

Oxydation von *p*-Chlorhydrindon.

Das in der früher angegebenen Weise leicht zu erhaltende krystallinische Oxydationsproduct wurde wiederholt mit Chloroform gewaschen. Die Säure bleibt dabei als schön weisses Pulver zurück, welches den Schmelzpunkt 150—150.5⁰ zeigte und mit Resorcin und Schwefelsäure in glatter Weise die Fluoresceïnreaction gab. Das Anhydrid wurde bei der ersten Sublimation in bei Berührung erstarrenden Oeltropfen erhalten, weiterhin sublimirt es sogleich in weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 98.5⁰. Die erhaltene Säure muss nothwendig die asym. Chlorphtalsäure sein. In den Schmelzpunkten stimmt sie mit den in der Literatur für die asym. Chlorphtalsäure und deren Anhydrid angegebenen Schmelzpunkten fast genau überein: 150—150.5⁰ zu 148⁰¹⁾; Anhydrid: 98.5⁰ zu 95⁰²⁾ und 96—97⁰³⁾. Für die *v*-Chlorphtalsäure findet man 179—181⁰⁴⁾ und 184⁰⁵⁾; für das Anhydrid derselben 122⁰⁶⁾ und 124.5—125⁰⁷⁾.

Bezüglich aller hier nicht erwähnten Einzelheiten verweise ich nochmals auf meine Inaug.-Dissertation, München 1892.

305. H. Kiliari: Ueber Digitalonsäure.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Unterwirft man das Zuckergemenge, welches bei der Spaltung des reinen Digitalins entsteht, der Oxydation durch Brom, so bildet sich, wie ich kürzlich mittheilte⁸⁾, neben *d*-Gluconsäure eine bisher nicht bekannte Verbindung, die Digitalonsäure, C₇H₁₄O₆. Im Nachfolgenden sollen einige weitere Beiträge zur Kenntnis dieser in mehrfacher Hinsicht interessanten Substanz geliefert werden.

Wird die Spaltung des Digitalins nach Schmiedeberg durch wässrige Salzsäure in zwei Abschnitten bewerkstelligt, so tritt vor-

1) Claus und Dehne, diese Berichte XV, 320 und Réc., Lieb. Ann.

2) Claus und Dehne, l. c.

3) Rée, l. c.

4) Krüger, diese Berichte XVIII, 1759.

5) Guareschi, diese Berichte XX, 509 (Ref.).

6) Krüger, l. c.

7) Guareschi, l. c.

8) Archiv der Pharmacie Bd. 230, S. 250.

wiegend bei der zweiten Phase der Reaction derjenige Zucker auf, welcher in Digitalonsäure verwandelt werden kann; die Dextrose wird also auch aus dem Digitalin zuerst abgespalten.¹⁾

Die l. c. beschriebene Methode zur Trennung der Digitalonsäure von der Gluconsäure, welche sich auf die Thatsache gründet, dass von der ersteren das Lacton, von der letzteren aber das Baryumsalz gut krystallisirt, kann durch das folgende, weit bequemere Verfahren ersetzt werden:

Das zum dünnen Syrup verdampfte Gemenge beider Säuren wird mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes 93procentigen Alkohols vermischt und dann viermal mit Aether geschüttelt. Das Lacton der Digitalonsäure geht hierbei (ähnlich wie das Saccharin²⁾) mit nur sehr wenig Gluconsäure in den Aether über und ist darnach sehr leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen.

Das Lacton der Digitalonsäure reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab $[\alpha]_D = -79.4^0$ ($p = 0.4037$ g; $[p + q] = 12.1133$; $l = 1^{dm}$; $t = 28^0$ C.; $d = 1.0084$; $\alpha = -2.669^0$).

Betreffs der Krystallform des Lactons verdanke ich Hrn. Director Dr. von Haushofer die folgende Mittheilung:

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss $a : b : c = 0.9243 : 1 : 0.3662$.

Kurzprismatische farblose Krystalle, an welchen die Prismen ∞P und $\infty \bar{P}_3$ meist im Gleichgewichte ausgebildet sind, an den Enden begrenzt durch das Brachydoma $\bar{P} \infty$. In Andeutungen wurde auch $\infty \bar{P} \infty$ beobachtet.

	Gemessen	Berechnet
$(110) (\bar{1}10) =$	$*85^0 30'$	— —
$(210) (2\bar{1}0) =$	$128^0 19'$	$130^0 24'$
$(110) (011) =$	$103^0 32'$	$103^0 30'$
$(011) (0\bar{1}1) =$	$*139^0 46'$	— —

Der Rest des vorläufig nur in geringer Menge vorhandenen Materials wurde zu zwei Versuchen benutzt, von denen ich einige Aufschlüsse über die Constitution der Säure erhoffte, von denen aber leider nur der eine zu sicherem Resultate führte.

Zunächst wurden 1.3 g Lacton in 100 g Wasser mit dem aus 35 g Silbernitrat bereiteten Silberoxyd 14 Stunden auf 50^0 erhitzt; dann fügte ich tropfenweise Salzsäure hinzu, bis alles gelöste Silber,

¹⁾ Vergl. ebenda S. 262.

²⁾ Diese Berichte XV, 701.

sowie das an dem Aufbrausen erkennbare kohlen saure Silber in Chlor-silber verwandelt waren. Die filtrirte Lösung wurde destillirt und das Destillat mit kohlen saurem Silber neutralisirt. Es lieferte hierauf beim Verdunsten im Vacuum 0.5 g essigs aures Silber:

0.3344 g Salz hinterliessen beim Glühen 0.2786 g Silber.

Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden.
Ag 64.59	64.13 pCt.

Die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit war frei von Glycolsäure.

Nach den früheren Erfahrungen bei den Saccharinen darf man hieraus schliessen, dass die Digitalonsäure sicher ein Methyl an Kohlenstoff gebunden enthält, höchst wahrscheinlich aber kein Oxymethyl (CH_2OH) besitzt.

Alsdann wurden 3 g des Digitalonsäurelactons der Einwirkung von kochender Jodwasserstoffsäure unterworfen. Leider entstehen aber hierbei mindestens drei, wahrscheinlich sogar vier verschiedene Producte: ein durch Kali nicht angreifbares Oel (vermuthlich ein Kohlenwasserstoff), ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Lacton (Heptolacton?) und eine Säure von gleicher Eigenschaft (Heptylsäure?); endlich scheint noch in geringer Menge ein jodhaltiges Oel aufzutreten. Bei dieser Sachlage konnte natürlich wegen der kleinen Quantität, in welcher jedes einzelne dieser Producte erhalten wurde, von einer sicheren Identificirung derselben keine Rede sein. Der Versuch soll wiederholt werden, sobald mehr Material vorliegt.

306. Richard Meyer und Hermann Hoffmeyer: Zur Kenntniss der Fluoresceingruppe.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Vor Kurzem haben wir einige Versuche mitgetheilt, durch welche der Nachweis geführt wurde, dass die, von Baeyer entdeckte, und von ihm Phenolphthaleinanhydrid genannte Verbindung als die Muttersubstanz der Fluoresceingruppe zu betrachten sei¹⁾. Die muthmassliche Constitution dieses Körpers, welchen wir mit dem Namen Fluoran belegt haben, und seine Beziehung zum Fluorescein drückten wir durch die folgenden Formeln aus:

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1385. [Die Formel des Dibromfluorans ist in dieser Abhandlung S. 1387 durch einen Druckfehler irrig angegeben; sie lautet $C_{20}H_{10}Br_2O_3$]. — S. auch diese Berichte XXI, 3376; XXIV, 1412; 2600.