Ueber neue Derivate des Digitogenins.

Von H. Kiliani und M. Bazlen.

(Eingegangen am 29. VI. 1894.)

In der letzten Abhandlung über obigen Gegenstand¹⁾ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß „die Digitsäure und mit ihr das Digitogenin, sowie dessen sonstige Derivate in naher Beziehung zu den Terpenen stehen.“ Auch die Möglichkeit, hierfür einen einfachen experimentellen Beweis zu erbringen, schien bereits gegeben, insofern es gelungen war, unter den Oxydationsprodukten der Digitsäure-Mutterlaugen eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ aufzufinden, welche möglicherweise identisch war mit der Isopyrocampfersäure von Marsh und Gardner. Diese Hoffnung wurde leider getäuscht, doch gelang es wenigstens durch anderweitige Versuche im Abbau der Digitsäure, einen wesentlichen Fortschritt zu erzielen. Hierüber, sowie über verschiedene sonstige Erfahrungen, welche inzwischen gesammelt wurden, soll im Folgenden berichtet werden.

Verbesserte Darstellung der Digitogensäure.

Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchung, das Digitonin, ist ziemlich kostspielig und kann in größerer Menge überhaupt nur schwer beschafft werden; überdies schrumpft dasselbe schon durch die Abspaltung der beiden Zuckermoleküle auf 30 Proz. (theoretisch 36,8 Proz.)²⁾ seiner ursprünglichen Größe zusammen. Nun erhält man weiter aus dem Digitogenin 60 Proz. Digitogensäure, und aus dieser endlich 30 Proz. Digitsäure, d. h. aus 100 g reinem krystallisiertem Digitonin können auch bei größter Sorgfalt, und obwohl die Einzelausbeuten nicht geradezu schlecht sind, nur $100 \cdot 0,3 \cdot 0,6 \cdot 0,3 = 5,4$ g Digitsäure gewonnen werden, also eine recht kargliche Menge. Jede Vermehrung der Ausbeute an Digitogensäure oder Digitsäure wäre also freudigst zu begrüßen. Wir haben deshalb in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt, dauerlicher Weise aber nur negative Resultate erhalten. Lediglich in Bezug auf Einfachheit und Billigkeit vermochten wir die Darstellung der Digitogensäure bedeutend vorteilhafter zu gestalten.

¹⁾ Dieses Archiv 1893. S. 448.

²⁾ S. dieses Archiv Bd. 230. S. 261.

Die Gewinnung dieser Säure nach der älteren Vorschrift³⁾ bedingt die Anwendung von sehr viel Eisessig und in Folge davon beim Ausschütteln des Rohproduktes durch Aether einen überaus grossen Verbrauch auch an letzterem, so daß das ganze Verfahren, wenn es sich um die Darstellung gröfserer Quantitäten handelt, zu einem recht lästigen und auch kostspieligen wird.

Der nächstliegende Gedanke, eine Vereinfachung dadurch eintreten zu lassen, daß man nach vollendeter Oxydation die Hauptmenge der Essigsäure durch Abdampfen entfernt und dann die Digitogensäure direkt auskrystallisieren läßt, oder eventuell durch Aether ausschüttelt, erwies sich als praktisch undurchführbar, weil beim Eindampfen der weitaus grölste Teil der Digitogensäure in chromhaltige schmierige Produkte verwandelt wird. Wohl aber kann man die Menge des Eisessigs von vornherein bedeutend reduzieren (bis auf 26 Proz. der l. c. angegebenen Grölse) und dadurch die ganze Arbeit wesentlich erleichtern. Man benützt zweckmäfsig folgendes Verfahren.

1 T. Digitogenin wird mit 10 T. Eisessig übergossen und im Verlaufe von 3 Stunden allmählich unter fleifsigem Umschwenken mit einer Lösung von 0,7 T. kryst. Chromsäure in 1,4 T. Wasser versetzt, wobei sich das Digitogenin langsam auflöst. Nach weiterem mehrstündigem Stehen fügt man noch 10 T. Wasser hinzu und schüttelt viermal mit Aether. Im Uebrigen verfährt man wie früher angegeben, nur kann zum Umkrystallisieren des Rohproduktes auch 93 proz. Alkohol an Stelle des damals empfohlenen absoluten verwendet werden. Die Ausbeute beträgt ebenso wie sonst ca. 60 Proz.

Oxim der Digitogensäure.

Diese Verbindung, deren Existenz schon in der letzten Publikation angedeutet wurde, erhält man durch Auflösen von 1 Mol. Digitogensäure in 3 Mol. Natronhydrat (30 g in 1 Liter Wasser), Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, 12–24 stündiges Stehenlassen der Mischung, Zugabe von 93 prozentigem Alkohol (20 Proz. vom Gewichte der ganzen Lösung) und schließliches Ansäuern mittelst Salzsäure. Der flockig-körnige Niederschlag

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XXIV. 342.

wird mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und in 5 T. 93 procentigen Alkohols durch schwaches Erwärmen gelöst; nun wird filtriert und zur Lösung das gleiche Gewicht Wasser gegeben, worauf rasch eine starke Krystallisation (derbe Nadeln oder Prismen) entsteht. Man saugt ab, wäscht mit möglichst wenig 50 procentigem Alkohol und trocknet das Material an der Luft.

Das Produkt ist stickstoffhaltig, leicht löslich in Alkohol und in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, und wenn trocken, von diesem schwer benetzbar. Es reagiert sauer, löst sich in Soda unter Aufbrausen und besitzt im Gegensatze zur Mehrzahl der übrigen Digitogeninderivate einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt, nämlich 175° .

Leider gaben die 10 Elementaranalysen, welche ausgeführt wurden, weder unter sich noch mit der Theorie übereinstimmende Werte, weil die Substanz eine äußerst schwer verbrennliche Kohle hinterläßt, die wahrscheinlich stickstoffhaltig ist. Gefunden wurden nämlich im Mittel 4,2 Proz. Stickstoff (ber. für $C_{14}H_{23}O_4N$ 5,2 Proz.) und der Kohlenstoff fiel um so höher aus, je länger die Substanz vorher auf 110° erhitzt worden war, wobei sie aber sehr schwer konstantes Gewicht annahm und im Mittel einen Gewichtsverlust von 5,5 Proz. erlitt. Irgend eine Zersetzung war beim Erhitzen nicht eingetreten, denn das Oxim blieb rein weiß, behielt den ursprünglichen Schmelzpunkt und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Auch ein Gemenge lag nicht vor, wie uns eine sorgfältig durchgeführte fraktionierte Krystallisation bewies. Erst die Untersuchung der Salze brachte Klarheit über diese Verhältnisse.

Magnesiumsalz. Löst man das Oxim in der äquivalenten Menge Kalilauge, verdünnt dann bis 1:150 und giebt endlich Magnesiumnitrat (1:10) hinzu, so scheiden sich erst nach längerem Stehen hübsche lange Nadeln des Magnesiumsalzes aus. In konzentrierterer Lösung (etwa 1:50) entsteht sofort ein dicker gallertartiger Niederschlag, der sich innerhalb 2 Tagen in weißse Krystallwärzchen umwandelt.

0,2188 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten	0,0172 g MgO .
Ber. für $(C_{14}H_{20}O_3N)_2Mg$	Gefunden
Mg	4,63
	4,70

Baryumsalz. Beim Vermischen der neutralen Kalisalzlösung (1:350) mit Chlorbaryum (1:10) entsteht ein schwacher amorpher

Niederschlag. Man filtriert sofort in einen Kolben, überschichtet die Lösung mit ganz wenig Alkohol und läßt einige Stunden ruhig stehen. Es bilden sich lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche mit möglichst wenig Wasser zu waschen sind.

I. 0,271 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0394 g H₂O.

II. 0,176 g wasserfreies Salz lieferten 0,0544 g Ba CO₃.

III. 0,2398 g wasserfreies Salz lieferten 0,074 g Ba CO₃.

Ber. für (C₁₄H₂₀O₃N)₂ Ba + 6 H₂O Gefunden

H₂O 14,49 14,53

Ber. für (C₁₄H₂₂O₄N)₂ Ba, für (C₁₄H₂₀O₃N)₂ Ba Gefunden

Ba 20,35 21,5 21,49 21,44

Die Zusammensetzung der Salze zeigt also, daß das Oxim nicht die erwartete Formel C₁₄H₂₃O₄N besitzt; es entsteht vielmehr überraschender Weise nach der Gleichung

d. h. unter Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser.

Das lufttrockene Oxim enthält ferner Krystallwasser, welches bei 110° nicht vollständig entweicht, und deshalb, sowie wegen der schweren Verbrennlichkeit der entstehenden Kohle erhält man für Stickstoff und Kohlenstoff so schwer konstante und richtige Zahlen. Nur eine mittelst chromsaurem Blei ausgeführte Analyse des bei 110° getrockneten Oxims ergab einen annähernd brauchbaren Wert, nämlich 66,13 Proz. C statt der für C₁₄H₂₁O₃N berechneten 66,93 Proz.

Eine Diskussion der Frage, in welcher Weise bei der Bildung des Oxims das zweite Mol. Wasser austritt, ist erst nach weiterer Aufklärung der Konstitution möglich.

Esterifizierung der Säuren aus Digitogenin.

Da bisher von keiner der hierher gehörigen Säuren Ester bekannt waren, erschien es von Interesse, deren Darstellung zu versuchen. Wir wählten dazu Digitsäure, Digitosäure und die später zu erwähnende Acetyl- β -Anhydrodigitsäure. Je 1 T. Säure wurde in 5 T. absoluten Alkohols gelöst und trockenes Salzsäuregas unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehreren Stunden wurde in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag gereinigt. Aber nur aus der Digitosäure erhielten wir ein krystallisiertes Produkt.

Der Digitosäureäthylester läßt sich leicht aus kochendem 93 proz. Alkohol umkrystallisieren. Er bildet derbe Nadeln oder Prismen, beginnt schon bei 120° zu sintern, schmilzt aber vollständig erst gegen 160° .

0,1488 g gaben 0,3880 g CO_2 und 0,1264 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$		Gefunden
C	71,43 Proz.	71,44 Proz.
H	9,52 „	9,44 „

Oxydation der Nebenprodukte von der Darstellung der Digitsäure.

Die früher durch Oxydation der Digitsäure-Mutterlaugen gewonnene zweibasische Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ zeigte nahezu die gleichen Eigenschaften, wie sie die Isopyrocampheensäure nach der Beschreibung von Marsh und Gardner ¹⁾ besitzen sollte. Um nun den direkten Vergleich zu ermöglichen, war beabsichtigt, die zuletzt genannte Säure nach den Angaben der englischen Forscher darzustellen, was jedoch nicht gelang. Herr Dr. Sanda, welcher diesen Versuch ausführte, erhielt vielmehr bei der trockenen Destillation der Campheensäure nur eine Säure, die Pyrocampheensäure. Dieselbe krystallisierte aus kochendem Wasser beim Erkalten sofort in prächtigen, zu Warzen vereinigten Prismen aus und gab kein saures Kalisalz von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{K} + \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, war also völlig verschieden von unserer Säure. ²⁾

Dann sollte letztere Verbindung behufs genauerer Untersuchung in größerer Menge gewonnen werden, was ebenfalls mißlang. Dies wurde

¹⁾ Journ. chem. soc. 59, 648.

²⁾ Bei der Darstellung der Campheensäure ist es zweckmäßig, nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure den verbleibenden Sirup mit dem gleichen Volumen Wasser zu vermischen und hierauf einmal mit Chloroform zu schütteln, wodurch harzige Nebenprodukte entfernt werden. Konzentriert man dann die wässrige Lösung wieder zum Sirup, so erhält man weit mehr und bedeutend reinere Krystalle, als wenn man der Vorschrift von Marsh und Gardner folgt.

Charakteristisch für die Pyrocampheensäure ist das von den genannten Autoren nicht erwähnte Zinksalz. Man erhält es durch Stehenlassen oder Erhitzen der Säure mit viel Wasser und kohlensaurem Zink, Filtration und Verdampfen der Lösung in sehr hübschen, glänzenden Nadeln, welche in heißem Wasser schwerer löslich sind, als in kaltem. Das trockene Salz versprüht leicht beim Erhitzen.

0,22 g lufttrockenes Salz lieferten bei vorsichtigem Glühen 0,0578 g ZnO , entsprechend 26,27 Proz. Zn ; berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Zn}$ 26,15 Proz.

jedoch leicht verständlich, als ein besonderer Versuch uns lehrte, daß die Säure $C_9H_{14}O_4$ durch Permanganat in der Hitze selbst leicht angegriffen wird, also unter den früher eingehaltenen Bedingungen immer nur zufällig in minimaler Menge bestehen bleiben konnte. Deshalb wurde jetzt ein anderes Oxydationsverfahren (Vermeidung höherer Temperatur, aber Anwendung stärkerer Konzentration) benutzt, dabei jedoch überraschender Weise wieder eine neue, nur einbasische Säure erhalten.

In den Mutterlaugen, welche sich nach dem Ausfällen und Abfiltrieren der Digitsäure ergaben, neutralisierten wir diesmal nur die überschüssige Salzsäure durch Kalilauge (bis zum Verschwinden der Tropäolinreaktion) und verdampften auf dem Wasserbade, bis die Krystallisation von Chlorkalium begann. Die organischen Säuren schieden sich hierbei größtenteils ab und ballten sich zu einem Klumpen zusammen. Dieser wurde nach dem Erkalten fein zerrieben, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Zu einer kalten Lösung von 12 g dieser Masse in 360 g Kalilauge (1:10) wurden nun innerhalb 2—3 Tagen 16 g Kaliumpermanganat (in Lösung 1:30) allmählich zugegeben; die rote Farbe blieb dann ca. 3 Stunden unverändert. Nach Entfärbung durch wenig Alkohol und Filtration wurde die Lösung mit 20 Proz. ihres Gewichtes an 93proz. Alkohol und überschüssiger Salzsäure versetzt, worauf sich nochmals etwas Digitsäure abschied, dann neuerdings mit Kalilauge vollständig neutralisiert und ziemlich weit eingedampft. Die konzentrierte Flüssigkeit gab jetzt mit Salzsäure einen weißen, flockigen Niederschlag, der zum Unterschiede von der Digitsäure auf Zusatz von viel Wasser wieder verschwand und sich durch Äther ausschütteln liefs.

Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein gelber, nicht krystallisierbarer Syrup. Neutralisiert man diesen mit Kalilauge und giebt zur mäßig konzentrierten Lösung Chlorcalcium, so entsteht nach kurzer Zeit eine hübsche Krystallisation (derbe Nadeln oder Prismen) des Kalksalzes der neuen Säure, welche wir vorläufig Digsäure nennen wollen. Das Salz ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem, kann also nicht direkt umkrystallisiert werden. Man zersetzt es deshalb zur weiteren Reinigung durch Salzsäure, zieht

die Säure wieder durch Aether aus, neutralisiert sie und fällt abermals durch Chlorcalcium.

Das reine Salz entspricht der Formel $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca + 6 H_2 O$, die letzten Anteile des Krystallwassers entweichen sehr schwer; die wasserfreie Verbindung ist äußerst hygroskopisch.

0,1995 g lufttrockenes Salz verloren bei 120^0 0,0471 g $H_2 O$.

0,1518 g wasserfreies Salz gaben 0,0234 g $Ca O$.

Ber. für $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca + 6 H_2 O$	Gefunden
$H_2 O$ 23,58	23,60
Ber. für $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca$	Gefunden
Ca 11,43	11,00

Auch das Baryumsalz krystallisiert sehr gut, ist aber noch leichter löslich.

Schließlich wurde aus dem ganz reinen Kalksalze die freie Digsäure durch Zersetzung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether als amorphes, im Vacuum leicht austrocknendes, sehr elektrisches Pulver gewonnen. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Aus der alkoholischen, mit Wasser gesättigten Lösung scheidet sich die Säure sehr langsam in Form von strukturlosen Körnern ab, welche gegen 130^0 erweichen.

0,2638 g vacuumtrockene Säure lieferten 0,5936 g CO_2 u. 0,1946 g $H_2 O$.

Ber. für $C_8 H_{12} O_3$	Gefunden
C 61,54	61,37
H 7,69	8,19

Da eine Säure von dieser Zusammensetzung und den beschriebenen Eigenschaften unseres Wissens bisher nicht bekannt ist, war die Auffindung derselben für unseren Hauptzweck — die Aufklärung der Konstitution des Digitogenins — natürlich belanglos und haben wir daraufhin auch die Versuche, auf dem bisherbeschrifteten Wege das gewünschte Ziel zu erreichen, definitiv abgebrochen.

Einwirkung von Salzsäure auf Digitsäure.

Auf Grund der Annahme, daß die Digitsäure einen hydrierten Benzolkern enthält, war die Säure früher mit freiem Halogen behandelt worden, um dann durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu einem weniger hydrierten, also vielleicht bekannten Benzolderivat zu gelangen. Allein bei gewöhnlicher Temperatur wirken die Halogene viel zu träge auf die Säure und in der Hitze veranlaßt die entstehende Halogenwasserstoffsäure reichliche Verharzung. Aussichts-

voller erschien deshalb der umgekehrte Weg, nämlich zuerst starke Salzsäure bei niedriger Temperatur einwirken zu lassen, um wenn möglich, dadurch Wasser abzuspalten, und dann das Produkt eventuell mit freiem Halogen zu behandeln. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben thatsächlich bemerkenswerte Resultate.

10 Th. Eisessig werden unter Eiskühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, dann fügt man 1 Th. bei 105° getrocknete Digitssäure hinzu und leitet noch einige Zeit Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit ist die Digitssäure gelöst unter Gelbfärbung. Man läßt die verschlossene Flasche noch 5 bis 6 Stunden in Eis stehen und gießt alsdann in ca. 300 Th. kaltes Wasser. Der entstehende, schwach gelblich gefärbte, flockige Niederschlag wird nach kurzer Zeit körnig und leicht zerreiblich. Man wäscht ihn mit kaltem Wasser und trocknet auf Thon. Das Filtrat versetzt man mit Kalilauge bis zum Verschwinden der Tropäolinreaktion und verdampft es mittelst Wasserbad bis auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens. Dabei scheidet sich noch eine ziemliche Quantität von Nadeln ab, welche aus derselben Substanz bestehen, wie das direkt durch Wasser gefällte Material.

Zur Reinigung wird 1 Th. des Rohproduktes in 6—8 Th. Aceton gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit dem gleichen Gewichte Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit entsteht ein dicker Brei von feinen Nadeln. Diese bilden nach dem Waschen mit 50 prozentigem Alkohol und Trocknen im Vakuum eine äußerst voluminöse, filzige Masse. Sie sind chlorfrei, besitzen den Charakter einer Säure und schmelzen unter Zersetzung gegen 245°. Die Ausbeute beträgt 60 Proz.

Uebergießt man die neue Säure mit wenig englischer Schwefelsäure, so löst sie sich mit prachtvoll roter Farbe, die aber rasch in schmutziggrün bzw. grüngelb umschlägt. Die schöne Farbenreaktion, welche die Digitssäure beim Stehenlassen mit konz. Salpetersäure zeigt, giebt die neue Säure nicht mehr.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1586 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0,384 g CO₂ und 0,1138 g H₂O.

II. 0,1388 g gaben 0,3366 g CO₂ und 0,0962 g H₂O.

Berechnet für: C₁₀H₁₄O₃

Gefunden:

		I.	II.
C	65,93	66,03	66,14
H	7,69	7,97	7,70

Demnach ist aus der Digitsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, ein Mol. Wasser abgespalten worden; wir bezeichnen das Produkt zum Unterschiede von einer später noch zu beschreibenden isomeren Verbindung als α -Anhydrodigitsäure. Offenbar enthält die Digitsäure ein Hydroxyl, welches unter dem Einflusse der Eisessigchlorwasserstoffsäure entweder direkt mit einem Wasserstoffatom sich zu Wasser vereinigt oder vielleicht auch zuerst durch Chlor ersetzt wird, worauf natürlich Chlorwasserstoff sich abspalten würde. In beiden Fällen muß eine doppelte Bindung entstehen, welche sich in der Digitsäure nicht vorfindet, und dies wird bestätigt durch die Beobachtung, daß die α -Anhydrodigitsäure im Gegensatze zur Digitsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht von Kaliumpermanganat angegriffen wird. Merkwürdigerweise findet sich dann unter den Oxydationsprodukten eine ziemlich große Menge von Digitsäure, die also auf diese Weise aus der Anhydrosäure regeneriert wird.

Die Alkalisalzlösungen der α -Anhydrodigitsäure geben mit Chlorcalcium einen amorphen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Vermischt man die Kalisalzlösung zuerst mit Alkohol oder Aceton und dann mit Chlorcalcium, so bilden sich langsam schöne Krystalle, die aber schon beim Versuche, sie im Vakuum zu trocknen, unter schwacher Gelbfärbung eine Zersetzung erleiden. Diese Beobachtung wurde nicht weiter verfolgt.

Die α -Anhydrodigitsäure addiert Brom und giebt bei der Behandlung mit Jodwasserstoffgas in Eisessiglösung ein krystallisierbares, jodhaltiges Derivat. Dieses liefert beim Erhitzen mit Anilin eine stickstoffhaltige Verbindung, deren Lösung in Essigsäure beim Stehen an der Luft einen schönen violettroten Farbstoff absetzt. Auch diese Vorgänge bedürfen noch der weiteren Aufklärung.

Wir trachteten zunächst, aus der α -Anhydrodigitsäure noch ein weiteres Sauerstoffatom in Form von Wasser abzutrennen und studierten deshalb die

Einwirkung von Salzsäure und Essigsäureanhydrid auf α -Anhydrodigitsäure.

Je 1 g Säure wird mit 4 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid übergossen und trockenes Salzsäuregas unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Allmählich tritt Lösung ein unter Rotbraunfärbung. Nach 6stündigem Stehen der Mischung in verschlossener

Flasche gießt man sie in Wasser, filtrirt den gelblichen Niederschlag und trocknet ihn auf Thon. Auch dieses Produkt ist eine Säure und äußerst leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser und in Aether. Löst man die Säure in heißem verdünntem Alkohol, so fällt sie beim Erkalten ölig aus.

Die Reinigung des Rohproduktes wird am besten in folgender Weise bewerkstelligt:

Mit einer ganz kleinen Probe der Substanz bereitet man sich eine völlig gesättigte Lösung derselben in Eisessig; diese erstarrt in 1—2 Tagen zu einem schwach violettrot gefärbten Krystallbrei. Die Hauptportion löst man dagegen in möglichst wenig kaltem 50prozentigem Alkohol, woraus sich dann ohne äußere Anregung auch bei sehr langem Stehen keine Krystalle absetzen. Sobald aber die aus Eisessig erzielten Kryställchen zugegeben werden, beginnt auch im verdünnten Alkohol die Ausscheidung und nach ca. 23 Stunden ist ein so dicker Brei entstanden, daß man erst nach Verdünnung mit dem halben Volumen 40prozentigen Alkohols, weiterem eintägigem Stehenlassen und schließlichem Zusatze des gleichen Volumens 30prozentigen Alkohols filtrieren kann. Die so gewonnene Säure wird nochmals aus 50prozentigem Alkohol, den man eventuell langsam verdunsten läßt, umkrystallisiert. Sie scheidet sich in krystallwasserhaltigen Nadeln oder Prismen ab, welche bei 140° zu erweichen beginnen, aber erst bei 170° wirklich schmelzen unter Gelbfärbung. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich wie α -Anhydrodigitsäure.

Die weitere Untersuchung zeigte, daß unsere Hoffnung, zu einer Verbindung von der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ zu gelangen, sich nicht erfüllt hatte. Das neue Produkt muß vielmehr auf Grund der Analyse, sowie wegen seines Verhaltens zu Alkalien als das Acetylderivat einer mit der Muttersubstanz isomeren Säure, der β -Anhydrodigitsäure betrachtet werden.

0,1816 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0,135 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$ (C_2H_3O) + H_2O Gefunden:

H_2O

7,43

7,43

0,1478 g wasserfreie Substanz gaben¹⁾ 0,3480 g CO_2 und 0,0988 g H_2O

¹⁾ Die Verbrennung muß sehr langsam und vorsichtig ausgeführt werden.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3$ (C_2H_3O)	Gefunden:
C 64,28	64,21
H 7,14	7,42

Durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Schäumen zu verhindern) wird die Substanz zerlegt in Essigsäure und eine neue, mit der α -Säure isomere Verbindung, die β -Anhydrodigitsäure. Die Essigsäure wurde durch Destillation und Ueberführung in das Silber Salz (gef. 64,45 Proz. Ag ber. 64,66 Proz.) charakterisiert, das andere Spaltungsprodukt scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung als amorpher Niederschlag aus. Dieser wird gewaschen, getrocknet und mit möglichst wenig Eisessig aufgelöst, aus dem sich bald eine körnige Krystallmasse absetzt, während harzige Nebenprodukte gelöst bleiben. Um filtrieren zu können, verdünnt man mit wenig 50prozentiger Essigsäure; das so gereinigte und wieder getrocknete Material wird in Aceton gelöst, die Lösung in einen Kolben filtriert und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei die Säure in langen, strahlenförmig anschießenden, seidenglänzenden Nadeln effloresciert. Die Säure wird durch Einwirkung von Licht und Luft leicht gelb; sie schmilzt unter Zersetzung bei 262—263°. Zur weiteren Untersuchung derselben fehlte uns bisher leider das nötige Material.

Wie entsteht nun aber die Acetyl- β -Anhydrodigitsäure aus der α -Säure?

Die Digitsäure enthält nach den früher mitgeteilten Beobachtungen kein Aldehyd- oder Keton-Radikal; die zwei Sauerstoffatome, welche sich in ihr außerhalb des Carboxyls noch vorfinden, können also nur entweder Hydroxylgruppen angehören oder zur Verkettung von je 2 Kohlenstoffatomen dienen, d. h. als sog. „Brückensauerstoff“ vorliegen, wie dies z. B. beim Cineol angenommen wird. Die erstere Art der Bindung (Hydroxylform) gilt nun höchst wahrscheinlich für den Sauerstoff, welcher bei der Bildung der α -Anhydrodigitsäure eliminiert wird; die zweite dagegen dürfte nach allen vorliegenden Beobachtungen zutreffen für das zweite Sauerstoffatom und sie veranlaßt vermutlich die Entstehung der Acetyl- β -Anhydrodigitsäure. Nimmt man nämlich an, daß ein solcher „Brückensauerstoff“ vorhanden ist, sowie daß die α -Anhydrodigitsäure einen teilweise hydrierten

Benzolkern enthält, und bedenkt man endlich, daß Essigsäureanhydrid und trockene Chlorwasserstoffsäure leicht Acetylchlorid liefern können, so läßt sich die Bildung der Acetyl- β -Anhydrodigitsäure in folgender Weise erklären:

Natürlich sollte dann die Säure auch einfach mittelst Acetylchlorid erhältlich sein, was noch zu probieren ist. Erweist sich nun diese Auffassung bei weiteren Versuchen als richtig, so würde die Auffindung obiger Reaktion einen ganz wesentlichen Fortschritt in der Aufklärung der Konstitution des Digitogenins und seiner Derivate bedeuten. Denn gerade durch die Beseitigung der eigenartigen Bindung des einen Sauerstoffatoms wäre jedenfalls die Wahrscheinlichkeit, daß man jetzt zu relativ einfachen Verbindungen von bekannter Konstitution gelangen kann, bedeutend näher gerückt, und die β -Anhydrodigitsäure müßte ja nach obigen Erörterungen einfach eine hydroxylierte Dihydrocuminsäure sein.

Leider ist im Augenblicke unser Material völlig verbraucht und neues in der nötigen Menge zur Zeit überhaupt nicht zu erhalten. Sobald wir aber wieder Digitonin besitzen, soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

München, im Juni 1894.