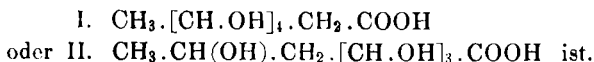


621. H. Kiliani: Ueber Digitalonsäure.

[Aus der medicin. Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 31. October 1905.)

Bei der Spaltung von Digitalinum verum entsteht neben *d*-Glucose ein Zucker $C_7H_{14}O_5$ (Digitalose), dessen Zusammensetzung aus der Untersuchung seines Oxydationsproductes, der Digitalonsäure $C_7H_{14}O_6$, abgeleitet wurde ¹⁾. Letztere liefert bei der Oxydation mittels Silberoxyd Essigsäure und keine Glykolsäure, sie enthält also ein CH_3 und kein $CH_2.OH$; der Reductionsversuch mittels Jodwasserstoff hatte damals kein befriedigendes Resultat ergeben. Jetzt ist es gelungen, die Digitalonsäure abzubauen zu einer Trioxyadipinsäure, und diese unterscheidet sich von der aus Metasaccharin gewinnbaren Säure gleicher Zusammensetzung ²⁾ so wesentlich, dass dies wohl kaum durch optische Metamerie (*cis*- und *trans*-Stellung von Hydroxylen) zu erklären sein dürfte; es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass der Unterschied auf einer verschiedenen Stellung der CH_2 -Gruppe beruht. Die Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin enthält aber das CH_2 in β -Stellung ³⁾; folglich dürfte sich bei der neuen Trioxyadipinsäure (also auch bei der Digitalonsäure) an diesem β -Kohlenstoff ein Hydroxyl befinden; die Digitalonsäure geht ferner so leicht und glatt in ein Lacton über, dass dadurch ein weiteres Hydroxyl am γ -Kohlenstoff wahrscheinlich wird, und sie liefert endlich beim Abbau mittels Silberoxyd Essigsäure und keine Propionsäure, folglich muss auch an dem ϵ -Kohlenstoff ein Hydroxyl sitzen, d. h. die bisher bekannten Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass die Digitalonsäure wahrscheinlich das CH_2 in α - oder in δ -Stellung enthält, also



Beide Formeln ergeben als Product der Salpetersäureoxydation eine Trioxyadipinsäure von der Constitution:



Eine Entscheidung zwischen I und II könnte wieder — wie bei den Saccharinen — durch die Hydroperoxyd-Methode getroffen werden; leider besitze ich augenblicklich hierfür kein Material mehr. Ich füge noch bei, dass die Auffindung der Trioxyadipinsäure ein weiterer Beweis für das Vorhandensein eines Hydroxyls am ϵ -Kohlenstoff der

¹⁾ Arch. für Pharm. 230, 256 [1892]. — Diese Berichte 25, 2116 [1892]; 31, 2460 [1898].

²⁾ Diese Berichte 18, 644, 1555 [1885].

³⁾ Diese Berichte 38, 2668 [1905].

Digitalonsäure ist, und dass sie alle Formeln mit verzweigter Kette ausschliesst.

Oxydation durch Salpetersäure. 1 Th. Digitalonsäurelacton und 2 Th. concentrirte Salpetersäure (1.4) wurden 24 Stdn. auf 35° erwärmt, dann 10 Th. Wasser und Calciumcarbonat zugefügt bis zum Aufhören des Brausens, vom Oxalat abfiltrirt und die Lösung noch mit kohlensaurem Calcium gekocht. Die Calciumsalzlösung lieferte — im Gegensatz zum analogen Producte aus Metasaccharin — weder direct noch bei stärkerer Concentration Krystalle. Sie wurde mit viel Alkohol versetzt, der voluminöse Niederschlag durch Waschen mit Alkohol vom Nitrat befreit und dann quantitativ durch Oxalsäure zerlegt. Auch die zum Syrup verdampfte Säure ergab direct keine Krystalle, desgleichen verschiedene daraus bereitete Metallsalze. Dies gelang jedoch leicht, nachdem das Rohproduct mittels des schön krystallisirenden Chininsalzes weiter gereinigt worden war: 1 Th. rohe Säure, aufgenommen in 20—25 Th. Wasser, löst die aus einer Probetitration berechnete Menge Chininhydrat beim Umschwenken rasch auf; bald beginnt aber reichliche Krystallisation (Warzen von langen Nadeln); diese wird abgesaugt, die Mutterlauge auf die Hälfte concentrirt, die nach dem Erkalten entstehende zweite Krystallisation mit der ersten vereinigt und beide zusammen in 20 Th. kochendem Wasser aufgenommen. Nach Entfärbung durch Blutkohle erstarrt die kochend heiss filtrirte Lösung alsbald wieder zu dichtem Krystallbrei. Das lufttrockne Chininsalz schmilzt bei 128—130° und verliert im Dampfschranke rasch 11.1 pCt.; ber. für $C_6H_{10}O_7$, 2 Ch., 6 H_2O 11.3 pCt. Bei der Verarbeitung dieses Chininsalzes auf Säure (in üblicher Weise über das nicht krystallisirende Baryumsalz) erhält man jetzt einen Syrup, in welchem langsam derbe Tafeln (mit scharfen Kanten) entstehen. Diese, nochmals aus Wasser umkrystallisirt, schmolzen bei 123—124°, hinterliessen aber noch etwas Asche, sodass die Analyse zuerst eine Dioxyglutarsäure andeutete:

0.2363 g Schwefelsäure-trockne Sbst.: 0.3134 g CO_2 , 0.1094 g H_2O .

$C_6H_{10}O_7$. Ber. C 37.10, H 5.20.

$C_5H_8O_6$. » » 36.58, » 4.90.

Gef. » 36.37, » 5.20.

Die Titration und die Metallbestimmungen in zwei Salzen beweisen aber unzweideutig, dass eine Trioxy-adipinsäure vorliegt:

0.2138 g Säure werden nach Verbrauch von 21.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge neutral ohne jede Andeutung einer Lactonbindung; ber. für $C_6H_{10}O_7$ 22.0 ccm. für $C_5H_8O_6$ 26.1 ccm.

Die Säure ist stark linksdrehend.

Die neutralen K-, Na-, NH_4 -Salze krystallisiren nicht; ihre concentrirten Lösungen gaben nur mit Blei und Silber Niederschläge, beide amorph.

Zinksalz: 1 Th. Säure + 30 Th. Wasser + ber. Zinkcarbonat einige Zeit gekocht, filtrirt, auf kleines Volumen verdampft, liefert bei rubigem Stehen eine Kruste von derben Krystallen (unter welchen deutlich einzelne Sphenoïde zu erkennen sind), dann in Wasser nur mehr mässig leicht löslich und deshalb, namentlich wenn man Impfmateriale besitzt, vermuthlich auch zur Abscheidung der Säure aus Gemischen geeignet, an der Luft rasch constantes Gewicht erreichend.

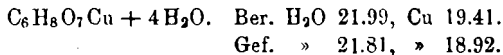
I. 0.2199 g fein zerriebene, lufttr. Subst. verlieren bei 105° rasch 0.0461 g H_2O . — II. 0.2822 g desgl. geben 0.0689 g ZnO .



$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Zn}$. Ber. Zn 25.40¹⁾. Gef. Zn 24.73 (umger. aus II).

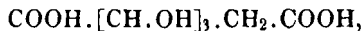
Kupfersalz, ebenfalls aus Säuren und Metallcarbonat bereitet, bildet leicht übersättigte Lösungen und neigt zum amorphem Eintrocknen, ganz besonders bei Anwendung von nicht völlig reiner Säure. Seine Krystallisation wird sehr befördert durch Reiben bei passender, starker Concentration; hellblaue Krusten von derben, vielfach verwachsenen Prismen, welche nach ihrer Abscheidung in Wasser relativ schwer löslich sind (aber doch wesentlich leichter als das Zinksalz), an der Luft rasch constant werdend.

0.171 g fein zerriebene, lufttr. Subst. verlieren bei 110° rasch 0.0373 g H_2O und geben 0.0405 g CuO .



$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Cu}$. Ber. Cu 24.86. Gef. (durch Umrechnung) Cu 24.20.

Demnach liegt sicher eine Trioxyadipinsäure vor; sie unterscheidet sich scharf von dem Oxydationsproduct des Metasaccharins, und ihre Constitution dürfte — gemäss der Einleitung — sein:



wobei das CH_2 dem α - oder auch dem δ -Kohlenstoff der Digitalonsäure entsprechen kann.

¹⁾ $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_8\text{Zn}$ enthält 28.76 pCt. Zn, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_8\text{Cu}$ 28.2 pCt. Cu.