

Im übrigen sei betreffs dieser komplizierten Formeln ausdrücklich auf die bezüglichen, allgemeinen Bemerkungen in der Abhandlung über Digitogenin verwiesen.

Löst man das Kalksalz in warmem Alkohol und säuert dann mit Essigsäure an, so bleibt die Mischung zuerst lange Zeit klar, dann erstarrt sie allmählich zu durchscheinender Gallerte. Das Digitoxin ist demnach aus der Metallverbindung nicht unverändert wieder zu gewinnen; die gleiche Beobachtung machte Arnaud bezüglich des französischen Digitalins an seinem Barytsalze.

Schliesslich habe ich den kleinen Rest des *digitaline cristallisée* (Adrian), welcher mir noch zur Verfügung stand, benutzt, um festzustellen, dass sich dieses Material bei der Einwirkung von Natronlauge unter den obigen Bedingungen qualitativ genau so verhält wie das Digitoxin; zur Ausführung von Analysen besass ich nicht genügend Substanz. Dagegen wurde hier das gewonnene krystall. Natriumsalz von Herrn Prof. Boehm pharmakologisch untersucht und als völlig unwirksam befunden. Gleiches wird vermutlich auch für die Natriumverbindung aus Digitoxin gelten.

Für die weitere chemische Untersuchung des Digitoxins und Digitoxigenins dürften jedoch die oben beschriebenen Natriumverbindungen noch von wesentlicher Bedeutung werden, denn sie sind 1. ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute gewinnbar, 2. in Wasser relativ leicht löslich, 3. offenbar ziemlich reaktionsfähig, insbesondere gegenüber Oxydationsmitteln.

Mitteilung aus der medizinischen Abteilung des Universitäts-
Laboratoriums Freiburg i. B.

Ueber Digitalinum verum und seine Spaltungs- produkte.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen den 30. VII. 1899.)

I. Digitaligenin.

Zusammensetzung. Molekular-Gewichts-Bestimmung.

0,2494 g Sbst.: 100,49 g Eisessig, $E = 0,0285$ (Dr. v. Klobukow).

0,3866 g Sbst.: 10 g Naphtalin, $E = 0,8^{\circ}$ (Prof. Fromm).

a) $C_{28}H_{32}O_8$. Ber. M 356.

b) $C_{22}H_{30}O_8$. „ „ 342. Gef. I. 340, II. 338.

Demnach war die früher¹⁾ angenommene Formel $C_{16}H_{22}O_2$ (M 246) zu verwerfen; zugleich wurde aber eine Kontrolle der einzigen bisher vorliegenden Analyse des Digitaligenins nötig. Denn für die beiden neuen Formeln war der damals gefundene C-Gehalt etwas zu hoch: Ber. C für a) 77,19, b) 77,53; gef. 78,47. Deshalb wurden noch vier Analysen ausgeführt mit Material von drei verschiedenen Darstellungen I, II und III.

I. a)	0,1400 g Subst.:	0,3991 g CO_2 ,	0,1103 g H_2O .	
	b)	0,2039 g Subst.:	0,5749 g CO_2 ,	0,1547 g H_2O .
II.	0,1563 g Subst.:	0,4456 g CO_2 ,	0,1239 g H_2O .	
III.	0,2058 g Subst.:	0,579 g CO_2 ,	0,1616 g H_2O .	
$C_{20}H_{32}O_8$	Ber. C	77,53,	H 8,97,	
$C_{22}H_{30}O_8$	" "	77,19,	" 8,77,	
	Gef. "	77,74, 76,90, 77,75, 76,73,	" 8,75, 8,45, 8,81, 8,72.	

Diese Zahlen berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass die frühere Analyse etwas zu hoch ausgefallen war, sie geben aber keine Entscheidung zwischen den beiden neueren Formeln, umsomehr, als sie betreffs des Kohlenstoffes Schwankungen zeigen, wie ich sie oft bei den Analysen solcher Substanzen beobachtet habe, auch wenn sicher völlig homogenes Material vorlag. Alle Schlussfolgerungen aus den Elementaranalysen sind deshalb hier nur mit grosser Vorsicht zu ziehen; insbesondere ist es unbedingt erforderlich, dieselben durch anderweitige Beobachtungen zu stützen.

Oxydation durch Chromsäure. Wird eine erkaltete Auflösung von 1 T. Digitaligenin in 10 T. Eisessig mit 5 T. Chromsäuremischung (Beckmann-Baeyer) versetzt, so entsteht im Gegensatze zum Anhydro-Digitoxigenin nicht sofort eine Ausscheidung. Nach 1 Stunde fügte ich das doppelte Volumen Wasser hinzu und liess die trübe gewordene Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Dann konnte von dem harzigen Niederschlage abgossen werden. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und noch feucht mit wenig Alkohol erhitzt, bis das Harz gerade gelöst war. Beim Erkalten bildeten sich alsbald Krystalle und diese verhielten sich nun gegen Lösungsmittel, ferner in Bezug auf Abscheidungsform, sowie beim Erhitzen im Kapillarrohr genau wie das in der vorigen Abhandlung beschriebene Toxigenon. Leider betrug aber die Ausbeute hier nur 10%; sie wurde bei Anwendung von mehr Oxydationsmittel lediglich verschlechtert. Bisher konnte deshalb nur eine Analyse ausgeführt werden; sie ergab Werte, welche von denen des Toxigenons schwach abweichen.

1) Dieses Archiv **230**, 250.

0,1499 g Sbst.: 0,4214 g CO₂, 0,1194 g H₂O.
 Gef. C 76,66, H 8,84.

Trotzdem dürfte Identität vorliegen; denn die beiden Produkte verhalten sich krystallographisch gleich. Herrn Professor Groth verdanke ich folgende Mitteilung hierüber:

a) „Toxigenon aus Digitoxigenin: ausgesprochen hemimorphe Krystalle, sehr ähnlich jenen des Milchzuckers, mit stark gerundeten Flächen. Für das monokline System sprechen auch die optischen Eigenschaften.

b) Substanz aus Digitaligenin: Zweierlei Formen beobachtet: 1. Keilförmige Krystalle, deren Identität mit a) nicht zweifelhaft erscheint, 2. kleine flächenreichere Kryställchen mit scharfen, nicht gerundeten Kanten.“

„Krystallisationsversuche mittelst Chloroform unter dem Mikroskop lieferten bei a) wie bei b) Rhomben von ausserordentlich charakteristischer Gestalt und Anordnung neben sehr kleinen Sphärolithen. a) und b) sind höchst wahrscheinlich identisch; der Krystallhabitus scheint nur mit den Krystallisationsbedingungen sehr stark zu variieren.“

Mit dieser Identitäts-Nachweise dürfte jetzt wenigstens der genetische Zusammenhang zwischen Digitoxigenin und Digitaligenin experimentell festgelegt sein.

II. Digitalose.

Die Zuckerarten, welche bei der Spaltung des Digitalins auftreten, habe ich weder früher noch bei neueren Versuchen direkt zum Krystallisieren bringen können. Ich vermochte lediglich nach Behandlung des Zuckergemisches mit Brom einerseits *d*-Glukonsäure, andererseits das sehr krystallisationsfähige Lakton C₇H₁₂O₅ der Digitalonsäure C₇H₁₄O₆ zu isolieren und aus diesen Beobachtungen habe ich geschlossen, dass das Digitalin bei der Spaltung sowohl *d*-Glukose als einen eigenartigen Zucker C₇H₁₄O₅ — Digitalose — liefert. Mit Rücksicht auf diese indirekte Beweisführung erschien es wünschenswert, die Formel der Digitalonsäure besonders kräftig zu stützen, was neuerdings durch die Analyse des Calciumsalzes geschah. Dasselbe wurde erhalten durch 1/2 stündiges Kochen der wässrigen Laktonlösung mit kohlensaurem Calcium und Eintrocknen des Filtrates. Das bei 100° getrocknete Salz verglimmt, ohne vorher zu schmelzen. (Unterschied von dem metameren Salze der Digitoxosekarbonsäure.)

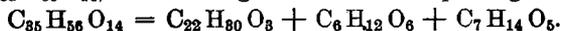
0,124 g Sbst.: 0,0162 g CaO.

(C₇H₁₆O₆)₂Ca. Ber. Ca 9,39. Gef. Ca 9,35.

III. Digitalinum verum.

Zusammensetzung. Die oben begründete neue Auffassung bezüglich der Zusammensetzung des Digitaligenins bedingt natürlich

auch eine neue Formel für das Digitalin. Bei der Analyse dieses Glykosides haben nun sowohl Schmiedeberg als ich Zahlen erhalten, welche sehr gut zu $(C_5H_8O_2)_x$ passen. Diesem Schema entspricht ($x = 7$) $C_{35}H_{56}O_{14}$, und dann ergibt sich für die Spaltung die Gleichung:



Möglich wäre auch für Digitalin $C_{36}H_{58}O_{14}$ und für Digitaligenin $C_{38}H_{62}O_8$. Immerhin darf jedoch behauptet werden, dass jetzt die Zusammensetzung des Digitalins innerhalb sehr enger Grenzen fixiert ist. In obiger Gleichung gelangt ferner die zweifellos stattfindende Beteiligung des Wassers an der Reaktion nicht zum Ausdruck. Höchst wahrscheinlich werden bei der Spaltung die Bestandteile von 2 Mol. Wasser zuerst aufgenommen und dann aus den entstandenen Zwischenprodukten wieder ausgeschieden. In dieser Beziehung scheint der successive Abbau des Digitoxins zum Digitoxigenin und Anhydro-Digitoxigenin, welcher vollständig bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, einen Fingerzeig zu bieten. Vermutlich enthält auch das ursprüngliche Spaltungsprodukt des Digitalins 1 Mol. Wasser mehr als das Digitaligenin; jenes erste Produkt ist aber nicht fassbar, weil die Spaltung des Digitalins lediglich bei Kochhitze durchgeführt werden kann, und unter diesen Verhältnissen dürfte die verdünnte Säure die gleiche Wirkung erzielen, wie sie die konzentrierte bei gewöhnlicher Temperatur auf das Digitoxigenin ausübt.

Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig ergaben beim Digitalin ebenso wie beim Digitoxin höchst fragwürdige Werte (z. B. 1123; ber. f. $C_{35}H_{56}O_{14}$ 700). In geschmolzenem Naphtalin, das sich sonst vortrefflich für solche Bestimmungen eignet, ist das Digitalin unlöslich.

Mitteilung aus der medizinischen Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.

Ueber Digitalin.

Von H. Kiliari und A. Windaus.

(Eingegangen den 30. VII. 1899.)

Gelegentlich einer umfangreichen Untersuchung des *Dig. pur. pulv. germanic.*¹⁾ war festgestellt worden, dass dasjenige Material, welches Schmiedeberg als „Digitalin“ beschrieben hatte, sicher ein Gemenge war, aus welchem insbesondere regelmässig noch *Digi-*

¹⁾ Kiliari, dieses Archiv **230**, 250. — **233**, 299.