

118. H. Kiliani: Über Digitoxonsäure.

[Aus d. Medizin. Abtlg. d. Univers.-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 24. Februar 1908.)

Die Digitoxonsäure konnte ich früher¹⁾ weder als solche, noch in Form ihres Lactons oder eines ihrer Salze in krystallisierter Form erhalten, so daß eine etwaige Identifizierung kaum möglich gewesen wäre. Diese Lücke ist jetzt ausgefüllt durch das hübsch krystallisierende Phenylhydrazid der Säure.

4,8 g Digitoxose in 5 Teilen Wasser verbrauchten bei fortwährendem Umschwenken rasch fast 2 Teile Brom. Nach Beseitigung des Bromwasserstoffs durch Silbercarbonat wurde bei 50° zum Sirup verdunstet, dieser noch 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure ausgetrocknet, dann in 1 Teil absolutem Alkohol aufgenommen und mit 0,8 Teilen Phenylhydrazin vermischt; nach 36 Stunden wurde nochmals 1 Teil absoluter Alkohol zugegeben, und hierauf mit 4 Teilen chlorcalciumtrockenem Äther versetzt: Nach 2 Stunden begann die Ausscheidung von hübschen Nadelwarzen, welche nach weiteren 24 Stunden abgenutscht und mit einem Gemisch von 1 Teil absolutem Alkohol und 3 Teilen chlorcalciumtrockenem Äther gewaschen wurden; Ausbeute 1,7 g. Die abgesaugte Mutterlauge, im Vakuum verdunstet, lieferte aber nochmals starke Krystallisation, deren Reinigung wie oben erfolgte. Das so gewonnene Phenylhydrazid ist sehr leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, etwas schwerer (aber immer noch beträchtlich) löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther; Schmp. 123°.

I. 0,1698 g vakuumbr. Sbst.: 0,3566 g CO₂, 0,1214 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₄N₂. Ber. C 56,65, H 7,14.

Gef. » 57,11, » 7,99.

II. 1,0222 g Sbst. in 15,2 ccm Wasser im 2-dm-Rohr $\alpha = -2,3^\circ$; folglich $[\alpha]_D = -17,1^\circ$.

Das Hydrazid eignet sich demnach recht gut zur Identifizierung der Digitoxonsäure.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 4040 [1905].