

bleibt doch wieder auffällig die fast völlige Übereinstimmung im Schmelzpunkte<sup>1)</sup>. Mit Rücksicht auf die früher ermittelte, überraschende Identität der C<sub>5</sub>-Zucker aus beiden Saccharinen<sup>2)</sup> erschien es deshalb nicht überflüssig, auch für das absichtlich bereitete Gemisch der beiderlei Brucinsalze den Schmelzpunkt zu prüfen: deutliche Depression, allmähliches Sintern schon von 110° an, eigentliches Schmelzen bei 130—131°, Identität also ausgeschlossen.

### 385. H. Kiliani: Über Digitoxonsäure und Digitalonsäure.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

#### I. Digitoxonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>.

Von dieser Säure konnte früher nur ein krystallisiertes Derivat erhalten werden, das Phenylhydrazid<sup>3)</sup>. Letzteres habe ich jetzt benutzt zur Bereitung völlig reiner Säure<sup>4)</sup>, um diese, sowie ihr Lacton und verschiedene Metallsalze neuerdings auf Krystallisationsfähigkeit zu prüfen. Der durch direktes Eindampfen gewonnene Säuresirup besteht (nach seinem Verhalten zu Metall-Hydroxyden und -Carbonaten) hauptsächlich aus dem Lacton C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: bei 14-tägigem Aufbewahren über festem Ätzkali keine Krystallisation;  $[\alpha]_D$  annähernd  $-28.7^\circ$  [für  $c = 5.47$ , ermittelt durch Titration unter Erhitzen, im 2-dcm-Rohr war  $\alpha = -3.14^\circ$ ].

Das Kaliumsalz krystallisiert erst aus sirupdicker Lösung hr langsam in Krusten von Tafelchen. Ähnlich verhält sich das Bleisalz: Wärzchen, äußerst langsam sich vermehrend. Hervorragend krystallisationsfähig ist das Silbersalz, bereitet a) aus Lacton + 70 Tl. Wasser + Silberoxyd durch mehrtägige Digestion ohne Erhitzen, Filtration und Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure, b) aus Kaliumsalzlösung 1 : 5 durch Vermischen mit der ber.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **40**, 4294 [1907].

<sup>2)</sup> Ebenda **41**, 120 [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 656 [1908].

<sup>4)</sup> Durch Vermittlung des Bariumsalzes nach E. Fischer und Passmore (diese Berichte **22**, 2731 [1889]). Bei wiederholter Benutzung des Verfahrens in verschiedenen Fällen habe ich als einzigen Nachteil empfunden, daß die Bariumsalzlösungen auch nach gründlichem Schütteln mit Äther meist erheblich gefärbt bleiben und sich sogar durch Blutkohle schlecht entfärben lassen. Hier ist jedoch leicht zu helfen: Nach dem Ausäthern wird mit Kohlensäure gesättigt; das Bariumcarbonat reißt schon den größten Teil des Farbstoffs mit nieder, der Rest wird dann leicht von Blutkohle weggenommen. Die von Nef (Ann. d. Chem. **357**, 228) angegebene, wesentlich umständlichere Zersetzungsmethode halte ich für überflüssig.

Menge Silbernitrat 1:5; in beiden Fällen blättrige, derbe Rhomben, nach erfolgter Ausscheidung in Wasser relativ schwer löslich, aber leider ganz außergewöhnlich leicht zersetzbar: Trotz sorgfältigster Abhaltung des Tageslichtes starke Gelb- und Dunkelfärbung, so daß eine Analyse zwecklos erschien.

Die mittels Silberoxyd bereitete Silbersalzlösung wurde noch benutzt, um festzustellen, ob die eigentliche Digitoxensäure,  $C_6H_{12}O_5$ , (im Gegensatze zum Lacton) krystallisiert<sup>1)</sup>: Nach quantitativer Fällung des Silbers durch Salzsäure wurde die Säurelösung im Vakuum über Schwefelsäure zum Sirup gebracht, der aber, wenigstens innerhalb einiger Tage, ebenfalls nicht krystallisierte. Amorph erwiesen sich ferner das Natrium- und das Bariumsalz. Demnach erscheint das Phenylhydrazid immer noch am besten zur Identifizierung geeignet; vielleicht könnte auch eine krystallographische Untersuchung des Silbersalzes zweckdienlich sein.

## II. Digitalonsäure, $C_7H_{14}O_6$ .

Das früher angegebene Verfahren<sup>2)</sup> zur Abtrennung des Digitalonsäure-Lactons von der gleichzeitig gebildeten Gluconsäure kann wesentlich verbessert werden: Man schüttelt den mäßig dünnen Säuresirup 3--4-mal mit dem 3-fachen Volumen von [1 Tl. Alkohol + 4 Tl. Äther], hebert die Äthermischung jedesmal erst nach völliger Klärung ab und überläßt sie der Verdunstung; aus dem verbleibenden Sirup krystallisiert das Digitalon-Lacton äußerst leicht, scharfes Absaugen und Waschen mit dem Minimum von absolutem Alkohol liefert sofort sehr reines Präparat.

Neu dargestellt wurde das Phenylhydrazid der Säure: 0.6 g Lacton + 1.8 g absoluter Alkohol + 0.5 g Phenylhydrazin lieferten nach dem Verschwinden der Lactonkrystalle innerhalb 24 Stunden eine starke Kruste von derben Tafeln, vermehrbar durch Zumischung von 2 g absolutem Äther. Nach weiteren 24 Stunden wurde abgenutscht, mit viel Äther gewaschen und das lufttrockne Rohprodukt (mäßig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, schwer löslich in kaltem Äthylalkohol und in Aceton, leichter in Methylalkoho.) in Methylalkohol aufgenommen; Zusatz von viel absolutem Äther erzeugt dann in 24 Stunden reichliche, rein weiße Krystallisation des Hydrazides vom Schmp. 174°; dieses würde sich aber nicht eignen zur Trennung vom Gluconsäure-Hydrazid, weil die Differenz der Löslichkeitsverhältnisse eine zu geringe ist.

<sup>1)</sup> Vergl. Galaktonsäure, diese Berichte **18**, 1553 [1885].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **25**, 2117 [1892]. (Vergl. Arch. d. Pharm. **230**, 256.)