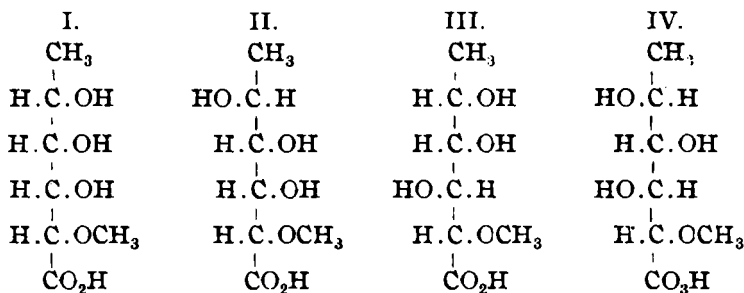


317. H. Kiliani: Über Digitalonsäure und die zugehörige Methoxy-trioxy-glutarsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 18. Juni 1931.)

Für die Konfiguration der Digitalonsäure stehen bisher noch 4 Möglichkeiten in Frage¹⁾:



Durch Salpetersäure-Oxydation erhält man daraus eine Säure C₈H₁₀O₇, welche ich zuerst für eine Trioxy-adipinsäure hielt²⁾, später aber als eine Methoxy-trioxy-glutarsäure erkannte³⁾. Die Stammsubstanz der letzteren muß nun bei Formel I und II (der Digitalonsäure) die Ribo-trioxy-glutarsäure, bei III und IV dagegen die entsprechende Xylo-Verbindung sein; mit letzterer hat mein Oxydationsprodukt die Eigenschaft gemein, daß jede Neigung zur Lacton-Bildung fehlt⁴⁾, und mit Bezug hierauf darf man vermuten, daß für die Digitalonsäure die Formel III oder IV gilt. Betreffs Drehung der Säure C₈H₁₀O₇ mußte ich mich l. c. beschränken auf die Angabe „stark linksdrehend“; wünschenswert war aber doch eine Bestimmung von $[\alpha]_D$, und überdies erschien meine alte Vorschrift für die Darstellung dieser Säure sehr verbesserungs-bedürftig; deshalb benützte ich das vor kurzem gewonnene Digitalonsäure-lacton⁵⁾ zu einschlägigen Versuchen.

Früher hatte ich (l. c.) die bei der Oxydation entstandene Methoxy-trioxy-glutarsäure zuerst als rohes Calciumsalz (mittels Alkohols) abgetrennt, hierauf folgte Ca-Salz → Säure → Chinin-Salz → Ba-Salz → Säure; letztere war dann krystallisierbar, ebenso wie das aus ihr bereitete Zink- und Kupfersalz.

Bei meinen neuen Versuchen hatte ich gehofft, das Säure-Gemisch nach beendigter Oxydation direkt auf das krystallisierbare Zinksalz verarbeiten zu können, was insofern mißlang, als die Ausbeute eine sehr schlechte wird; die nachstehende neue Vorschrift bringt aber nach anderer Richtung eine wesentliche Verbesserung der alten.

Beschreibung der Versuche.

n g Digitalon-lacton + 1.8 × n ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) 24 Stdn. in Wasser von 35°, dann verdünnt mit 7 × n ccm Wasser, dazu allmählich 1.5 × n g CaCO₃ und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, die heiß filtrierte Lösung verdampft bis 4.5 × n g, Zusatz von 95-proz. Alkohol, bis kein Niederschlag

¹⁾ B. 55, 92 [1922].

²⁾ B. 38, 3622 [1905].

³⁾ B. 49, 709 Anm. [1916].

⁴⁾ vergl. E. Fischer, B. 24, 4225 [1891].

⁵⁾ B. 63, 2868 [1930].

mehr, das amorphe Calciumsalz beim Absaugen gewaschen mit 50-, 85-, 95-proz. Alkohol, nach dem Trocknen auf Ton zerlegt mittels Oxalsäure, die abgesaugte Säure-Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. mit Zinkcarbonat gekocht; die auf kleines Volumen verdampfte Zinksalz-Lösung lieferte trotz Impfung mit früher gewonnenem methoxy-trioxy-glutarsaurem Zink nur sehr langsam (im Verlauf von mehreren Tagen) eine Kruste von mikroskopischer Tafeln und Prismen; das mit Wasser ausgewaschene Salz hat die früher ermittelte Formel $C_6H_8O_7Zn + 4H_2O$; durch Zerlegung desselben mittels Schwefelwasserstoffs⁶⁾ gewinnt man die Säure, deren Sirup ebenfalls nur langsam völlig erstarrt; für meinen jetzigen Zweck wurde die rohe Säure einfach durch Aufstreichen auf Ton gereinigt; Schmp. 122°.

0.5034 g Säure in 10 ccm Wasser, $l = 1$, $\alpha = -1.38^\circ$ (Mittel aus 12 Ablesungen), folglich $[\alpha]_D^{20} = -27.4^\circ$, was allerdings eine auffallend hohe Zahl ist, wenn die eingangs ausgesprochene Vermutung zu Recht besteht, wonach meine Methoxy-säure abzuleiten wäre von der (inaktiven) Xylo-trioxy-glutarsäure.

Als unliebsames Nebenprodukt scheint bei obiger Oxydation eine ziemliche Menge einer Keto-säure zu entstehen (starke Fehling-Reaktion und sehr starke Dunkelfärbung beim Kochen mit Calciumcarbonat); oxydiert man das Digitalon-lacton mit 55-proz. Salpetersäure bei Zimmer-Temperatur in gleicher Weise, wie dies beim Rhamnon-lacton⁷⁾ durchgeführt wurde, so entsteht direkt keine Ausscheidung vom neuen Produkt, die Mischung reduziert aber äußerst stark „Fehling“, und sie gibt nach Beseitigung der überschüssigen Salpetersäure mittels Äthers⁸⁾ auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitro-phenyl-hydrazin (in Lösung 1:10) zunächst eine Trübung, die sich innerhalb 24 Stdn. zu reichlichem Niederschlag (kugelige Körner) verstärkt, schwer löslich in kaltem 95-proz. Alkohol, besser (aber keineswegs leicht) in heißem, beim Erkalten rasch in Warzen oder Büscheln von langen Nadeln krystallisierend; weitere Untersuchung fehlt noch.

318. L. Zechmeister und G. Tóth: Zur Kenntnis der Hydrolyse von Chitin mit Salzsäure (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 1. Juli 1931.)

In Fortsetzung der von R. Willstätter und dem einen von uns begonnenen Versuchsreihe haben wir kürzlich gezeigt, daß krystallisierte Zwischenprodukte des Cellulose-Abbaus gefaßt werden können, wenn die Hydrolyse mit kalter, hochkonzentrierter Salzsäure vorgenommen und eine Behandlung mit Silbercarbonat daran angeschlossen wird¹⁾. Es lag nahe, dieselbe Methode auf andere Polyosen und insbesondere auf die tierische Gerüstsubstanz zu übertragen. Bereits die Entdeckung des Glucosamins durch Extraktion von Hummerscheren mit heißer konz. Salzsäure (G. Ledderhose²⁾) zeigt die vollkommene Hydrolysierbarkeit von Chitin mit Chlor-

⁶⁾ vergl. S. 2019/20. — Zum Auswaschen von Zink- und Kupfersulfid benützt man an Stelle des sonst vorgeschriebenen Schwefelwasserstoff-Wassers zweckmäßig mit Äther gesättigtes Wasser. ⁷⁾ B. 55, 82 [1922].

⁸⁾ B. 55, 2817 [1922].

¹⁾ B. 64, 854 [1931].

²⁾ vergl. bei K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 1936 [1928].