

bekannt, dass TiO_3 mit verdünnter Schwefelsäure kein Wasserstoffhyperoxyd giebt. Wenn das Ammoniumsalz der Uebertitansäure, $(\text{NH}_4)_2\left\{\begin{matrix} \text{TiO}_7 \\ \text{H}_2 \end{matrix}\right\}$, mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, so deutet das darauf hin, dass dieses Salz eine Verbindung des Ammoniumhyperoxyds mit Uebertitansäure: $(\text{NH}_4)\text{HO}_7\left\{\begin{matrix} \text{TiO}_7 \\ \text{H}_2 \end{matrix}\right\}$ darstellt.

Zu Gunsten der Annahme von Verbindungen eines solchen Typus sprechen die Untersuchungen von Wiede über die Perchromate¹⁾, wie auch die Arbeiten von Mulder²⁾ und Sulg³⁾ über die Ubersalpetersäure.

Odessa, Universität.

417. L. Tschugaeff: Ueber den Einfluss der Association der Flüssigkeiten auf das optische Drehungsvermögen derselben.

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Bezüglich des Verhaltens der Molekularrotation in homologen Reihen optisch-activer Verbindungen ist fast gleichzeitig mit mir H. Crompton⁴⁾ in England zu ähnlichen Schlüssen gekommen, und zwar auf Grund der Zusammenstellung einer Anzahl der Fachliteratur entnommener Daten.

Crompton wurde auf diesen Weg durch die von ihm vertretene Theorie der Association geleitet. Dieser Theorie gemäss ist das Constantwerden der Molekularrotation in homologen Reihen und das sogenannte Oudemans-Landolt'sche Gesetz⁵⁾ auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen.

Das eben erwähnte Gesetz besteht bekanntlich darin, dass die wässrigen Lösungen starker Elektrolyte⁶⁾ gleiche Molekulardrehungen zeigen, wenn sie einen gemeinsamen optisch-activen Bestandtheil enthalten.

Nach Crompton soll dieses Gesetz nicht, wie es jetzt fast allgemein angenommen wird, auf elektrolytischer Dissociation und dem Freiwerden der activen Ionen beruhen, vielmehr wird von ihm die

¹⁾ Diese Berichte 31, 521.

²⁾ Mulder, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas T. XV, 1, 235; T. XVI, 57; T. XVII, 129.

³⁾ Sulg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 89, 180.

⁴⁾ H. Crompton, Journ. chem. soc. 71, 946. — L. Tschugaeff, Diese Berichte 31, 360 (vergl. Anmerkung). •

⁵⁾ van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, 100.

⁶⁾ van't Hoff, loc. cit. 100–105. — Hädrich, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 476. — P. Walden, ibid. 15, 196.

Annahme gemacht, dass die Elektrolyte in wässriger Lösung immer monomolekular sind; und wenn sie gleich starkes Drehungsvermögen aufweisen, so soll dieses in Folge eines allgemeinen Principis geschehen, welches lautet, dass »monomolekulare Salze, welche ein gemeinschaftliches, optisch-actives Radical enthalten, gleiche Molekularrotationen (equivalent rotations) besitzen«.

Diese Regel lässt sich nach Crompton auch auf andere organische Verbindungen und namentlich auf die Ester (ethereal salts) ausdehnen, indem vorausgesetzt wird, dass nur die ersten Glieder jeder homologen Esterreihe merklich associirt sind und darum auch Abweichungen von der sonst constanten Grösse $[M]_D$ zeigen können.

In meiner zweiten Mittheilung über optische Activität ¹⁾ habe ich eine ganz andere Deutung der constanten Molekularrotation gegeben, indem ich dieselbe als unmittelbare Folge eines allgemeinen »Stellungsgesetzes« auffasste. Diese Deutung scheint mir auch jetzt, nachdem mir die interessante Abhandlung Crompton's bekannt wurde, den Thatfachen noch am besten Rechenschaft zu tragen.

Im Nachstehenden sollen dafür einige Beweise beigebracht werden.

Es sei zunächst bemerkt, dass Crompton selbst die Möglichkeit eines gewissen directen Einflusses der Constitution auf das Drehungsvermögen nicht ausschliesst. Die ganze Frage kommt somit darauf hinaus, ob von den beiden, das Drehungsvermögen beeinflussenden Factoren (Association und Constitution resp. Zusammensetzung des Moleküls) auch wirklich die Association eine entschieden prädominirende Rolle spielt.

Um diese Frage zu beantworten, schien es mir am zweckmässigsten eine Reihe solcher Verbindungen, welche starke Unterschiede im Drehungsvermögen aufweisen und dabei nach ihrer chemischen Constitution einander sehr nahe stehen, in Bezug auf ihren Associationszustand zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke habe ich mich der bekannten, von I. Traube aufgefundenen Methode bedient, indem ich die berechneten Molekularvolumina V_T mit den wirklich gefundenen V_o zusammenstellte.

In erster Linie habe ich die von mir untersuchten aromatischen Mentholderivate verglichen. Die erhaltenen Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle.

Mentholester.

	d_{20}^{20}	V_T	V_o	$V_o - V_T$	$[M]_D$
Phenylacetyler . . .	0.9874	271.4	277.5	+ 6.1	- 190.7
Phenylpropionylester .	0.9851	287.5	292.4	4.9	- 161.9
m-Toluyler	0.9931	271.4	275.9	4.5	- 241.0
o-Toluyler	0.9972	271.4	274.7	3.3	- 231.3

¹⁾ Diese Berichte 31, 1775.

Aus derselben ist ersichtlich, dass vorläufig keine Gründe vorhanden sind, um für irgend einen der aromatischen Mentholester eine Association anzunehmen. Ferner sind die Differenzen zwischen V_T und V_a bei dem *m*-Tolylester und dem Phenylpropionylester fast genau dieselben. Dagegen zeigen die betreffenden Molekularrotationen sehr grosse Unterschiede. Letztere können demnach unmöglich auf ungleichem Associationsgrade beruhen¹⁾. Aehnliches lässt sich auch über die von mir untersuchten Xanthogensäureester des *l*-Amylalkols sagen. Da diese Ester einem und demselben Typus angehören und unter einander fast übereinstimmende spezifische Gewichte besitzen, so ist an einen nennenswerthen Unterschied in ihrem Associationsgrade kaum zu denken. Indessen zeigen sie einen höchst auffallenden Unterschied im Drehungsvermögen.

Aus den eben besprochenen Thatsachen geht es bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass ein prädominirender Einfluss der Association auf das Drehungsvermögen kaum besteht.

Indessen haben wir einen noch schlagenderen Beweis dafür, dass der Crompton'sche Standpunkt das Auftreten der constanten Molekularrotation nicht zu erklären vermag.

Der gewöhnliche Amylalkohol ist bekanntlich linksdrehend, seine Ester dagegen sind sämmtlich rechtsdrehend. Die Rechtsdrehung erleidet eine allmähliche Vergrösserung, wenn man in der homologen Reihe der aliphatischen Ester aufsteigt, und wird bald constant. Nach Crompton entspricht ein solcher Verlauf der Drehung einer stufenweisen Abnahme der Association, welche mit dem Amylalkohol anfängt und bis zu demjenigen Ester fortfährt, mit welchem die constante Molekularrotation beginnt. Wenn dem so ist, so liesse sich erwarten, dass jeder Einfluss, welcher die Association des Amylalkohols aufhebt (resp. vermindert), auch dessen Drehungsvermögen der für die Esterreihe gefundenen Constante näher rücken sollte.

Nun stehen aber die Thatsachen in vollem Widerspruch mit dieser Erwartung. Nach den Versuchen von Guye und Frl. Aston²⁾ zeigt Amylalkohol im Dampfzustande zwischen 148—176° und ebenso in verdünnter, wässriger Lösung eine noch stärkere Linksdrehung, als im flüssigen Zustande und bei niedriger Temperatur. Da die Dampfdichte und die kryoskopische Zahl übereinstimmend auf normales Molekulargewicht hinweisen, so ist hier eine Association vollkommen ausgeschlossen, und das Aufheben derselben wirkt somit im

¹⁾ Zu ähnlichen Resultaten gelangten unlängst P. Frankland und Mc. Crae bei der Untersuchung einiger aromatischer Weinsäurederivate. Journ. Chem. Soc. 1898.

²⁾ Ph. A. Guye et Mlle. Aston, Compt. rend. 125, 819. — Ph. A. Guye et Amaral, Arch. de Genève [3] 33, 409.

entgegengesetzten Sinne, als man es nach Crompton's Ansichten erwarten könnte.

Zum Schluss sei hier noch besonders hervorgehoben, dass ich den Einfluss der Association auf das Drehungsvermögen im Allgemeinen garnicht in Abrede stellen will. Es scheint mir nur, dass in der Erscheinung der constanten Molekularrotation dieser Einfluss keine wesentliche Rolle spielt.

Moskau, September 1898.

418. H. Kiliani: Ueber Digitoxin und Digitalin.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 8. October.)

Die Arbeiten über die in der Ueberschrift bezeichneten, pharmakologisch wichtigen Bestandtheile der *Digitalis purpurea* haben durch meine Uebersiedelung nach Freiburg eine längere Unterbrechung erlitten. Nach Wiederaufnahme derselben konnte zwar bisher der erhoffte endgültige Abschluss noch nicht erzielt werden; immerhin aber ergaben sich einige Resultate, deren Mittheilung von Interesse sein dürfte.

Das Digitoxin kann nach meinen früheren Mittheilungen ¹⁾ sehr leicht und glatt gespalten werden in Digitoxigenin und Digitoxose. Für das erstgenannte, wasserunlösliche Spaltungsproduct war aus dem Metallgehalte einer hübsch krystallisirenden Kaliumverbindung die Formel $C_{22}H_{32}O_4$ als die wahrscheinlichste abgeleitet worden; die Zusammensetzung der Digitoxose dagegen blieb noch völlig zweifelhaft, dieselbe konnte ebenso gut $C_9H_{18}O_6$ wie $C_6H_{12}O_4$ sein. Die neueren Versuche haben nach beiden Richtungen hin bestimmte Entscheidung gebracht: Digitoxigenin ist sicher $C_{22}H_{32}O_4$ und Digitoxose zweifellos $C_6H_{12}O_4$. Da ferner besondere Versuche, welche mit grösster Sorgfalt angestellt wurden, zu dem Resultate führten, dass eine zweite Zuckerart bei der Spaltung nicht auftritt, lässt sich jetzt auch mit weit grösserer Sicherheit eine Formel für das Digitoxin selbst aufstellen: Dieselbe wird $C_{34}H_{54}O_{11}$ sein.

Endlich wurden bei den vielfach variirten Versuchen, das Digitoxigenin weiter abzubauen, zwei bemerkenswerthe Resultate erhalten:

1. Das Digitoxigenin verliert bei der Einwirkung von starker Salzsäure sehr leicht 1 Mol. Wasser unter Bildung des prächtig kry-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 233, 311; 234, 481.