

529. H. Kiliani: Verarbeitung von Digitalinum germanicum auf sämtliche z. Zt. verwertbare Bestandtheile.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. October 1901.)

In früheren Abhandlungen habe ich angegeben, in welcher Weise aus dem Digitalinum germanicum einerseits das Digitonin¹⁾, andererseits das Digitalinum verum²⁾ gewonnen werden kann. Neuerdings hat sich mir nachstehendes Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung beider Glykoside bestens bewährt.

In einem Kolben von 5 L Inhalt werden 250 g Digitalinum germanicum mittels 1 kg 95-procentigen Alkohols durch schwaches Erwärmen und Umschwenken gelöst. Nach dem Erkalten fügt man allmählich unter Umschütteln 1 kg Aether (0.72) hinzu, und lässt die Mischung, geschützt vor Verdunstung, 24 Stdn. stehen. Dann lässt sich die Lösung A von dem Niederschlag B durch einfaches Abgiessen glatt trennen.

Die Lösung A wird bei Verarbeitung grösserer Mengen von Rohmaterial zuerst durch Destillation im Vacuum³⁾, schliesslich durch Verdampfen in einer tarirten Schale auf dem Wasserbade concentrirt bis zum Syrup (Bildung einer Haut); bei kleineren Mengen verdampft man natürlich direct. Der Syrup wird gewogen, mit der anderthalbfachen Menge Wasser in eine Flasche von passender Grösse gespült, diese bis zum Stopfen mit Aether (0.72) gefüllt, verschlossen und kurze Zeit umgeschwenkt⁴⁾, worauf man einige Tage ruhig stehen lässt. Der Aether nimmt harzige Verunreinigungen weg; er wird abgeblasen, durch neuen ersetzt u. s. w., bis Letzterer farblos bleibt. In der wässrigen Lösung hat sich inzwischen das Digitalinum verum in Form einer dicken Gallerte abgeschieden. Man bringt diese auf eine Nutsche von relativ grosser Oberfläche, lässt gehörig abtropfen und wäscht allmählich aus, mit jeweils kleinen Mengen von Wasser, welchem 5 pCt. Alkohol zugesetzt wurden; dies beansprucht eine grössere Anzahl von Tagen; erst ganz am Schlusse saugt man den Niederschlag zusammen und trocknet ihn auf Thon. Je sorgfältiger und geduldiger dieses Auswaschen durchgeführt wird, desto leichter gelingt das nachherige »Umkrystallisiren« des Digitalins aus 95-procentigem Alkohol⁵⁾ und desto weniger Verlust an dem kost-

¹⁾ Diese Berichte 24, 339 [1891]. ²⁾ Arch. d. Pharm. 233, 309.

³⁾ Apparat von Soxhlet, Chem.-Ztg. 18, 721 [1894].

⁴⁾ Kräftiges Schütteln, sowie unvollständige Fällung der Flasche veranlasst höchst unangenehme Emulsion.

⁵⁾ Arch. d. Pharm. 230, 252.

baren Glykoside erleidet man dabei. Das Filtrat von dem rohen Digitalinum verum enthält das Digitalein¹⁾.

Zu dem eingangs erwähnten Niederschlag B (aus 250 g Digitalinum germanicum) giebt man 500 g 85-procentigen Alkohol und erwärmt sofort auf dem Wasserbade unter Umschwenken bis zu erfolgter Lösung, welche dann ohne Rücksicht auf etwaige schwache Trübung sofort in eine Schale gegossen wird und unter Schutz vor Verdunstung 48 Stdn. stehen bleibt, wobei das Digitonin in so reichlicher Menge ankrystallisirt, dass die Entleerung der erstarrten Masse aus einem Stehkolben mit Schwierigkeiten verbunden wäre. Das Digitonin wird auf der Nutsche abgesaugt, mit dem Minimum von 85-procentigem Alkohol gewaschen und endlich auf Thontellern locker ausgebreitet behufs Trocknung (Ausbeute 45—50 pCt.). Das Rohproduct eignet sich direct zur Spaltung mittels Salzsäure²⁾; für etwaiges Umkrystallisiren gilt die frühere Vorschrift³⁾. Die Mutterlauge des rohen Digitonins sättigt man vorsichtig mit Aether; sie liefert dann beim Stehen im bedeckten Gefässe innerhalb ca. 8 Tagen in der Regel noch eine Kruste von krystallisirtem Digitonin, welches auf diese Weise nahezu vollständig aus dem Rohmaterial gewonnen werden kann.

530. H. Kiliani und B. Merk: Ueber Digitogenin und Digitogensäure.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. October 1901).

Behufs weiterer Erforschung der oben genannten Stoffe haben wir neuerdings deren Darstellungsmethoden verbessert. Wir haben sodann das Digitogenin der Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub (bei Gegenwart von Schwefelsäure) unterworfen, in der Hoffnung, dadurch wenigstens einen Theil des Sauerstoffes beseitigen zu können, und ferner wurde mit der Digitogensäure eine Reihe von Versuchen durchgeführt, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

Darstellung von Digitogenin.

Die früher⁴⁾ gegebene Vorschrift wird zweckmässig durch die folgende ersetzt:

¹⁾ Kiliani und Windaus, Arch. d. Pharm. 237, 458.

²⁾ S. die Abhandlung von Kiliani und Merk.

³⁾ Arch. d. Pharm. 231, 460.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 230, 261.