unter gleichzeitiger Bildung von Wassertropfchen ging zunächst eine leicht bewegliche, hellgelb gefärbte Flüssigkeit über, die mit Steigerung der Temperatur viscoser und dunkelgelb wurde und grüne Fluoreszenz zeigte. Das Destillat betrug 1,85 g, entsprechend 74% des angewandten Sapogenins. Die Wasserdampf-Destillation trennte eine lichtgelbe Flüssigkeit von charakteristischem, terpen-artigem Geruch ab, die nach Aufnehmen mit Äther, Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels  $0.45 = 24\%$  des Gesamtdestillats ausmachte. Durch Zugabe eines Körnchens Natrium wurde sie völlig trocken erhalten. Der Siedepunkt wurde nach Siwołoboff zu  $204-206^\circ$  (748 mm) festgestellt, doch beginnt die Flüssigkeit bei Siedetemperatur sich zu zersetzen.

0,0906 g Sbst.: 0,2923 g CO<sub>2</sub>, 0,0955 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 88,23, H 11,77. Gef. C 87,99, H 11,80.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig (kryoskop. Methode).

Eisessig: 12,80 g; Sbst.: 0,2471 g; beobachtete Depression im Mittel aus mehreren Ablesungen: 0,58%; K = 39; also M = 39.(100.0,2471): (0,58.12,80) = 130. Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>: 136.

Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung weisen unzweideutig auf ein Diterpen hin. Es addiert Brom leicht, ohne dabei feste Produkte zu liefern. Mit Eisessig bzw. Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure zeigte sich die Liebermannsche Cholestanol-Reaktion in genau gleicher Weise wie bei dem Saponin. Das gleiche gilt für den mit Wasserdampf nicht flüchtigen, fast geruchlosen und dickflüssigen Teil des Zinkstaub-Destillats, der wahrscheinlich seine Bildung einer sekundären Reaktion verdankt. Das Sapogenin gibt eine etwas andere Färbung, der die violette Tönung fehlt, die für das Saponin und die Produkte der Zinkstaub-Destillation typisch ist. Bei der Wichtigkeit der Farbreaktionen für die Auffindung der Saponine der Sarsaparille geben wir diese in nachstehender (S. 2533) tabellarischer Übersicht wieder.

A. W. van der Haar<sup>14)</sup> hat bei einer Reihe anderer Saponin-Substanzen ähnliche Verhältnisse vorgefunden. Die dort ausgesprochene Ansicht, daß die beschriebenen Farbreaktionen der Saponine als Terpenkern-Reaktionen anzusehen sind, können wir für die Sarsasaponine durchaus bestätigen. Wir sind auch mit van der Haar<sup>15)</sup> der Meinung, daß Saponine allgemein als Glucoside von Terpen-Akkomplingen betrachtet werden können. Sie sind Reaktionsprodukte eines pflanzlichen Stoffwechsels,

<sup>14)</sup> B. 55, 1054, 3041 [1922].

<sup>15)</sup> Ar. 251, 217 [1913].

der normalerweise in dem Auftreten ätherischer Öle und verschiedener Zuckerarten erkennbar wird. Von hohem biologischem Interesse ist die von vander Haar experimentell bewiesene Verwandtschaft zwischen Saponinen und Cholesterin. Nehmen wir dazu die neuerdings von A. Windaus<sup>16)</sup> durch die Überführung des Pseudocholestan in Cholansäure aufgefundenen Brücke zwischen Cholesterin und Cholsäure<sup>17)</sup>, so eröffnen sich enge genetische Zusammenhänge pflanzlicher und tierischer Stoffwechselprodukte.

**Liebermannsche Reaktion der Sarsasaponine und ihrer Abbauprodukte.**

Substanz	Spur Sbst. in 2 ccm Essigsäure-anhydrid + Spur H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spur Sbst. in 2 ccm Essigsäure-anhydrid + 1 Tropfen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Saponin A	violett, blaugrün, grün, braun (mit grüner Fluoreszenz)	violett, grün, braun (schnelle Abtönung)
Saponin B	violett, grün, braun (mit grüner Fluoreszenz)	violett, grün, braun
Sapogenin C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	langsam gelb mit grünlicher Fluoreszenz, allmählicher Übergang in braun	gelb, grüngelb, braun
Mit Wasserdampf flüchtiges Terpen	violett, blauviolett, braun-gelb, braun	blauviolett, braun (rascher Übergang)
Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Teil d. Zinkstaub-Destillation	rotviolett (anhaltend), violett-rot, braun	rotviolett, braun.

**486. H. P. Kaufmann und W. Mohnhaupt: Zur Theorie der Bildung des Cuprens (Acetylen-Kondensationen, II.).**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Zu den am leichtesten eintretenden Kondensationsreaktionen des Acetylens gehört die Bildung des als Cupren bezeichneten amorphen Stoffes, der sich bei Berührung des Gases mit Kupfer oder Kupferverbindungen bei Temperaturen von 230—300° bildet. Seine physikalischen Eigenschaften, vor allem seine außerordentlich große Oberflächenwirkung (Cupren soll nach A. Wohl<sup>1)</sup> Nitro-glycerin in nahezu 4-mal größerer Menge absorbieren als Kieselgur) und seine Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen, legen den Gedanken einer Verwendung zu technischen Zwecken nahe<sup>2)</sup>.

Cupren ist kein einheitlicher Stoff. Unter dieser Bezeichnung muß vielmehr ein Gemenge von Kondensationsprodukten des Acetylens verstanden werden, dessen Zusammensetzung Schwankungen unterworfen ist. Die empirische Formel wechselt von (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub> bis (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub>. Der geringe Verlust an

<sup>16)</sup> B. 52, 1915 [1919].

<sup>17)</sup> Siehe auch K. Schewen, »Über den Saponin-Charakter der Cholsäure«, in Koberts Beiträgen zur Kenntnis der Saponin-Substanzen, Verlag Enke, 1917, S. 138.

<sup>1)</sup> Schweiz. Patent 89 562 [1921].

<sup>2)</sup> D. R. P. 167 789, 205 705, 378 288, 378 356, Schweiz. P. 95 237.