

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Über den Primel-Kratzstoff und das Saponin von Primula Elatior**

**Aufreither, Hermine**

**1927**



Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

DISSERTATION

über

den Primel -Kratzstoff und das Saponin von Primula Elatior.

von

Magistra ph. Hermine A u f r e i t h e r .

1927

UB INNSBRUCK



+C196956504

I. Ueber den Primel - Kratzstoff.

-----

1)  
Kofler und Brauner hatten durch Versuche festgestellt, dass sich in den unterirdischen Teilen von *Primula veris* und *elatiore* eine Substanz befindet, die Ursache des kratzenden Geschmackes ist, ferner, dass diese in keinem Zusammenhange mit dem darin befindlichen Saponin steht.

Meine eigenen Versuche hatten den Zweck weitere Aufschlüsse über die Natur dieses Kratzstoffes zu bringen. Bei den Versuchen zur Gewinnung des Kratzstoffes aus der Droge zog ich zur Kontrolle der erhaltenen Produkte den Geschmack heran.

Gearbeitet wurde zunächst mit einer Droge die aus *Primula elatior* und *veris* bestand und jedesmal zu diesem Zwecke gemahlen wurde. Die grösste Schwierigkeit, wie aus den Versuchen ersichtlich ist, bestand in der vollständigen Entfernung des störenden Saponins. Wie das am besten zum Ziele führte, sei in den folgenden Versuchen beschrieben.

Um festzustellen welches Lösungsmittel am geeignetesten sei, wurden mehrere Extraktionen durchgeführt und jedesmal durch den Geschmack die Verdünnung bestimmt. So z. B. zeigte sich bei der Extraktion mit 70%igen Alkohol (10 Gramm Droge) mit 50 ccm Alkohol ) wobei 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde, das Filtrat eingeeengt und das Saponin mit Wasser ausgefällt, filtriert und das Filtrat auf 50 ccm ergänzt, folgender Grenzwert: ursprüngliche Verdünnung 1:5.

Von dieser Verdünnung wurde 1 ccm mit 4 ccm destilliertem Wasser verdünnt (Verdünnung 1:25) wo noch deutlich ein kratzender Geschmack zu spüren war. Auf diese Weise wurde weiter verdünnt und es zeigte sich bei der Verdünnung 1:625 noch ein Unterschied gegenüber destilliertem

Wasser. Bei der Extraktion mit 96%igen Alkohol lag die Geschmacks-  
grenze bei einer Verdünnung 1: 375.

10 Gramm Droge wurden nun mit Aether im Soxlet extrahiert, der  
Aether abgedampft und mit Wasser aufgenommen. Dabei entstand ein  
Niederschlag von Saponin, trotzdem Saponine in Aether für unlöslich  
gelten. Das Filtrat zeigte bei der Verdünnung 1:625 noch kratzenden  
Geschmack.

Bei der Extraktion mit Salzsäurehaltigen 70%igen Alkohol lag  
die Grenze bei 1:1250, bei der Extraktion mit salzsäurehaltigen Was-  
ser bei 1:25000. Mit Aceton extrahiert war die Grenze bei 1:5000.  
Am meisten Kratzstoff wurde also bei der Extraktion mit salzsäurehäl-  
tigen Wasser erhalten.

Unter Berücksichtigung obiger Ergebnisse wurde 20 Gramm Droge  
mit 100 ccm 70%igen Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft und mit  
salzsäurehaltigen Wasser aufgenommen. Das ausfallende Saponin wurde  
abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Dabei hinterblieb eine Braune  
etwas verkohlte (durch die Salzsäure) bitterschmeckende Substanz.  
Der Versuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass mit Essigsäure -  
haltigen Wasser aufgenommen wurde und das Saponin durch Filtration  
entfernt. Das eingedampfte Filtrat bildete eine braune, noch zucker-  
haltige kratzende Masse. Diese wurde nun in Alkohol gelöst und mit  
Tierkohle geschüttelt. Von der Tierkohle filtriert zeigte sich das  
eingedampfte Filtrat gänzlich geschmacklos, durch die Tierkohle war also  
der ganze Kratzstoff absorbiert worden. Selbst beim Auskochen dieser  
Tierkohle wurde an den Alkohol nichts abgegeben.

50 Gramm Droge wurde nun mit 70%igen Alkohol 4 Stunden am  
Rückflusskühler extrahiert, das Filtrat vom Saponin durch Fällen mit  
Wasser getrennt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherausschüttelung

bildete eine voluminöse Schwere Masse. Der wässrige Teil hinterliess beim Eindampfen einen braunen, bitter und kratzend schmeckenden Rückstand. Da sich nun vorläufig die Extraktion mit Alkohol und Salzsäurehaltigen Wasser als das beste erwiesen hatte wurde der Versuch in grösserem Masstabe wiederholt, mit dem erhaltenen Rückstand zwecks Reinigung folgende Versuche gemacht :

Löslichkeit: Im heissen Wasser, verdünnter Lauge und Alkohol.

Aussalzversuche: Mit Ammonsulfat und Magnesiumsulfat.

Der durch Ammonsulfat entstandene Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, filtriert und getrocknet. Der Niederschlag war braun und geschmacklos. Das Filtrat, in dem nun der Kratzstoff geblieben war, wurde durch Behandeln mit Alkohol vom Ammonsulfat befreit und eingedampft. Der Rückstand war heller gefärbt, von etwas schwächer kratzen den Geschmack als die ursprüngliche Substanz. Ein anderer Teil wurde in Wasser gelöst und mit frisch gefällten Aluminiumhydroxyd vermengt da dieses bei der Reinigung von einigen Bitterstoffen zum Ziel geführt hatte. Das eingeeengte Filtrat war ohne besonderen Geschmack. Der Niederschlag wurde mit Alkohol einigemale ausgekocht, die vereinigten Filtrate eingeeengt, die einen hellgelben, trockenen, bitterkratzenden Rückstand hinterliessen.

Bei allen diesen Substanzen waren aber noch immer nachweisbare Mengen Saponin vorhanden, zu deren Entfernung so vorgegangen wurde:

In einer Saponin -und Kratzstoffhaltigen Lösung wurde tropfenweise 5%ige Schwefelsäure zugesetzt, vom ausfallenden Saponin filtriert und mit Bariumkarbonat die überschüssige Schwefelsäure gefällt. Das eingeeengte Filtrat war schmierig ohne bitter kratzenden Geschmack. (Absorption des Kratzstoffes an den Niederschlag wie früher an die Tierkohle).

Ein Dialyseversuch, wo eine wässrige Lösung eines kratzenden Rückstandes drei Tage in der Dialysierhülse gelassen wurde unter ~~steter~~ Erneuerung der Aussenflüssigkeit, führte zu keinem Ziele, da der Kratzstoff sowie das Saponin nicht dialysierbar waren.

Sämtliche Versuche wurden nun mit *Primula veris* wiederholt, die zu den gleichen Resultaten führten, obwohl ich gehofft hatte, die kristallisierte Primulasäure eher entfernen zu können als das amorphe *Elatior*-Saponin.

Beim Behandeln einer Lösung von Kratzstoff samt mitgerissenen Saponin mit Magnesiumoxydpulver wurde bis zum Trockenem eingedampft, der Rückstand teils mit Alkohol, teils mit Wasser ausgekocht. Der wässrige eingedampfte Auszug hinterliess einen hellgelben, schwach kratzenden Rückstand.

Der alkoholische Auszug aber war eingedampft, hellgelb, schmierig und vom stark kratzendem Geschmack, aber noch hämolytisch wirkend. Ausserdem war auch noch Magnesiumoxyd nachweisbar.

Da die Extraktion mit Essigsäurehaltigen Wasser und nachherige Reinigung des erhaltenen Rückstandes mit Magnesiumoxyd zu einer verhältnismässig stark kratzenden Substanz geführt hatte, wurde folgende Versuchsanordnung durchgeführt .

20 Gramm Droge wurde mit 100 ccm Wasser und einigen Tropfen Essigsäure am Wasserbad zwei Stunden extrahiert, filtriert und das Filtrat eingeehgt. Das schwachsaure Filtrat wurde mit Magnesiumoxyd versetzt und zum Trockenem verdampft. Der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wurde zwecks Entfernung eventuell gelösten Magnesiumoxyds drei Tage dialysiert. Die in der Hülse enthaltene Flüssigkeit wurde eingedampft und hinterliess einen braunen Syrup von stark bitter - kratzendem Geschmack, der noch bei einer Verdünnung 1:4000 einen deut

lichen Unterschied gegenüber destilliertem Wasser zeigte.

Auf diese Weise wurde also am meisten Kratzstoff gewonnen. Denn bei der Reinigung des Rückstandes mit Magnesiumoxyd und Extraktion mit Alkohol war der Rückstand zwar trocken, aber von nicht so intensiven kratzenden Geschmack.

Diese Versuchen zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit den aus der Literatur bekannten Versuchen über die Darstellung von Bitterstoffen. Denn auch bei den Bitterstoffen zeigte sich häufig eine Abnahme des bitteren Geschmackes, je weiter die Reinigung durchgeführt wurde.

## II. Ueber das Saponin der Primula elatior .

-----

Aus den unterirdischen Organen von Primula elatior liess sich nach Kofler und Brauner <sup>2)</sup> ein Saponin gewinnen, dass als Elatior-Saponin bezeichnet wurde. Das Elatior-Saponin zeigte grosse Uebereinstimmung mit der Primulasäure aus Primula veris, war jedoch nicht identisch mit ihr. Zum Gegensatz liess sich Elatior-Saponin nicht zur Kristallisation bringen. Ein weiterer Unterschied zeigte sich beim Erhitzen der mit Hilfe von Natronlauge oder Natriumkarbonat hergestellten wässerigen Lösungen. Bei länger dauernden Kochen schied sich aus der Lösung des Elatior-Saponins ein feiner, kristallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen rein weiss erhalten wurde. Diese als Natrium-Elatior-Verbindung bezeichnete Substanz konnte man auch direkt aus Primula -Elatior durch Kochen des alkoholischen Auszuges mit Natronlauge oder Natriumkarbonatlösung erhalten. Primulasäure hingegen gab beim Kochen mit Natronlauge keinen Niederschlag, wurde jedoch ein alkoholischer Auszug von Primula veris mit Natronlauge gekocht, so entstand eine Natrium veris - Verbindung. Beide Verbindungen zeigten grosse Uebereinstimmung. Natrium veris-Verbindung war in Wasser leichter löslich. Der wichtigste Unterschied zeigte sich durch Elektro-Dialyse, wo Natrium veris-Verbindung kristallisierte Primulasäure, Natrium -Elatior-Verbindung jedoch amorphes Elatior-Saponin gab.

Worin nun der Unterschied lag, war Zweck meiner weiteren Untersuchungen. Vor allem vermutete man einen Unterschied im Zuckermolekül, der, wie später ersichtlich, nicht vorlag. Zunächst untersuchte ich die Natrium -Elatiorverbindung, da diese am leichtesten rein darzustellen war.

## A.) Na -elator - Verbindung.

1.) Darstellung

Die zerkleinerte Droge wird mit der fünffachen Menge 70%igen Alkohols 4 Stunden am Rückflusskühler extrahiert, abfiltriert, ein Teil des Alkohols abdestilliert. Der eingeeengte alkoholische Auszug wird mit einer gesättigten Natriumkarbonatlösung versetzt, der dabei ausfallende gründliche Niederschlag nach kurzen Erhitzen am Wasserbade abgesaugt und zur Entfernung eventuell mitgerissener Verunreinigungen nochmals filtriert. Das klare Filtrat  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden in dem Sterilisator gegeben, fiel die Natriumverbindung in Form feiner langer Nadeln aus. Nach oftmaligem Dekantieren unter Zufügung von destilliertem Wasser wird der Niederschlag öfters zentrifugiert, bis zur neutralen Reaktion, dann abgesaugt und im Vakuum getrocknet..

2.) Eigenschaften.

Weisse, kristallinische, lange Nadeln. Bei 220 Grad wird die Substanz gelb, später dunkel, bei 242 - 243 Grad schmilzt sie zu einer braunen, klaren Flüssigkeit.

Löslichkeit :

Die Substanz ist löslich in Methyl-Alkohol, 70%igen Alkohol, Natronlauge, in Ammoniak und Wasser in der Wärme. Unlöslich in 96%igen Alkohol, Aether, Chloroform, Aether aceticus, Benzol, und in verdünnten Natriumkarbonat, Natriumchlorid und Kaliumkarbonat-Lösungen.

Aussalzversuch.

Eine geringe Menge wird in verdünnten Ammoniak am Wasserbade gelöst und 10 Minuten mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gekocht, der ausfallende Niederschlag unter öfters Dekantieren bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Abgesaugt und getrocknet ergab es

viel feinere Nadeln, aber von demselben Schmelzpunkt.

Bestimmung des Na-Gehaltes .

1.) Bestimmung. 1.71 %      2. Best. 1.67% Na.

3.) Elementaranalyse.

Die Verbrennung wurde nach Pregl durchgeführt.

1. Best.	3.755 mg Substanz	ergaben.....	7.320 mg CO <sub>2</sub>	-56.18% C
	"	"	.....2.800 mg H <sub>2</sub> O	8.57% H
2. "	3.179 mg	"	.....6.050 "	CO <sub>2</sub> -56.98% C
	"	"	.....2.400 "	H <sub>2</sub> O - 8.13% H
Mittelwert 56.58% C,      8.35% H.				

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann :

1. Best. Phenol 21.1183 - g

Subst. 0.2237 - p      M -  $\frac{1000 \text{ p } C}{D. \text{ g.}}$  - 1004

D. - 0.76 Grad

2. Best. G - 20. 5250

p - 0. 2203

D - 0. 80 Grad      M - 970

4.) Die Zucker der Na-elatior-Verbindung.

1.5 Gramm Na-elatior wurde mit 25 ccm 5%iger Schwefelsäure 11 Stunden in der Druckflasche am Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wurde abgesaugt, mit Wasser nachgespült und der Rückstand nochmals 8 Stunden hydrolysiert mit 20 ccm 5%iger Schwefelsäure. Das zweite Filtrat verhielt sich gegenüber den Reaktionen genau so wie das erste.

Dazu wurde das Filtrat mit Bariumkarbonat am Wasserbade im Ueberschuss versetzt und unter stetem Rühren zum Trockenem verdampft. Hierauf drei bis viermal mit 90%igen Alkohol ausgelaugt und jedesmal

gut abfiltriert. Die vereinigten Filtrate wurden bis auf einige ccm eingeeengt und mit 96%igen Alkohol aufgenommen, um Bariumkarbonatreste zu entfernen. Nochmals abfiltriert, wurde mit Tierkohle entfärbt und eingeeengt, mit 96%igen Alkohol aufgenommen, filtriert und mit dem durch Einengen erhaltenen Syrup folgende Versuche durchgeführt :

Mit konzentrierter Salzsäure und einer Spur Phlorogluzin wurden am Wasserbad einige Tropfen des Syrups erhitzt, dabei entstand eine rotbraune Färbung, später einen Niederschlag. Mit Amylakohol ausgeschüttelt, ging die Färbung in den Alkohol über, ergab jedoch im Spektroskop kein Band. ( Negativ für Pentosen.)

Seliwanoff 'sche Reaktion :

Einige Tropfen des Syrups gaben mit 2 ccm konz. Salzsäure und einer Spur Resorcin am Wasserbad erhitzt eine Rotfärbung. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumkarbonat bis zur Neutralisation versetzt. Dabei färbte sich die Flüssigkeit Orangerot, mit einem Stich ins Violette, das Natriumkarbonat war rosarot gefärbt. Beim Ausschütteln mit Amylakohol (rosarote Farbe) sah man im Spektroskop ein breites Band im Grün, ein schwacher Streifen zwischen Gelb und Rot. (1. Beweis für eine Methylpentose - Rhamnose.)

Mit Fehling'scher Lösung trat nach 1 - 1 1/4 Stunden Reduktion in der Kälte ein unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul.

Rosenthaler Reaktion auf Methylpentosen.

Einige Tropfen des Syrups wurden mit 5 ccm Salzsäure und ein bis zwei ccm Aceton am Wasserbade erhitzt. Nach ca. 10 Minuten trat eine rotbraune Färbung auf, die mit Amylakohol ausgeschüttelt, im Spektroskop eine Linie an Stelle der Natriumlinie zeigte. (Mit reiner Rhamnose Lösung, erhalten durch Hydrolyse aus Quercitrin, verglichen, ergab sich das gleiche - 12. Beweis für Rhamnose. )

Bial'sche Reaktion.

2 ccm einer Orcin-Salzsäurelösung ( 0.1 Orcin in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst und 4 - 5 Tropfen einer Eisenchloridlösung) wurde zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen des Syrups versetzt, kurze Zeit erwärmt und die auftretende braungrüne Färbung mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Dieser war olivgrün gefärbt, zeigte aber im Spektroskop kein Band. ( Keine Pentosenlinien wie bei reiner Arabinose, erhalten durch Hydrolyse von Gummi -Acaciae. ) - Anwesenheit von Methylpentosen oder Aldehydsäuren.

Eine konzentrierte Ammonmolybdatlösung wurde zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen des Syrups erwärmt. Dabei trat nach 10 - 15 Minuten langen Erhitzen eine schwache Blaufärbung auf, die sich beim Stehen verstärkte (Glukose). Bei Fruktose, erhalten durch Rohrzucker -hydrolyse war nach drei Minuten intensive Blaufärbung aufgetreten.

Naphtaresorcin - Reaktion .

Einige Tropfen des Syrups wurden mit 2 ccm konz. Salzsäure 2 ccm Wasser und 1 ccm einer einprozentigen Naphtaresorcin -Lösung versetzt und 10 - 15 Minuten am Wasserbade erhitzt. Vom den ausfallenden Niederschlag nach dem Erkalten abfiltriert, wurde mit Wasser gewaschen und der Niederschlag in 96%igen Alkohol aufgelöst, wobei die zuerst schwach violette Farbe rasch in Braun überging.

Ein Beweis für die Abwesenheit der Fruktose, wo intensive Rotfärbung auftritt.

Einige Tropfen des Syrups mit Alkoholschwefelsäure (7.5 ccm Alkohol, 2 ccm konz. Schwefelsäure ) und 2 Tropfen einer 5%igen alkoholischen Naphtollösung versetzt, wurde am Wasserbad erwärmt, wobei nach ca. 5 Minuten eine gelbgrüne Färbung auftrat. Nach Pinoff müsste bei Anwesenheit von Fruktose nach 3 Minuten Violettfärbung auftreten,

spricht also gegen die Anwesenheit von Fruktose.

#### Aldose -Reaktion nach Berg :

Einige Tropfen des Syrups wurden mit 5 ccm Bromwasser versetzt und in Wasserbade einige Minuten auf 50 - 60 Grad erwärmt. Das Brom ~~-wasser~~ wurde rasch weggekocht und der farblosen Flüssigkeit ca. 5 ccm einer verdünnten Eisenchloridlösung zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde so gleich dunkelgelb. ( Anwesenheit einer Aldose )

#### Glukose -Phenylosazon

Natrium- Elatior -Verbindung wurde 11 Stunden in der Druck - flasche mit 5%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat wurde in der früher angegebenen Weise durch Neutralisation mit Bariumkarbonat der Syrup gewonnen. Dieser wurde mit einem Teil Phenylhydrazin - Hydrochlorid und drei Teilen Natriumacetat 1 1/2 Stunden am Wasser - bade erwärmt, wobei ein Orangeroter Niederschlag entstand. Mit Aceton behandelt, ging das Rhamnose osazon in Lösung, während das Glukose - osazon als braungelber Rückstand zurückblieb. Die Kristalle wurden zweimal aus 96%igen Alkohol umkristallisiert, waren braungelb, der Schmelzpunkt lag nach dem Trocknen im Vakuum, bei 204 - 205 Grad.

#### Rhamnosephenylosazon.

Die oben erwähnte Lösung von Rhamnoseosazon im kalten Aceton wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 70%igen Alkohol umkristallisiert. Das Osazon war gelb, der Schmelzpunkt lag bei 174 Grad.

#### Nachweis der Glukoronsäure.

Die Bariumkarbonatmasse, die die Aldehydsäuren als Bariumsalze enthält, wurde einigemal mit heissen Wasser ausgelaugt. Hierauf die vereinigten Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis in einer kleinen Menge des Filtrates kein Niederschlag mehr ausfiel. Mit festem Bleiacetat wurde die überschüssige Schwefelsäure gefällt, und das Filtrat mit basischem Bleiacetat versetzt, 24 Stunden stehen

gelassen. Hierauf filtriert, wurde der entstandene Niederschlag in konz. Salzsäure gelöst, mit 1 ccm einer 1%igen alkoholischen Naphtaresorcinlösung eine Viertelstunde ins kochende Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen mit Benzol ausgeschüttelt, färbte sich dieses violett (Anwesenheit von Glukuronsäure)

#### Nachweis von Furfurol und Methylfurfurol.

Natrium - Elatior-Verbindung wurde nach dem Verfahren von Tollens mit Salzsäure (spez. Gewicht 1.06) überdestilliert. Das Destillat zeigte mit Phloroglucin gefällt zuerst nur Rotfärbung, bei längerem Stehen bildete sich ein dunkelgrüner Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, in 96%igen Alkohol mit dunkelgrüner Farbe sich auflöste. Die vom Niederschlag filtrierte Lösung war rotbraun und zeigte im Spektroskop eine ganz schwache Linie, die die Na-Linie verdeckte (Furfurol). Die Bildung von Furfurol ist für die Anwesenheit von Glukuronsäure die des Methylfurfurols für eine Methylpentose beweisend.

#### Probe auf Galakturonsäure.

Die Kent-Tollens'sche Reaktion, die auf der Bildung von Schleimsäure durch Oxydation von Galaktose und Galakturonsäure mittels Salpetersäure, beruht, wurde auf diese Weise ausgeführt.

Natrium - Elatior-Verbindung wurde 20 Stunden in der Druckflasche hydrolysiert, filtriert, neutralisiert und mit Bariumkarbonat zum Trockenem verdampft. Die Bariumkarbonatmasse mit heissen Wasser ausgelaugt, wurde eingeengt und von den Bariumkarbonatresten abfiltriert. Das eingeengte Filtrat wurde mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.15 am Wasserbad auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens eingedampft und dann 24 Stunden stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Galakturonsäure scheiden sich Schleimsäurekristalle ab, was hier nicht der Fall war. (Abwesenheit von Galakturonsäure)

Aus allen diesen Reaktionen kann man auf die Anwesenheit von folgenden Zuckern schliessen:

- Glukose: 1.) Aldose-Reaktion nach Berg positiv  
2.) Glukoseosazon.

Gegen Fuktose, das dasselbe Osazon geben würde, sprechen sämtliche Farben-Reaktionen z. B. Seliwanoff.

- Rhamnose: 1.) Bial'sche Reaktion positiv.  
2.) Seliwanoff'sche Reaktion positiv.  
3.) Bildung von Methylfurfurol bei der Salzsäure Destillation.  
4.) Rosenthaler Reaktion auf Methylpentosen positiv.

- Glukuronsäure: 1.) Naphtaresorcän- Reaktion positiv.  
2.) Bildung von Fufurol bei der Salzsäuredestillation.

5.) Das Sapogenin .

2 Gramm Natrium -Elatior -Verbindung, die 32 Stunden in der Druckflasche mit 30 ccm 5 %iger Schwefelsäure hydrolysiert wurde, wurde getrocknet und im Bombenrohr 4 Stunden auf 120 -130 Grad erhitzt. Mit dem Filtrat trat keine Reduktion mit Fehling'scher Lösung ein, weder in der Kälte noch in der Wärme, es war also keine Zucker-  
abspaltung mehr eingetreten. Das Sapogenin, das durch Hydrolyse im Bombenrohr erhalten worden war, wurde mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Trockenschrank bei 80 -90 Grad getrocknet. Das trockene Sapogenin, das amorph war und bräunlich, wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt. Der gelblich gefärbte Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Vakuum getrocknet.

Der Schmelzpunkt lag bei 160 - 162 Grad.

Löslichkeit:

Die Substanz war löslich in Aceton, Alkohol, Aether, Aetheraceticus, Petrolaether, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol und Kampfer.

Unlöslich in verdünnter Natriumkarbonatlösung, Lauge, Wasser, und verdünnten Mineralsäuren.

Mikro- Molekular-Gewichtsbestimmung nach Rast.

In einem kleinem Röhrchen wurde eine kleine Menge Kampfer vom Schmelzpunkt 176 Grad eingewogen, dann ungefähr der 10. Teil Substanz darauf gewogen und das Röhrchen über kleiner Flamme vorsichtig bis zum Schmelzen des Kampfers erwärmt. Von dem erstarrten Schmelzkuchen der Schmelzpunkt bestimmt.

1.) Bestimmung: Substanz 0.102 mg      Die Depression war 6 Grad  
 Kampfer 1.46 "  
 k - 40    D- 6 Grad      M -  $\frac{k \cdot 0.102}{1.46 \cdot 6} \cdot 1000 - 465$

2. Best.      Subst. 0.0194 gr.  
 Kampfer 0.2217 "  
 k - 40    D - 8      M -  $\frac{194.40 \cdot 1000}{221 \cdot 8} - 449$

Der Mittelwert ist 457

B.) Die Natrium -veris -Verbindung.

Natrium -veris-Verbindung wurde in derselben Weise wie Natrium-Elatior-Verbindung dargestellt durch Behandeln eines alkoholischen Auszuges mit Natriumkarbonat, Erhitzen im Sterilisator und Reinigung der Kristalle mittels Zentrifuge.

1.) Eigenschaften:

Die Natrium-veris-Verbindung verhält sich im Bezug auf

Löslichkeit wie die Natrium-Elatior-Verbindung. Nur im heissen Wasser ist sie leichter löslich als Na-Elatior-Verbindung.

Molekular-Gewichtsbestimmung nach Beckmann :

Phenolr 20.9 Gramm

Subst. 0.2173  $M = \frac{1000 \cdot 72 \cdot 0.2173}{73 \cdot 20.9} = \frac{1027}{}$

D - 0.73 Grad

Elementar -Analyse nach Pregl:

1.) Best. 3.878 mg	Subst. ....gaben	7.990 mg CO <sub>2</sub>	-53.16 % C
	..... "	3.000 " H <sub>2</sub> O	- 8.28 % H
2.) Best. 5.206 mg	" .....	10.880 " C O <sub>2</sub>	-51.90 % C
	..... "	3.810 " H <sub>2</sub> O	- 8.38 % H

Mittelwert : 52.53 % C 8.33 % H.

2.) Die Zucker der Na- veris -Verbindung.

1 Gramm Natrium-Veris-Verbindung wurde mit 20 ccm 5%iger Schwefelsäure 20 Stunden in der Druckflasche am Wasserbade hydrolysiert, das Hydrolysat mit Bariumkarbonat im Ueberschuss versetzt, zum Trocknem verdampft und mit 90%igen Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate nach Behandeln mit Tierkohle mit 96%igen Alkohol eingeengt, und mit dem erhaltenen Syrup folgende Reaktionen durchgeführt.

Aldose-Reaktion nach Berg:

Einige Tropfen des Syrups gaben mit Bromwasser erwärmt, auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung dunkelgelbe Färbung.

Seliwanff'sche Reaktion: ( In der Modifikation von Rosin)

Einige Tropfen des Syrups wurden mit Resorcin-Salzsäure bis zur Rotfärbung erhitzt, darauf mit festem Natriumkarbonat neutralisiert, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte. Die Flüssigkeit färbte sich violettrosa, das Natriumkarbonat orange. Mit Amylalkohol ausgeschüttelt,

war im Spektroskop ein breites Band im Grün. ( Mit reiner Rhamnose-lösung ergab sich das gleiche).

Mit Fehling'scher Lösung trat nach einer halben bis Dreiviertelstunde Abscheidung von Kupferoxydul ein.

Mit Alkohol-Schwefelsäure und Naphollösung trat beim Erwärmen nach ca. 5 Minuten blaviolette Färbung ein. ( Bei Natrium-Elatior - Verbindung war schmutzig-grüne Färbung eingetreten).

Nach den Angaben von Pinoff und Cude wurden drei Gramm gepulvertes Ammonmolybdat in 2.5 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst, darauf auf 40 Grad abgekühlt und mit 1 ccm Syrup versetzt. Am Wasserbade auf 40 - 45 Grad erwärmt, trat schwache Blaufärbung nach 10 Minuten ein. Derselbe Versuch mit einer hydrolysierten Rohrzuckerlösung, war nach 10 Minuten intensiv blau gefärbt, der mit reiner Glukoselösung schwach blau. Anwesenheit von Glukose, Abwesenheit von Fruktose.

Die Bial'sche Reaktion mit Orcinsalzsäure ergab braungrüne Färbung und im Spektroskop kein Band. ( Anwesenheit von Methylpentosen oder Aldehydsäuren.)

Rosenthaler'sche Reaktion auf Methylpentosen:

Einige Tropfen des Syrups gaben mit Aceton-Salzsäure nach 10 Minuten langen Erhitzen rotbraune Färbung, die mit Amylalkohol ausgeschüttelt, in diesem überging und im Spektroskop eine schwache Linie an Stelle der Natriumlinie zeigte.

Glukoseosazon:

Ein Syrup, durch Hydrolyse nach der gewohnten Weise gewonnen, ergab, mit salzsauren Phenylhydrazin und Na -Acetat am Wasserbade 1 1/2 Stunden erwärmt, nach der Trennung vom Rhamnoseosazon mittels Aceton, ein dunkelgelbes Osazon vom Schmelzpunkt 203 Grad.

Nachweis von Furfurol und Methylfurfurol:

Beider Salzsäuredestillation nach dem Verfahren von Tollens wurden dieselben Resultate erzielt, wie bei der mit Na- Elatior- Verbindung. Auch die Reaktion auf Glukuronsäure wurde genau so gehandhabt, wie bei Na- Elatior und man erhielt eine schwache violette Färbung des Benzols, die länger bestehen blieb.

Die Zucker waren: Glukose, Rhamnose und Glukuronsäure, also dieselben, die Kofler und Brauner bei der Hydrolyse von Primulasäure gefunden hatten.

C.) Die freie Elatior - Substanz .

-----

Die Freie Elatior-Substanz wurde zunächst durch Hydrolyse von der Na- Verbindung erhalten. Dazu wurde Na-Elatior-Verbindung mit verdünnter Natronlauge am Wasserbade erhitzt, darauf Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt, wo ein deutlicher Umschlag der kristallisierten Natrium- Elatior-Verbindung in das frei amorphe Saponin eintrat. Hierauf noch 1 - 2 Minuten am Wasserbade gelassen, wurde Dekantiert, filtriert und bis zur neutralen Reaktion gewaschen, Getrocknet war die Substanz hellgelb und amorph. Bei 218 Grad wurde sie braun und schmolz bei 224 - 225 Grad zu einer klaren Flüssigkeit. Die Substanz war löslich in verdünnter Natronlauge, Natriumkarbonatlösung, Methylalkohol und schwerlöslich in 96%igen Alkohol. Unlöslich in den organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Chloroform, Aether, Aether-aceticus und in Natrium- Chloridlösung.

Mit Mineralsäuren entstand ein gallertiger Niederschlag.

Auf die andere Weise wurde Freies Elatior-Saponin durch Elektrolyse der Na-Verbindung erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit Wasser aufgeschwemmt, und in die Mittelkammer des Elektro-Dialyse-Apparates gefüllt. Nach 2 - 3 Tagen wurde die Elektro-Dialyse unterbrochen. In der Mittelkammer hatte sich an der Anodenseite eine gallertige, weisse Masse abgeschieden, die nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver darstellte. Nach dem Behandeln mit 96%igen Alkohol wurde die Substanz als ein schmutzig weisses Pulver erhalten. Dieses Saponin zeigte sich gegen über Lösungsmitteln genau so wie das durch Hydrolyse der Na-Verbindung mittels Lauge erhaltene Saponin. Der Schmelzpunkt lag etwas höher bei 226- 227 Grad.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann mit Phenol wurden keine übereinstimmenden Werte erhalten. Es finden wahrscheinlich durch das Phenol Veränderungen im Saponin -Molekül statt.

Die Verbrennung nach Brauner ergab:

54.3 % C      und      8.5% H

#### D.) Das Elatior - Saponin .

-----

Für die Gewinnung des Elatior-Saponins wurde das bei Primula-veris angegebene Verfahren benützt.

Dabei wurde die Droge mit heissem 70%igen Alkohol extrahiert, filtriert, der Alkohol unter Zusatz von Wasser am Wasserbade vertrieben. Das dabei ausfallebde Saponin wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht und im Heisswassertrichter filtriert. Das Filtrat gab, mit Wasser versetzt, einen gallertigen Niederschlag von Elatior-Saponin, der dunkel gefärbt war. Die entfärbende Wirkung der Tierkohle war also sehr schwach. Getrocknet war das Sa-

ponin von brauner Farbe. Das so gewonnene Elatior-Saponin wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge im Wasser gelöst und der Elektro-Dialyse ~~unterworfen~~ An der Anode schied sich nach 1 - 2 Tagen eine gallertartige Masse ab, die, bei 70 Grad getrocknet, braun-gelb war und durch oftmaliges Behandeln mit 96%igen Alkohol unter grossem Substanzverlust gelblich weiss, amorph erhalten wurde.

Bei 220 Grad wurde das Elatior-Saponin dunkel, bei 225 - 226 war es zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Elatior-Saponin wurde nun der Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure unterworfen und das Hydrolysat in der früher angegebenen Weise behandelt und die Zucker-Reaktionen durchgeführt. An Zuckern wurden gefunden : Glukose, Rhamnose, Glukuronsäure.

Das Molekulargewicht nach Beckmann mit Phenol ergab wie bei der freien Elatior-Verbindung zu keinem einheitlichen Wert.

Die Elementar-Analyse nach Pregl ergab:

I.)	4.790 mg	Subst.	-	ergaben	-	9.565 mg	C O <sub>2</sub> -	54.47 %	C
				"		3.200 "	H <sub>2</sub> O -	7.42 %	H
II.)	5.165 "	"	-	"		10.250 "	CO <sub>2</sub> -	54.11 %	C
				"		3.360 "	H <sub>2</sub> O -	7.22 %	H

Daraus ergibt sich die Uebereinstimmung des Elatior-Saponins mit der Primulasäure in Bezug auf Zucker. Während aber hier die Verbrennung von Elatior-Saponin und freien Elatior-Saponin wenig abweichende Resultate liefert, ist es bei Primulasäure und freier veris-Verbindung nicht der Fall, wie folgende Werte zeigen:

Primulasäure :	55.04 %	C	8.03 %	H
Freie veris-Verbindung	54.3 %	C	8.5 %	H

Worin der Unterschied dieser beiden Substanzen, die sonst in den Eigenschaften ( z. B. im Verhalten gegenüber Lösungsmittel, hämolytischer Index ) vollkommen übereinstimmen, liegt, ist noch nicht erwiesen. Durch die Hydrolyse der Na-veris-Verbindung steht fest, dass der Unterschied nicht auf einer Verschiedenheit der Zucker beruht, was ja am nächstliegenden war.

L i t e r a t u r - V e r z e i c h n i s :

-----

- 1.) L. Kofler u. M. Brauner: Arch. der Pharmazie u. Ber. der deutsch pharmaz. Gesell. 1925 Heft 6.
- 2.) L. Kofler u. M. Brauner: Tschirch-Festschrift, 1926, S.351
- 3.) L. Kofler : Arch. d. Pharmazie u. Berichte der Deutsch. pharmaz. Gesellschaft 1924, Heft 4.
- 4.) A.W. Van-der Haar: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosacharideu. Aldehydsäuren.