

mässig wenig Kühlwasser erforderlich ist, ein Vortheil besonders da, wo keine Wasserleitung zur Verfügung steht. Auch als Rückflusskühler ist derselbe allen anderen vorzuziehen.

Die Reinigung des Kühlers von harzigen oder ähnlichen Verunreinigungen geschieht entweder mittelst der bekannten Lösungsmittel oder nach Ablauenlassen des Kühlwassers durch Durchleiten von strömendem Wasserdampf.

Düsseldorf, den 2. December 1891.

629. H. Kiliani: Zur Kenntniss des Digitonins.

(Eingegangen am 8. December.)

Eine kürzlich erschienene Mittheilung von Houdas¹⁾: »Recherches sur la digitaléine» enthält mehrere Irrthümer, welche durch die folgenden Zeilen berichtigt werden sollen.

Houdas behauptet zunächst, der in Wasser lösliche Anteil der Digitalisglycoside, welchem Nativelle²⁾ den Namen Digitalein gegeben hatte, bestände »pour la presque totalité« aus einer Substanz, nämlich dem von Schmiedeberg³⁾ und mir⁴⁾ als Digitonin bezeichneten Glycoside, weshalb es überflüssig sei, den letzteren Namen neu einzuführen; unser Digitonin müsse vielmehr Digitalein heissen. Um dies zu beweisen, hat Houdas sein Ausgangsmaterial in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung fractionirt durch Aether gefällt. Er schreibt dann: »Dans tous ces précipités nous avons pu retirer le même corps cristallisé.« Das bezweifte ich keinen Augenblick, allein bei Anwendung richtiger Methoden und der nöthigen Sorgfalt wird er aus allen diesen Niederschlägen auch noch andere Substanzen ausziehen können; denn meine umfassenden Arbeiten über die fraglichen Glycoside, deren Veröffentlichung einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleibt, bestätigen vollkommen die Angabe Schmiedeberg's, dass Nativelle's Digitalein aus einem Gemenge von 7—8 verschiedenen Substanzen besteht. Das Glycosid, welches Schmiede-

¹⁾ Compt. rend. 113, 648.

²⁾ Journ. de pharm. IV, .9, 256. Anm. und nicht erst ibid. 20, 81, wie Houdas citirt.

³⁾ Arch. exper. Path. 3, 16.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1555.

berg Digitonin nannte, und welches er zuerst in wenigstens an nähernd reinem Zustande isolirte, macht höchstens 60 pCt. der ganzen Masse aus und unterscheidet sich namentlich im wirklich reinen kry stallisierten Zustande (z. B. betreffs seiner Löslichkeit¹⁾ so scharf von dem amorphen Gemenge Nativelle's, dass auch nicht der mindeste Zweifel gegen die Berechtigung einer gesonderten Benennung dieses chemischen Individuums auftauchen kann.

Die ganz richtige Beobachtung, dass concentrirte wässrige Digitoninlösungen bei vorsichtigem Zusatze von Amylalkohol zu einem Krystallbrei erstarren, veranlasste ferner Houdas zu ähnlichen Versuchen mit anderen Alkoholen; er erhielt dabei gleiche Resultate und fasst diese, ohne Mittheilung von Beleganalysen, in folgendem Satze zusammen: »Lorsqu'on ajoute, à une solution de digitaléine, un alcool de la série grasse, on obtient une combinaison cristallisée d'alcool et de digitaléine hydratée.« Diese Behauptung ist aber, wenigstens soweit der von mir benutzte Aethylalkohol in Frage kommt, ganz entschieden unrichtig. Meine Versuche führten vielmehr zu folgenden Ergebnissen: Das nach früheren Angaben aus 85 prozentigem Alkohol krystallisierte Digitonin nimmt an der Luft sehr leicht constantes Gewicht an und enthält dann 5 Mol. Krystallwasser, welches rasch bei 110° entweicht. Eine weitere Abgabe von Wasser erfolgt erst bei eintretender Zersetzung; die Formel des bei 110° getrockneten Digitonins ist also C₂₇H₄₆O₁₄ zu schreiben und nicht C₂₇H₄₄O₁₃ + H₂O, wie ich dies seinerzeit that.

- I. 0.4008 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0.0522 g an Gewicht.
- II. 0.7408 g verloren 0.0944 g.
- III. 0.1979 g lufttrockene Substanz gaben 0.3474 g Kohlensäure und 0.1458 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
für C ₂₇ H ₄₆ O ₁₄ + 5H ₂ O		I.	II.	III.
H ₂ O	13.16	13.02	12.74	— pCt.
C	47.37	—	—	47.88 «
H	8.19	—	—	8.18 «

Würde sich etwa an Stelle von 3 Mol. Wasser nur 1 Mol. Alkohol befinden, so ergäbe sich schon ein Kohlenstoffgehalt von 51.4 pCt. von den anderen Alkoholen dürfte aber zum Mindesten der Methylalkohol sich in dieser Beziehung kaum anders verhalten als sein nächster Verwandter.

Ferner glaubt Houdas, welcher im Uebrigen verschiedene meiner früher veröffentlichten Beobachtungen bestätigt, die Formel, welche ich dem Digitonin zuschrieb, beanstanden zu müssen, einerseits weil

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 340.

seine Analysen um ca. 0.8 pCt. Kohlenstoff weniger ergaben als die meinigen, hauptsächlich aber deshalb, weil ich in meiner Spaltungsgleichung das Digitoresin (so nannte Schmiedeberg ein bei jener Spaltung auftretendes Harz) nicht in Rechnung gezogen hätte. Darauf habe ich Folgendes zu erwider.

1. Die Verbrennungen des Digitonins sowie sämmtlicher verwandter Substanzen ergeben nur bei sorgfältigster Ausführung richtige Resultate, weil bei denselben durch trockene Destillation auf der einen Seite eine grosse Menge sehr leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, auf der anderen aber eine sehr schwer verbrennliche, coaksartige Kohle entsteht. Ich bringe deshalb sämtliche Substanzen in ein Platin-schiffchen, welches vorher mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd beschickt wurde, und verbrenne sehr langsam im Sauerstoffstrom.

2. Das reine Digitonin liefert laut meiner oben citirten zweiten Mittheilung bei der Spaltung mit Salzsäure die von mir beschriebenen Endproducte der Zersetzung in so glatter Weise, wie man sich dies bei einem derartigen Processe nur wünschen kann.

3. Schmieren als Ausgangspunkte für die Aufstellung von Formeln zu benutzen, ist allerdings nicht meine Gewohnheit; zu derartigen Fundamentbauten scheint mir die Anwendung von solideren Bausteinen am Platze zu sein und im speciellen Falle ist glücklicher Weise an solchen kein Mangel.

Endlich theilt Houdas noch mit, dass es ihm gelungen sei, das Digitonin durch Anwendung von sehr verdünnter Säure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Abspaltung von Zucker in zwei Glycoside zu zerlegen. Genaueren Angaben über diese merkwürdige Beobachtung darf man jedenfalls mit grosser Spannung entgegensehen.

Ich benutze schliesslich diese Gelegenheit, um zu constatiren, dass das »Digitalin crist.«, welches sich in den meisten Preislisten für Chemikalien aufgeführt findet, nach meinen Versuchen nichts Anderes ist als nahezu oder auch völlig reines Digitonin. Um sich hiervon zu überzeugen, darf man nur eine kleine Probe in möglichst wenig (in der Regel 8—10 Theilen) 85procentigem kochenden Alkohol lösen und in den im Verlaufe von 12 Stunden sich reichlich abscheidenden Krystallen, nachdem sie lufttrocken geworden, das Krystallwasser bestimmen. Kein anderes Digitalisglycosid zeigt ein gleiches Verhalten. Da überdies gerade das Digitonin als Arzneimittel für Herzleiden völlig werthlos ist, wäre es sehr angezeigt, behufs Vermeidung von Verwechslungen jenes Präparat nicht als »Digitalin crist.« zu bezeichnen, sondern ihm seinen richtigen Namen »Digitonin« beizulegen.

Anhangsweise mögen noch einige Notizen über die Löslichkeit dieses Glycosides Platz finden: Das krystallisierte Digitonin giebt selbst

mit 600 Theilen kalten Wassers noch keine ganz klare Lösung; mit 50 Theilen warmen Wassers erhält man eine stark opalisirende Flüssigkeit; das schon von Nativelle und Schmiedeberg beobachtete auffallende Schäumen der wässrigen Lösungen konnte ich selbst bei einer Verdünnung von 1:2000 noch wahrnehmen. In 50 Theilen 50 prozentigen Alkohols löst sich das Glycosid dagegen klar und ohne Schaumbildung. Die Substanz enthält auch nach häufigem Umkristallisiren aus Alkohol immer noch Spuren von Asche (ca. 0.05 pCt.)

630. H. v. Pechmann: Darstellung der fetten 1,2-Diketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Will.)

Auf mehrseitiges Verlangen gebe ich in Nachstehendem die in verschiedenen Mittheilungen zerstreute Vorschrift für die Darstellung von Diacetyl und Acetylpropionyl im Zusammenhang.

I. Diacetyl.

Zur Darstellung von 25—30 g Diacetyl verfährt man folgendermaassen:

100 g Methylacetessigäther werden in einer ca. 5 Liter fassenden, cylindrischen Flasche mit engem Hals zuerst mit $1\frac{3}{4}$ Liter Wasser, dann mit 280 g Natronlauge 1:4 übergossen. Beim Umschütteln entsteht bald eine fast klare Lösung, welche über Nacht stehen bleibt. Dann giebt man in die jetzt Methylacetessigsäure enthaltende Flüssigkeit 50 g Natriumnitrit (98 procentig) und sorgt durch Einstellen in Eiswasser für die Kühlung. Mittlerweile hat man Vorkehrung getroffen, durch die Flüssigkeit einen Luftstrom zu saugen, wodurch dieselbe in dauernder Bewegung erhalten werden soll. Zu diesem Zwecke wird die Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein kurzes gebogenes Glasrohr an die Saugpumpe geht, während in der anderen Oeffnung ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Trichterrohr steckt. Man setzt die Pumpe in Thätigkeit und giesst in das Trichterrohr portionenweise verdünnte Schwefelsäure 1:5, worauf nach einiger Zeit eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfindet. Die Nitrosirung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit Tropäolinpapier deutlich violett färbt, wo zu etwa 700—800 ccm Schwefelsäure 1:5 erforderlich sind. Nitrose