

61. H. Kiliiani: Ueber Digitonin und Digitogenin.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das wasserlösliche (sog. deutsche) Digitalin pur. pulv. des Handels liefert, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure neben Dextrose und Galactose eine reichliche Menge von Digitogenin, dessen Analyse der Formel $(C_5H_8O)_x$ entsprechende Werthe ergab, während verschiedene Derivate, welche ich schon damals dargestellt hatte, dafür sprachen, dass $x = 3$ zu setzen, also $C_{15}H_{24}O_3$ als die Formel der Substanz zu betrachten sei. Auf Grund dieser Resultate hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass dem Glycosid Digitonin, der Muttersubstanz des Digitogenins²⁾, die Formel $C_{27}H_{44}O_{13}$ zukomme. Die Richtigkeit dieser — zu jener Zeit keineswegs einwurfsfreien — Schlussfolgerung konnte ich bald darauf bestätigen, indem es gelang, das Glycosid im krystallisirten Zustande zu isoliren. Die Darstellung des reinen Digitonins und die Beschreibung seiner Eigenschaften, sowie die Gewinnung einiger Abbauproducte des Digitogenins sollen den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden.

Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften des krystallisirten Digitonins.

Das Digitonin krystallisirt mit grösster Leichtigkeit aus 85 procentigem Alkohol (spec. Gewicht 0.831 bei 20° C.), während es sich aus stärkerem Alkohol nur amorph, aus schwächerem dagegen weniger vollständig und zumeist ebenfalls in unkrystallisirtem Zustande abscheidet. Da der Gehalt des im Handel vorkommenden Digitalins pur. pulv. an Digitonin je nach dem Rohmaterial und der Darstellungsmethode ein wechselnder sein wird, empfiehlt es sich, zunächst durch Vorversuche mit kleinen Quantitäten diejenige Menge von Alkohol obiger Concentration auszumitteln, welche die glatteste Abscheidung des Glycosids ermöglicht. Bei dem Material, welches mir von der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof gütigst zur Verfügung gestellt wurde, erwies es sich am besten, 1 Theil Roh-Digitalin mit vier Theilen Alkohol (0.831) zu übergiessen. Die Substanz verwandelt sich beim Umschütteln sofort in einen Syrup und löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile auf; der Rest wird durch Erhitzen auf 50—60° leicht in Lösung gebracht. Lässt man hierauf die Flüssigkeit, welche durch eine zwar voluminöse, aber quantitativ sehr geringfügige, flockige Ausscheidung getrübt erscheint,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1555.

²⁾ Schmiedeberg, Arch. exper. Pathol. 3, 16.

ohne Filtration langsam abkühlen, so beginnt nach kurzer Zeit das Digitonin in weissen Würzchen auszukrystallisiren und nach ca. 12 Stunden ist die Abscheidung beendet. Die Hauptmenge der stark roth gefärbten Mutterlauge kann einfach abgegossen werden; die Krystallmasse wird auf einem Saugtrichter durch Decken mit Alkohol von gleicher Concentration ausgewaschen und schliesslich trocken gepresst. Ich gewann so regelmässig 43—45 pCt. rohes Digitonin; aus der Mutterlauge lassen sich durch ein etwas complicirteres Verfahren noch ca. 6—8 pCt. abscheiden, sodass der Gesamtgehalt meines Ausgangsmaterials an dem genannten Glycoside etwa 53 pCt. betragen dürfte.

Zur weiteren Reinigung löst man 1 Th. Digitonin in 12 Th. kochenden 85 procentigen Alkohols, erhitzt die Lösung noch 2 Minuten mit Thierkohle und filtrirt. Nach dem Erkalten scheiden sich beim Reiben der Gefässwände sehr rasch feine, zu Würzchen vereinigte Nadeln aus. Doch ist es zweckmässiger, die Lösung langsam abkühlen zu lassen und nicht zu reiben, weil dann die im Verlaufe von etwa 12 Stunden gebildeten Kryställchen compacter und reiner sind. Die erste Krystallisation beträgt ca. 45 pCt. des Rohproductes, die Mutterlauge liefert nach entsprechender Concentration noch mehrere Portionen; doch sei besonders darauf hingewiesen, dass bei freiwilliger Verdunstung der Lösungen vorwiegend amorphe Rückstände erhalten werden, ferner dass in allen Fällen, wo keine Filtration nöthig ist, nur 10 Th. Alkohol (0.831) auf 1 Th. Glycosid genommen zu werden brauchen.

Die Zusammensetzung des völlig reinen, bei 100° getrockneten Digitonins unterscheidet sich nun von derjenigen, welche ich früher vermuthet hatte, nur durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser:

0.1768 g lieferten 0.3528 g Kohlensäure und 0.1203 g Wasser.

	Ber. für $C_{27}H_{44}O_{13} + H_2O$	Gefunden
C	54.54	54.42 pCt.
H	7.74	7.56 »

Die Verbindung bleibt beim Erhitzen in der Capillare bis 220° rein weiss, bei 225° beginnt sie zu sintern und erweicht dann allmählich bis 235° unter Gelbfärbung.

Das Glycosid ist linksdrehend; ich fand bei einer nur annähernden Bestimmung für eine Auflösung von 2.8 pCt. Substanz in 75 procentiger Essigsäure $[\alpha]_D = -50^\circ$. Es verursacht nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Boehm in Leipzig keinerlei Herzwirkung und das Gleiche gilt von sämmtlichen, unten zu beschreibenden Derivaten des Digitogenins.

Während das amorphe Digitonin Schmiedeberg's sich in Wasser in jedem Verhältnisse löste, erweist sich das krystallisirte Präparat als sehr schwer löslich: Selbst 100 Th. kalten Wassers ver-

anlassen noch keine vollständige Lösung; beim Erhitzen löst sich die Substanz bedeutend leichter, scheidet sich aber beim Erkalten nicht wieder ab und die heiss bereitete Lösung zeigt immer ein Opalisiren¹⁾, wie dies auch beim Inulin und Glycogen beobachtet wird.

Mit conc. Schwefelsäure giebt das Digitonin eine rothgefärbte Lösung, zu vergleichen mit einer verdünnten Lösung des Eisenrhodanids; durch Zusatz eines Tropfens Bromwassers wird die Intensität dieser Reaction bedeutend verstärkt. Concentrirte Salzsäure erzeugt eine farblose Lösung, welche erst durch längeres Stehen oder durch Erhitzen gelb bezw. roth wird; erhitzt man das reine Glycosid unter den früher beim käuflichen Digitalin angewendeten Bedingungen mit verdünnter Salzsäure, so erhält man nahezu die berechneten Mengen von Digitogenin, Dextrose und Galactose.

Das so gewonnene Digitogenin erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem seiner Zeit beschriebenen; namentlich führte auch die Analyse zu dem gleichen Resultate.

0.1928 g bei 105° getrocknete Substanz lieferten 0.5049 g Kohlensäure und 0.1665 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{24}O_3$	Gefunden
C 71.43	71.42 pCt.
H 9.52	9.59 »

Die gleichzeitige Bildung von Galactose und Dextrose wurde durch Oxydation des Zuckergemisches nachgewiesen, wobei neben Schleimsäure eine Zuckersäure erhalten wurde, deren saures Kaliumsalz in Uebereinstimmung mit den Angaben E. Fischer's²⁾ nach dem Erwärmen mit Salzsäure die entsprechende Rechtsdrehung zeigte.

Derivate des Digitogenins.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen von Digitogenin mit conc. Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Einschmelzrohre entsteht in grosser Menge ein jodhaltiges Harz; dabei bildet sich, wie besondere, nach den Angaben Zeisel's³⁾ durchgeführte Versuche lehrten, weder Methyl- noch Aethyl-Jodür.

Acetylierung. Erhitzt man 1 Th. Digitogenin mit 1 Th. wasserfreiem essigsäurem Natrium und 6 Th. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so tritt alsbald lebhaftere Reaction ein. Nach einstündigem Kochen giesst man die hellröthliche Lösung in feinem Strahle in viel

¹⁾ Diese Erscheinung ist vielleicht durch den immer vorhandenen, geringen Aschengehalt (ca. 0.1 pCt.) bedingt, wenigstens verschwindet sie sofort auf Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Salzsäure; auffallender Weise waren aber die Lösungen in 85procentigem Alkohol klar.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2623.

³⁾ Monatsh. 6, 989.

kaltes Wasser, lässt einige Stunden stehen, bis die ausgeschiedene Masse hart geworden, giesst dann die Flüssigkeit ab, verreibt das Product mit Wasser und wäscht es schliesslich vollständig aus. Die getrocknete Substanz wird in der doppelten Gewichtsmenge kochenden absoluten Alkohols gelöst; beim Erkalten beginnt sofort die Ausscheidung von hübschen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 178° schmelzen und in warmem absoluten Alkohol, in Aether und in Eisessig sehr leicht löslich sind. Die Lösungen in Alkohol oder Aether liefern bei freiwilliger Verdunstung regelmässig amorphe Rückstände; man muss also zum Umkrystallisiren immer das Minimum von Lösungsmittel verwenden. Der bei 100° getrocknete Körper hat die Formel $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)$.

0.1297 g lieferten 0.3286 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{15}H_{22}O_3(C_2H_3O)_2$	für $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)$	
C	67.86	69.39	69.10 pCt.
H	8.33	8.84	9.20 *

Demnach liegt ein Monoacetyldigitogenin vor; zu dem gleichen Producte gelangt man, wenn an Stelle des essigsäuren Natriums concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel benutzt wird, wegen die Anwendung von Chlorzink zu amorphen und deshalb nicht weiter untersuchten Verbindungen führt. Das Resultat der Acetylierung steht in einem gewissen Widerspruche mit der Thatsache, dass aus dem Digitonin gleichzeitig zwei Zuckerarten abgespalten werden, wonach man das Vorhandensein von zwei Hydroxylen im Digitogenin vermuthen möchte. Sollte vielleicht das Digitonin ein Glycosid des Milchzuckers sein?

Oxydation durch Chromsäure. Uebergiesst man 1 Th. Digitogenin mit 30 Th. Eisessig, so löst sich beim Umschütteln rasch die Hauptmenge der Substanz auf. Man giebt nun zu der trüben Flüssigkeit im Verlaufe von 4 Stunden nach und nach eine Lösung von 0.7 Th. krystallisirter Chromsäure in 1.4 Th. Wasser und 7 Th. Eisessig. Sobald alle Chromsäure reducirt ist, setzt man zur klaren grünen Lösung das gleiche Volumen Wasser und schüttelt 6 mal mit Aether. Die sämmtlichen Auszüge, von denen die zwei ersten intensiv grün gefärbt sind, werden in einem Kolben vereinigt und über Nacht stehen gelassen, wobei sich eine concentrirte Lösung von essigsäurem Chrom zu Boden setzt. Man giesst den Aether, der trotzdem noch ziemlich viel Chrom enthält, ab, destillirt und verdampft die zurückbleibende essigsäure Lösung auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut. Die innerhalb 12 Stunden in reichlichem Maasse entstandenen Krystalle (feine Nadeln) werden abgesaugt, zuerst mit möglichst wenig 50 procentiger Essigsäure (bis zur völligen Ver-

drängung der grünen Mutterlauge), schliesslich mit Wasser gewaschen und trocken gepresst. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen auf die Hälfte ihres Volumens noch eine zweite Krystallisation, so dass man im ganzen ca. 60 pCt. Ausbeute an rein weissem, krystallisirten Oxydationsproduct erhält. Dieses löst sich in 10 Th. heissen absoluten Alkohols bis auf ganz geringen Rest auf; man filtrirt in einen Kolben ¹⁾ und erhält nach einigen Stunden eine reichliche Krystallisation, welche zum zweiten Male aus nur sechs Theilen Alkohol umkrystallisirt wird, weil jetzt die Filtration wegfällt. Man erhält so farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln oder auch dünne Prismen, leicht löslich in Chloroform und heissem Eisessig, noch ziemlich leicht in kochender 50 procentiger Essigsäure, schwerer in kaltem Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, sehr schwer benetzbar. Freiwillige, rasche Verdunstung der Lösungen führt auch hier meist zu amorphen Rückständen.

Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Substanz; nach dem Befechten mit verdünntem Alkohol reagirt sie deutlich sauer und löst sich leicht in ätzendem wie in kohlen saurem Alkali. Die bei 100° getrocknete Verbindung, welche Digitogensäure heissen soll, wird beim Reiben stark elektrisch, schmeckt ausserordentlich bitter, beginnt bei 146° zu erweichen, ist aber bei erst 150° völlig in eine blasige Masse verwandelt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_{22}O_4$:

0.1238 g ergaben 0.3014 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	66.14	66.39 pCt.
H	8.66	8.81 »

In Uebereinstimmung damit befindet sich das Resultat einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, welche von Hrn. Dr. von Klobukow ausgeführt wurde: 0.2075 g veranlassten nämlich bei Anwendung von 100 g Eisessig eine Depression von 0.032°, woraus sich das Moleculargewicht 252.9 ergibt (berechnet 254).

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit obiger Formel liefert der Metallgehalt des krystallisirten Magnesiumsalzes. Benetzt man die Säure zuerst mit etwas Alkohol, fügt dann stark verdünnte Kalilauge hinzu, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, und verdünnt hierauf die filtrirte Lösung soweit, dass Magnesiumnitrat (1 : 10) eben noch eine ganz schwache Trübung hervorruft, so scheidet sich nach Zusatz von überschüssigem Reagens innerhalb 24 Stunden das Salz in weissen Krusten (Wärzchen von feinen Nadelchen) ab, welche durch kaltes Wasser ausgewaschen werden.

¹⁾ Beim Stehenlassen der concentrirten Lösungen in Schalen efflorescirt die Substanz in höchst unangenehmer Weise.

0.2429 g im Vacuum getrocknetes Salz lieferten 0.0187 g Magnesiumoxyd.

Ber. für $(C_{14}H_{21}O_4)_2Mg$	Gefunden
Mg 4.51	4.61 pCt.

In ganz ähnlicher Weise kann man ein krystallisirtes Cadmiumsalz von gleichem Habitus darstellen.

Die Digitogensäure ist also einbasisch; auch beim Erhitzen mit überschüssigem, verdünntem Alkali vermag sie nicht mehr Metall zu binden; durch concentrirtes Alkali erleidet sie dagegen eine tiefer gehende Spaltung.

Die Zusammensetzung der Digitogensäure bot den ersten Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Moleculargrösse des Digitogenins, welchem demnach sowie unter Berücksichtigung seiner Elementarzusammensetzung höchst wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ zukommt¹⁾.

Als Nebenproducte bilden sich bei der Einwirkung der Chromsäure wahrscheinlich Formaldehyd oder Ameisensäure; eine Kohlensäureentwicklung ist nicht zu beobachten; in der stark grünen Mutterlauge der Digitogensäure steckt neben einer geringen Menge eines schwer krystallisirbaren, aldehyd- oder ketonartigen Körpers noch eine grosse Quantität einer ebenfalls hochmolecularen Säure, welche das Chrom merkwürdig fest gebunden enthält und bisher keinerlei krystallisirte Derivate lieferte.

Oxydation der Digitogensäure durch Kaliumpermanganat. Die Säure wird durch dieses Reagens schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht oxydirt und zwar erhält man verschiedene Producte, je nach der Menge des gleichzeitig anwesenden Alkalis.

a) Wird 1 Th. Digitogensäure in 10 Th. Kalilauge (1 : 10) gelöst und nach Verdünnung auf 100 Th. mit Kaliumpermanganat (1 : 50) in kleinen Portionen versetzt, so bleibt die rothe Farbe plötzlich unverändert, sobald auf jedes Molekül $C_{14}H_{22}O_4$ ein Atom Sauerstoff verbraucht wurde. Aus der durch wenige Tropfen Alkohol entfärbten und filtrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure eine in Wasser unlösliche, amorphe Säure aus, welche in diesem Zustande äusserst schwer auszuwaschen und nach dem Trocknen in Alkohol, Chloroform, Essigsäure etc. nur spurenweise löslich ist, so dass von einem Umkrystallisiren auf diesem Wege keine Rede sein kann. Es gelingt dagegen sehr leicht, die Säure direct in krystallisirter Form zu gewinnen, wenn man zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate vom Mangansuperoxyd zunächst $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes 93 pro-

¹⁾ Moleculargewichts-Bestimmungen nach Raoult (in Eisessig) ergaben beim Digitogenin Werthe, welche gegen 360 liegen: doch sprechen verschiedene andere Beobachtungen für die Existenz einer Molecularverbindung zwischen Substanz und Lösungsmittel.

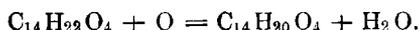
centigen Alkohol und dann an Stelle der Salzsäure 50 procentige Essigsäure in nicht allzu grossem Ueberschusse setzt. Durch diesen Kunstgriff wird die Abscheidung der Säure (wenigstens was deren Hauptmenge betrifft) nur um Secunden oder höchstens einige Minuten verzögert, diese geringe Verzögerung reicht aber hin, um einen rein krystallinischen Niederschlag (stern- oder warzenförmig gruppirte Nadelchen) zu erhalten. Das nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zu filtrirende Product ist sehr leicht auszuwaschen, seine Menge beträgt ca. 70 pCt. vom Gewichte der angewandten Digitogensäure. Die bei 100° getrocknete Säure erweicht erst gegen 250° , sie ist in den üblichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, so dass z. B. 100 g Eisessig 0.3 g Säure noch nicht ganz zu lösen vermögen, beim Reiben wird sie ganz ausserordentlich elektrisch. Eine grössere Anzahl von Analysen führte übereinstimmend zu der Formel $C_{28}H_{42}O_9 = 2C_{14}H_{20}O_4 + H_2O$.

I. 0.1684 g gaben 0.3966 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.

II. 0.1537 g gaben 0.3625 g Kohlensäure und 0.1123 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	64.36	64.23	64.32 pCt.
H	8.04	7.95	8.11 »

Die Entstehung der Säure ist demnach auszudrücken durch die Gleichung:



Sie soll Oxydigitogensäure heissen; nach dem gleichen Verfahren wie ihre Muttersubstanz lässt sie sich in ein sehr schwer lösliches, krystallisirtes Magnesiumsalz (zu Warzen vereinigte Nadelchen) verwandeln; in diesen wurden 4.74 pCt. Magnesium gefunden, während die Formel $(C_{14}H_{19}O_4)_2Mg$ 4.56 pCt. Metall verlangt. Auch diese Säure ist also einbasisch: zu ihrer Darstellung kann man sich auch des Ferricyankaliums an Stelle des Permanganats bedienen, doch ist dieser Tausch nicht gerade vortheilhaft.

b) Werden im Gegensatz zum Verfahren a) auf 1 Th. Digitogensäure drei Theile Aetzkali genommen, die übrigen Bedingungen aber beibehalten, so wird bedeutend mehr Permanganat verbraucht, das Ende der Reaction ist freilich weniger scharf zu erkennen. Man verwendet zweckmässig auf 1 Th. Digitogensäure 2 Th. des Oxydationsmittels, welche im Verlaufe von etwa 4 Stunden zugegeben werden; die rothe Farbe bleibt zum Schlusse 12 Stunden stehen. Man entfärbt wieder mit wenig Alkohol, filtrirt, setzt zu Filtrat und Waschwasser $\frac{1}{4}$ von deren Gewicht an 93 procentigem Alkohol und dann überschüssige Salzsäure. Die sofort entstehende, relativ schwache Abscheidung (I) wird rasch durch ein Faltenfilter abgesondert; dieselbe besteht aus einem Gemenge von Oxydigitogensäure und einer

zweiten, von mir Digitsäure genannten Verbindung, deren Hauptmenge jedoch in der abfiltrirten Lösung enthalten ist und bei mehrstündigem Stehen der letzteren zum grössten Theile in Form von hübschen, warzen- oder büschelförmig gruppirtten Nadeln auskrystallisirt (II). Mutterlauge und Waschwasser dieser zweiten Ausscheidung werden wieder neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit etwas Chlorcalcium versetzt, worauf sich oxalsaurer Kalk abscheidet; die abermals filtrirte Lösung säuert man an und schüttelt dieselbe ohne Rücksicht auf den entstehenden amorphen Niederschlag 6 bis 10 mal mit Aether. Beim Abdestilliren des letzteren verbleibt ein gelber Syrup; diesen erwärmt man mit (nicht zu viel) 50 procentigem Alkohol im Wasserbade, wodurch nochmals eine kleine Quantität Digitsäure zur Krystallisation (III) gebracht wird. Die Mutterlauge hiervon gab bisher nur amorphe Producte.

Die Säurefractionen I und II untersucht man vor Allem auf ihren Schmelzpunkt; reine Digitsäure schmilzt nämlich bei 192° , die Oxydigitogensäure erst gegen 250° . Die Fraction II (sowie auch III) wird zumeist direct den ersteren Schmelzpunkt besitzen; sollte dies nicht der Fall sein, so ist sie nach folgendem Verfahren zu reinigen, welches sich auf die verschieden starke Basicität der fraglichen Säuren gründet ¹⁾:

Man löst das Säuregemenge in der gerade nöthigen Menge Kalilauge von bekanntem Gehalte, verdünnt die Flüssigkeit bis zum Verhältnisse 1 Theil Säure : 100 Th. Lösung und fügt nun je nach der Höhe des gefundenen Schmelzpunktes, d. h. je nach der Quantität der beigemengten Oxydigitogensäure nur $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{6}$ etc. derjenigen Menge Salzsäure hinzu, welche das gesammte Alkali binden könnte. Lässt man dann unter fleissigem Schütteln einige Stunden stehen, so enthält der gebildete Niederschlag in der Hauptsache nur die schwächere Oxydigitogensäure, das Filtrat dagegen die stärkere Digitsäure.

Eine Trennung der beiden Säuren durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Essigsäure etc. erwies sich als undurchführbar, obwohl die beiden Säuren für sich allein ausserordentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen differiren.

Die Digitsäure löst sich nämlich verhältnissmässig leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, selbst in kochendem 50 procentigen Alkohol; diese letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, wogegen die Lösungen in starkem Alkohol keine Neigung zur Krystallisation zeigen. Aus der Analyse der freien Säure sowie ihres

¹⁾ Die gleiche Methode kann auch für die Fraction I in Anwendung kommen, doch ziehe ich es vor, dieselbe bei einer neuen Oxydation einfach der Digitogensäure beizumischen.

schön krystallisirenden Baryumsalzes ergibt sich die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ und der einbasische Charakter der Verbindung.

0.2304 g im Vacuum getrocknete Säure lieferten 0.505 g Kohlensäure und 0.1627 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	60.0	59.78 pCt.
H	8.0	7.85 »

Zur Darstellung des Baryumsalzes löst man die Säure in der äquivalenten Menge Alkali, verdünnt soweit, dass auf 1 Th. Säure 25 Th. der Lösung treffen, und vermischt mit Chlorbaryum. Nach kurzer Zeit scheiden sich prächtige Warzen des in Wasser mässig schwer löslichen Salzes ab. Dieselben sind mit möglichst wenig kaltem Wasser auszuwaschen; ihr Krystallwasser entweicht zum grössten Theile schon im Vacuum, sehr leicht und vollständig bei 100°.

I. 0.2099 g lufttrockenes Salz verloren 0.0359 g Wasser.

II. 0.1728 g wasserfreies Salz ergab 0.0641 g kohlensaures Baryum.

Ber. für $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba + 6H_2O$	Gefunden
H_2O	16.80
	17.10 pCt.

Ber. für $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba$	Gefunden
Ba	25.59
	25.79 pCt.

Auch das Kaliumsalz der Säure ist sehr krystallisationsfähig, aber in Wasser äusserst leicht löslich. Löst man eine bestimmte Quantität der Säure in derjenigen Menge $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, welche dem Verhältnisse $C_{10}H_{16}O_4 : 1 KOH$ entspricht, setzt dann Phenolphthaleïn und einige Tropfen überschüssigen Alkali's hinzu, so bleibt die rothe Farbe auch bei stundenlangem Stehen und beim Erhitzen unverändert; die Säure enthält demnach auch keine Lactonbindung.

Die theilweise sehr naheliegenden theoretischen Schlussfolgerungen, welche sich aus den mitgetheilten Thatsachen ableiten lassen, sollen einer späteren, umfassenden Publication vorbehalten bleiben, in welcher eine Reihe von bereits durchgeführten oder doch in Ausführung begriffenen Versuchen mit den verschiedenen Digitalis-Glycosiden und den Derivaten des Digitogenins zu besprechen sein wird.

München, den 3. Februar 1891.