Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 121 (1941)

Vereinsnachrichten: Sektion für Pharmazie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

15. Sektion für Pharmazie

Sonntag und Montag, 7 und 8. September 1941

Präsident : Prof. Dr. T. Reichstein (Basel)
Sekretär : Dr. W. Schindler (Birsfelden)

1. Jakob Büchi (Zürich). — *Über neuere galenische Arbeiten.*

Einleitend orientierte der Referent über den Stand der wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Arzneidrogenpräparate. Die neuern Arbeiten lassen erkennen, dass eine systematische Bearbeitung der sich stellenden Probleme Eingang gefunden hat in den nach anerkannten Grundsätzen aufgebauten Arbeitsplan. Diese Grundsätze, wie sie bei der wissenschaftlichen Bearbeitung der Herstellung der Arzneidrogenpräparate aufgestellt werden müssen, wurden einer kurzen Besprechung unterworfen. Es wurden bestimmte Anforderungen gestellt, welche die *Ausgangsmaterialien* (Frischpflanze und Droge), die *quantitative Überführung der Wirkstoffe ins Präparat*, die *Beseitigung von schädlichen Ballaststoffen*, die *Konstanz der Zusammensetzung* der Präparate und deren *Haltbarkeit* betreffen. Bei der Herstellung von Arzneidrogenpräparaten, welche Spezialitäten sind, hat es die pharmazeutische Industrie weitgehend verstanden, diesen Anforderungen zu genügen, während für die offizinellen Arzneidrogenpräparate dieses Ziel noch nicht erreicht ist und dafür erhebliche Arbeit notwendig ist.

An Hand einiger prinzipieller Darlegungen und an Hand von Untersuchungsresultaten wurde aufgezeigt, wie bei der wissenschaftlichen Bearbeitung dieser Anforderungen vorgegangen werden kann. Diese Ausführungen betrafen lediglich einige Gesichtspunkte des Postulates, dass die als wirksam erkannten Inhaltsstoffe der Drogen möglichst quantitativ in die Arzneidrogenpräparate übergeführt werden müssen. Diese Anforderung hat sich somit hauptsächlich mit der Frage der *Drogenextraktion* zu befassen, welch letztere bekanntlich eine der wichtigsten Aufgaben der Galenischen Pharmazie darstellt. Der Referent fasst die Droge als Extraktionssystem, bestehend aus folgenden Bestandteilgruppen auf :

1. *Wirkstoffe* (Einzelwirkstoffe und Wirkstoffgruppen).
2. *Nebenstoffe* (Ergänzungsstoffe).
3. *Ballaststoffe* (indifferente oder selbst schädliche).
4. *Pflanzengerüststoffe.*

Bei einer richtig geleiteten Extraktion handelt es sich darum, die Wirk- und Nebenstoffe zu erfassen, eventuell in die Extrakte gelangte Ballaststoffe sind zu beseitigen. Im Gegensatz zu den Arbeitsprinzipien der pharmazeutischen Industrie, welche reine Wirkstoffe isoliert, soll das Arzneidrogenpräparat die wichtigen Nebenstoffe ebenfalls enthalten.

Das *Studium der Drogenextraktion* wurde durch die Besprechung folgender Versuchsreihen illustriert:

a) *Extrahierbarkeit der Alkaloiddrogen:* Die vergleichende Untersuchung der wichtigsten Alkaloiddrogen ergab ein sehr verschiedenes Verhalten je nach der anatomischen Struktur der Droge, der chemischen Bindung und Löslichkeit der Wirkstoffgruppen. Das Postulat der quantitativen Extraktion der Wirkstoffe kann in den meisten Fällen aus ökonomischen Gründen nicht erfüllt werden.

b) *Verschiebung der Zusammensetzung der Wirkstoffgruppen:* Wenn die Extraktion vor dem Erreichen quantitativer Ausbeute an Wirkstoffen abgebrochen werden muss, so besteht die Möglichkeit einer Verschiebung der Zusammensetzung der Wirkstoffgruppe. Ob dies zutrifft, wurde untersucht an Cortex Cinchonae, Radix Ipecacuanhae und Semen Strychni. Wenn auch innerhalb den einzelnen Teilperkolaten einige, allerdings geringfügige Schwankungen festzustellen waren, so darf doch der Schluss gezogen werden, dass bei einer Perkolation mit der 4fachen Menge Menstruum eine ins Gewicht fallende Verschiebung der Zusammensetzung der Wirkstoffgruppen nicht eintritt.

c) *Einflüsse des Extraktionsverfahrens:* Der Verlauf der Drogenextraktion kann durch verschiedene Faktoren, wie Zerkleinerungsgrad, Extraktionsmittel, Säure- oder Alkali-Zusatz, Extraktionstemperatur und Druck beeinflusst werden. An der Perkolation von Chinarinde wurden diese Einflüsse untersucht und einer eingehenden Besprechung unterzogen. Es zeigte sich an Hand der erreichten Resultate, dass zwecks Erreichung eines Extraktionsoptimums jede Arzneidroge systematisch auf diese Faktoren durchgeprüft werden muss.

Die quantitative Überführung der Wirkstoffe und Nebenstoffe in die Arzneidrogenpräparate muss aber nicht nur durch eine günstig geleitete Extraktion sichergestellt sein, sondern auch durch eine verlustlose Überführung dieser Stoffe aus den Drogenauszügen in das fertige Präparat erreicht werden. Dass die Vorschriften der Pharm. Helv. V in dieser Beziehung noch gewisse Mängel aufzeigen, konnte an Hand der Aufarbeitung von Extractum Cinchonae und Extractum Condurango fluidum gezeigt werden. Die Beseitigung dieser Nachteile wird die Aufgabe der nächsten Bearbeitungen sein.

2. Robert Eder und August Müller (Zürich). — *Untersuchungen des Chrysarobins unter Anwendung der chromatographischen Analyse.*

Auf Grund zahlreicher Vorversuche gelang es, das Chrysarobin durch chromatographische Analyse zu zerlegen. Dabei wurden als

Adsorptionsmittel Milchzucker, Natriumsulfat, Bolus-Talk-Gemische, Talk und Bleicherde und als Lösungs- und Eluierungsmittel hauptsächlich Benzol-Petroläther-Gemische, reines Benzol und reiner Petroläther benützt. Bei zweckmässiger Durchführung des Verfahrens konnten aus dem Chrysarobin folgende Stoffe in annähernd quantitativen Mengen isoliert werden :

1. Chrysophansäureanthron	ca.	45 %
2. Emodinanthronmonomethyläther	»	24 %
3. Dehydroemodinanthranolmonomethyläther	»	10 %
4. Chrysophansäure	»	5 %
5. Emodinmonomethyläther	»	3,5 %
6. Emodin	»	0,5 %
7. Emodinanthron	»	0,4 %
8. Rotes Adsorbat auf Natriumsulfat	»	0,2 %

Die Körper 1 bis 6 sind bereits als Chrysarobinbestandteile bekannt. Über ihre Mengen bestanden aber zum Teil sehr widersprechende Angaben. Die Körper 7 und 8 sind zum erstenmal aus Chrysarobin isoliert worden. Die Natur des Körpers 8, der rote Nadeln bildet und sich in konz. Schwefelsäure blau mit Violettstich löst, wird noch genauer studiert. Nicht gefunden wurde durch die chromatographische Analyse das Ararobinol, das in früheren Arbeiten als nicht regelmässig vorkommender Bestandteil des Chrysarobins angegeben wird.

3. Emile Cherbuliez et Paul Boymond (Genève). — *Recherches sur l'huile de croton.*

L'huile de croton est caractérisée par une double action pharmacologique puisqu'elle est à la fois vésicante et purgative ; cela pose immédiatement le problème de l'unicité ou de la multiplicité des substances actives. Cherbuliez, Ehninger et Bernhard [1] ont montré que, par répartition entre de l'éther de pétrole et de l'alcool méthylique aqueux, on pouvait séparer une résine vésicante, non purgative, de l'huile qui restait purgative. Aux arguments apportés ainsi en faveur d'une dualité des principes actifs de cette drogue, nous pouvons en ajouter de nouveaux : la séparation des deux substances (ou groupes de substances) peut encore se faire par adsorption : le sulfate de cuivre déshydraté ou le benzoate de sodium (dans une moindre mesure le noir animal) fixent une certaine proportion de substance vésicante, sans entraîner le principe purgatif ; cette séparation peut se faire finalement par des dissolvants appropriés : les polyalcools extraient d'une solution de l'huile dans de l'éther de pétrole, la substance vésicante, sans diminuer l'effet purgatif de l'huile qui reste.

Nos essais de séparer le principe purgatif de la grande quantité de matières grasses qui lui sert de véhicule, ont été vains jusqu'à présent. Au cours de transformations chimiques qu'on fait subir aux matières

[1] Helv. Chim. Acta *15*, 658 (1932).

grasses, les propriétés purgatives s'atténuent ou disparaissent également progressivement. Cela est notamment le cas pour l'addition d'halogènes ainsi que la saponification par de l'alcali aqueux ou par des lipases ; de même, l'alcoolyse de l'huile produit une atténuation progressive de l'effet purgatif, tandis que l'effet vésicant n'en est pas affecté. Nous avons constaté d'autre part qu'un contact prolongé à chaud de l'huile de croton avec de l'alcool se traduit par une alcoolyse prononcée. Il résulte de ces deux observations que le mode d'extraction de l'huile devrait être adapté à l'application thérapeutique visée : lorsqu'on recherche avant tout l'effet purgatif, l'expression est préférable à l'extraction par de l'alcool, car les tourteaux retiennent alors encore une partie de la résine vésicante ; l'extraction au mélange alcool-éther (préconisée p. ex. par le Codex français) garantit une extraction complète du principe vésicant intacte, malgré l'altération alcoolytique partielle du principe purgatif, qui peut intervenir alors; ce dernier procédé fournira donc un maximum d'huile vésicante.

Une réaction colorée rouge-cerise (chloroforme, anhydride acétique, acide sulfurique concentré) a été très utile, à côté de l'expérimentation biologique, pour suivre la marche des opérations de séparation du principe purgatif ; cette réaction semble suivre une allure parallèle à l'action purgative des fractions obtenues. Comme la ou les substances purgatives n'ont pas pu être isolées, nous ne saurions toutefois affirmer que cette réaction est bien due au corps recherché.

4. Hans Flück (Zürich). — *Die Beeinflussung des Wirkstoffgehaltes von Arzneipflanzen durch das Gebirgsklima.*

Kein Manuskript eingegangen.

5. Hans Flück (Zürich). — *Der Einfluss der Drogenkonservierung auf den Wirkstoffgehalt von Gentiana lutea und Atropa Belladonna.*

Kein Manuskript eingegangen.

6. A. Girardet (Lausanne). — *Weisswurzel oder Feuerwurzel.*

Kein Manuskript eingegangen.

7. A. Mirimanoff (Genève). — *Quelques aspects du problème de la vitamine C dans les végétaux.*

Ce problème peut être abordé en envisageant le triple point de vue de la localisation, de l'origine et du rôle de l'acide ascorbique dans la plante.

Nous retiendrons, avant de conclure, les hypothèses suivantes :

I. *Hypothèse de Giroud.*

«Il y a un rapport direct entre la teneur d'un tissu en vitamine C et la présence de chlorophylle, éventuellement, de carotinoïdes.»

Les nombreux résultats obtenus par divers auteurs en faveur de cette hypothèse rencontrent cependant trop d'exceptions. Les réactions histochimiques, notamment celle de Giroud, manquent de spécificité. On rencontre et on peut obtenir expérimentalement des plantes privées de chlorophylle et riches en vitamine C. Enfin le mécanisme de la réaction de Molisch, invoqué par Giroud en faveur de la localisation dans les chloroplastes de l'acide ascorbique, peut être expliqué en l'absence de cette substance.

II. *Hypothèse de l'activité cellulaire.*

Il y aurait, selon certains auteurs, un rapport direct entre l'activité de la cellule et du tissu et la teneur en acide ascorbique. Plusieurs faits en faveur de cette hypothèse sont rappelés, mais ne suffisent pas à établir une généralisation de ce phénomène.

III. *Hypothèse Gautheret-Mirimanoff.*

Elle tend à expliquer le mécanisme de la réduction argentique au niveau des chloroplastes sans faire intervenir l'acide ascorbique. Il s'agirait d'un phénomène de photolyse.

Cette hypothèse a l'inconvénient de n'apporter aucune lumière sur l'origine de la vitamine C.

IV. *Hypothèse relative à un système fermentaire.*

Divers auteurs ont montré expérimentalement que l'acide ascorbique peut se former en dehors de la photosynthèse à partir d'oses (mannose surtout) dégradés en présence d'un ferment.

Cette interprétation pourrait expliquer la formation de vitamine C lors de la germination.

V. *Le rôle de l'acide ascorbique dans la plante.*

La vitamine C peut jouer le rôle de phythormone (Virtanen) en dehors de son activité en tant que substance redox dans la respiration intracellulaire.

Sa présence est banale, contrairement à celle des alcaloïdes, par exemple. On a essayé de rechercher des «hypovitaminoses C» dans les végétaux, en particulier dans les plantes parasitées. Dans ce cas encore, nous avons obtenu des résultats qui contredisent ceux de la littérature.

Conclusions : Un seul fait subsiste avec certitude : l'extrême variabilité de la teneur en acide ascorbique des végétaux, en fonction de l'espèce ou de l'individu.

Chacune des théories précitées peut expliquer une partie des résultats expérimentaux. On doit envisager aussi l'influence des facteurs édaphiques.

8. Arthur Stoll, Walter Kussmaul und Balthasar Becker (Basel). — *Die wirksamen Stoffe der Senna.*

Die in den Sennadrogen, den Blättern und Schötchen von Cassia angustifolia und Cassia acutifolia, enthaltenen Anthraglykoside waren

bisher nicht in reiner, einheitlicher Form isoliert worden. Durch eine quantitative Ausgestaltung der Bornträgerschen Reaktion, welche bei den Sennaglykosiden erst nach hydrolytischer Spaltung und Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd zu tief rot-violett gefärbten Lösungen in Alkali führt, gelang es, Fraktionierungen quantitativ zu bewerten und zu zeigen, dass die Hauptmenge dieser Glykoside Säuren sind. Auf Grund ihrer Säurenatur konnten sie als Erdalkalisalze abgeschieden werden. Die Aufarbeitung der mit Erdalkalien aus methylalkoholischer Lösung fällbaren Fraktionen führte zur Isolierung von 2 Glykosiden in reiner kristallisierter Form. Von diesen ist das « *Sennosid A* » durch seine geringe Löslichkeit in Methylalkohol und seine Resistenz gegen die Hydrolyse mit Säure ausgezeichnet, während das in Methylalkohol leicht lösliche « *Sennosid B* » schon unter milden Bedingungen hydrolysiert wird.

Bei beiden Sennosiden entsprach die Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$; in beiden wurde ein Aglykongehalt von 62 % festgestellt und in Übereinstimmung damit 1 Mol Glukose auf einen Anthracenrest gefunden. Die Aglykonfraktion, die bei der Spaltung mit Säuren erhalten wurde, blieb bisher bei beiden Glykosiden amorph. Es gelang jedoch, die Aglykone durch Oxydation mit Chromsäure unter milden Bedingungen in *Rheïn,* d. i. 1,8-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure überzuführen. Die Aglykone und daher auch die Sennoside A und B leiten sich also von einem im Anthrachinonkern reduzierten Rheïn ab. Als Formeln der Aglykone erscheinen daher möglich: einerseits das Anthranol des Rheïns, wofür beispielsweise der positive Ausfall der Meckeschen Reaktion, d. i. die tief blau-violette bis schwarze Färbung mit seleniger Säure in konz. Schwefelsäure, spricht, anderseits auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen, die mit geeigneten Derivaten ausgeführt wurden, auch bimolekulare Formeln, die beispielsweise einem Dianthron oder Dianthranol resp. einem Dianthronäther oder Dianthranoläther entsprechen. Für den Unterschied des Sennosids A von Sennosid B ist die Annahme einer Stellungsisomerie der Glukosereste an verschiedenen Hydroxylen der Aglykone naheliegend.

Die Sennoside A und B wurden im natürlichen Mengenverhältnis (ca. 1 : 1) als « *Pursennid* » in die Therapie eingeführt; es kommt ihnen eine milde, durch eine 8—10stündige Latenzzeit ausgezeichnete stuhlfördernde Wirkung zu, deren Mechanismus der Pharmakologe W. Straub in München mit Senna-Extrakten und -glykosidpräparaten in eingehenden Untersuchungen [Arch. exp. Path. Pharmakol. *175,* 528 (1934); *181,* 399 (1936); *182,* 521 (1936); *185,* 1 (1937)] über den Wasserhaushalt des Dickdarmes aufgeklärt hat.

9. Kurt Leupin und I. Steiner. — *Das Ultraviolett in der Pharmazie.*

Die Fluoreszenzanalyse bietet dort besondere Vorteile, wo es gilt, kleinste Mengen nicht nur in reinem Zustande, sondern in Gemengen

nachzuweisen, in welchen mit gewöhnlichen Fällungs- oder Farbenreaktionen nichts zu erreichen ist.

Nach Vorversuchen an Crocus und einigen seiner Verfälschungen wurden die offizinellen Rinden in gepulvertem Zustande systematisch mit Reagenzien behandelt und der Beobachtung unter dem Reichertschen Fluoreszenzmikroskop unterzogen. Es gelang so, genügend Fluoreszenz-Farbenreaktionen zu finden, um jede einzelne Droge von der andern unterscheiden zu können. Unter den Gewebeteilen sind es besonders die Fasern, die nach Zusatz von Reagenzien verschieden aufleuchten. Für die Diagnose nicht weniger von Bedeutung sind die oft charakteristischen Fluoreszenzen, die die zugesetzten Reagenzien annehmen. Diese Erscheinung gestattet es sogar oft, einfach eine kleine Probe des Drogenpulvers im Reagensglas in einige cm³ des Reagens einzutragen und dann makroskopisch die eingetretene typische Fluoreszenz-Reaktionsfarbe der ganzen Flüssigkeit zu beobachten. Von da ist es nur noch ein kleiner Schritt, die gewebe*freien* Drogenpräparate gleichfalls mit Reagenzien zu behandeln, um sie makroskopisch unter der UV.-Lampe zu betrachten.

Beispielsweise kann von allen galenischen Präparaten aus chinesischem und Ceylonzimt, den ätherischen Ölen, den Tinkturen und den aromatischen Wassern, die Stammpflanze mit den gleichen Reagenzien eindeutig festgestellt werden, mit welchen die Drogenpulver selbst unterschieden werden können. Aber nicht nur die reinen Präparate, sondern auch die Verfälschungen, z. B. eine 1 %ige Verfälschung des Ceylonzimtöles mit chinesischem Zimtöl, lassen sich einwandfrei ermitteln.

Ausserdem besteht die Möglichkeit, Kapillarbilder herzustellen und sie ebenfalls mit den Reagenzien zu behandeln. Besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Streifen nicht, wie üblich, mit dem Reagens zu betupfen, sondern mit einem Reagens-Spray zu befeuchten. So geben zum Beispiel die Extrakte von Rhamnus Frangula und Purshianus Bilder mit eindeutig unterschiedlichen Reaktionsfluoreszenzen.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, die grossen Vorteile der Fluoreszenzreaktionen für die pharmazeutische Praxis vor Augen zu führen. Das Verfahren ist berufen, eine grosse Lücke in den Arzneibüchern auszufüllen und für alle galenischen Präparate, deren Kontrolle durch den Apotheker heute in der Luft hängt, einfache und eindeutige Identitäts- und Prüfungsreaktionen zur Verfügung zu stellen.

10. Kurt Leupin (Basel) und I. Steiner. — *Fluoreszenzanalytische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der Ascorbinsäure.*

Einige cm³ der auf Vitamin C zu prüfenden Flüssigkeit oder Lösung werden mit sehr wenig Apomorphinhydrochlorid (ca. 0,05 g) versetzt. Darauf wird mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht.

Fluoresziert das Gemisch anhaltend (auch noch nach 2 Minuten) intensiv blau, ist Vitamin C zugegen.

Mit einer 0,1 n-Jodlösung gelingt es, 1. die Ascorbinsäure und damit die fluoreszenzerhaltende Wirkung quantitativ zu zerstören, und 2. die Fluoreszenz des Apomorphins augenblicklich, sobald alle Ascorbinsäure zerstört ist, auszulöschen. Damit besteht die Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung des Vitamins C : 20 bis 30 cm³ der wässerigen Flüssigkeit oder Lösung versetzt man mit ca. 0,05 g Apomorphinhydrochlorid, macht mit Ammoniak deutlich alkalisch und titriert unter der Ultraviolett-Analysenlampe direkt mit 0,1 n-Jod bis zum Verschwinden der Blaufluoreszenz. 1 cm³ 0,1 n-Jod entspricht 1/20 000 Mol Vitamin C.

11. T. Reichstein, A. Margot (Basel). — *Primula-Saponine (Primulasäuren).*

Die Wurzeln der dunkelgelben Frühlingsschlüsselblume (Primula officinalis Jaquin) sowie der hellgelben, hohen Schlüsselblume (Primula elatior Jaquin) sind ein altes Volksheilmittel und werden insbesondere als Expectorans verwendet. Für die offizinelle Droge sind in der Schweiz beide Arten zugelassen, und die Handelsware enthält meist Gemische von beiden in wechselnder Zusammensetzung.

Als wirksame Bestandteile werden vor allem die in diesen Drogen reichlich enthaltenen Saponine angesehen, die saure Natur besitzen und daher oft als Primulasäure oder Elatiorsäure bezeichnet werden. Obgleich die Saponine der beiden reinen Arten sowie von Handelsdrogen (Gemischen) schon öfters untersucht wurden, besteht keine Sicherheit darüber, ob beide ein und dasselbe oder verschiedene Saponine führen. Die meisten Autoren sehen eher das letztere als wahrscheinlich an.

Zur Abklärung dieser Frage wurde zunächst einheitliches Material beider Pflanzen während der Blütezeit in der Umgebung Basels gesammelt. Daraus wurden unter Anwendung schonender Methoden die Saponine in Form der krist. Natriumsalze isoliert. Sowohl diese Salze wie die daraus gewonnenen, amorphen, freien Saponine aus beiden Primelarten waren so ähnlich, dass sie sich kaum direkt unterscheiden liessen. Trotzdem kann nicht von eigentlicher Identität gesprochen werden, denn es zeigte sich, dass die Saponine beider Primelarten Gemische von mindestens zwei, vielleicht auch mehreren ähnlich gebauten Komponenten darstellen. Es liess sich aber zeigen, dass eine Hauptkomponente, die wir « Primulasäure A » nennen, in beiden Arten reichlich vorkommt. Sie liess sich als einheitlich kristallisierter Methylester isolieren. Die Identität wurde weiter durch völlige Azetylierung gesichert. Auch die perazetylierten Methylester aus Primula elatior und Primula officinalis, die ebenfalls gut kristallisierten, waren identisch.

Durch saure Hydrolyse wird aus dem krist. Methylester der Primulasäure A neben neutralen Zuckern und Uronsäure ein einheitliches « Genin A » erhalten, das sich als Triterpen-triol ($C_{30}H_{50}O_3$) erwies. Alle drei Sauerstoffatome liegen in Form von Hydroxylgruppen vor, daneben ist eine Doppelbindung vorhanden.

Die saure Hydrolyse des nur über das krist. Natriumsalz gereinigten Saponins, das, wie erwähnt, ein Gemisch darstellt, lieferte ausser obigem « Genin A » noch einen anderen Stoff, « Genin B », dem wahrscheinlich die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ zukommt, in der sich nur zwei Sauerstoffatome als Hydroxyle nachweisen lassen. Möglicherweise liegt das dritte als Ketogruppe vor, und es wird vermutet, dass « Genin B » mit « Genin A » nahe verwandt ist.

In der neutralen Zuckerfraktion liessen sich d-Glukose und d-Galaktose eindeutig nachweisen, während die Uronsäure nicht sicher charakterisiert werden konnte.

Es ist wahrscheinlich, dass die von Ruhkopf und Mohs [1] aus Primula elatior über das krist. Ammoniumsalz isolierte amorphe « Elatiorsäure » zur Hauptsache aus « Primulasäure A » besteht und dass das « Elatigenin » dieser Autoren, obgleich sie ihm eine andere Formel zuschreiben, mit obigem « Genin A » identisch ist.

12. Max Kofler (Basel). — *Methoden zur Bestimmung von Vitamin E.*

Vitamin-E-Wirksamkeit kommt in erster Linie dem α-Tocopherol und seinen Estern zu. Die Bestimmung von Vitamin E kann physikalisch durch Aufnahme des Absorptionsspektrums erfolgen, die aber unter Umständen eine weitgehende Abtrennung von solchen Substanzen erfordert, die bei Wellenlängen absorbieren, bei denen die Absorptionsbanden von Tocopherol und seinen Estern liegen (α-Tocopherol absorbiert bei 292 mμ, der Essigsäureester « Ephynal » einige mμ kurzwelliger).

Die chemischen Bestimmungsmethoden gründen sich auf die ziemlich leichte Oxydierbarkeit von Tocopherol. Sie zerfallen in zwei Gruppen. Bei der ersten wird Tocopherol zu Tocopherolrot oxydiert und die Farbintensität dieser Verbindung gemessen (Bestimmungsmethode nach Furter-Meyer). Die Methode ist ziemlich spezifisch, fällt aber auch mit dem biologisch inaktiven Tocopherylchinon positiv aus.

Bei der zweiten Gruppe wird Tocopherol zum Tocopherylchinon oxydiert und der Gehalt aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel respektive aus der Menge des dabei gebildeten Reduktionsmittels gemessen (z. B. der Ferro-ionen bei der Oxydation mit Ferrichlorid). Die potentiometrische Titration mit Goldchlorid nach Karrer-Keller zeigt eine langsame Potentialeinstellung. Elegant ist die Titration mit Cerisulfat und Diphenylamin als Redoxindikator. Sie ist von der Einfachheit einer Säurealkalititration. Glatt verläuft auch die Titration

[1] H. Ruhkopf, P. Mohs, B. *69*, 1522 (1936).

mit Bleitetra-acetat in Eisessig in der Wärme, wobei der Endpunkt potentiometrisch ermittelt wird. Wesentlich bei der Wahl eines Oxydationsmittels ist, dass es bei einer bestimmten Stufe der Oxydation von Tocopherol haltmacht, was nicht bei allen starken Oxydationsmitteln der Fall ist.

Die Reduktion von Tocopherylchinon zu Tocopherol kann in stark saurer Lösung mit Chromochlorid ausgeführt werden. Sie verläuft in der Wärme fast momentan und kann potentiometrisch oder mit Hilfe des Redoxindikators Safranin verfolgt werden.

Es haben noch gesprochen: Hans Mühlemann, Bern; Anton Häfliger, Basel; Kurt Münzel, Aarau.