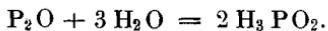


Die erste Wirkung des wässrig-alkoholischen Alkalis auf den Phosphor ist also die Bildung des Phosphoroxyds, entsprechend der einfachen Gleichung:



wobei der Wasserstoff im Entstehungszustand etwas Phosphor in Phosphorwasserstoff überführt. Der Phosphor löst sich also in dem Alkali ähnlich wie ein Metall, etwa Zink, auf.

Beim Erwärmen der rothen Lösung wird dieses Oxyd weiter oxydiert, indem unterphosphorige Säure und Wasserstoff bzw. Phosphorwasserstoff entstehen:



Erwärmst man Phosphor direct mit dem verdünnten alkoholischen Alkali, so bemerkt man die erste Reaction nicht, und es treten dann nur Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und unterphosphorige Säure auf.

Es ist bemerkenswerth, dass die beschriebene, so charakteristische Eigenschaft des Phosphors, sich mit intensiv rother Farbe in wässrig-alkoholischem Alkali zu lösen, erst jetzt beobachtet wurde, obgleich der Phosphor schon mehr als 200 Jahre bekannt ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, 12. Februar 1899.

52. A. Edinger: Ueber die Molekulargrösse des Digitogenins und seiner Abbauproducte.

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

(Eingeg. am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct des Digitonins, das Digitogenin, soll nach Kiliani¹⁾ die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ besitzen. Diese Annahme wurde zuerst nur aus den Resultaten der Analysen dieser Substanz abgeleitet, sie schien aber bestens bestätigt zu werden durch die Untersuchung der Oxydationsproducte des Digitogenins. Letztere besitzen den Charakter von Säuren und liefern als solche gut krystallisierte Salze, deren Metallgehalt Veranlassung gab, den nachbenannten Derivaten des Digitogenins die beigefügten Molekulargröszen zuzuerkennen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1555; 24, 339.

| | Dargestellte Salze. |
|--|-------------------------|
| Digitogensäure ¹⁾ , $C_{14}H_{22}O_4$ | $(C_{14}H_{21}O_4)_2Cd$ |
| Oxydigitogensäure, $C_{14}H_{20}O_4$ | $(C_{14}H_{21}O_4)_2Mg$ |
| Desoxydigitogensäure, $C_{14}H_{21}O_3$ | $(C_{14}H_{21}O_4)_2Mg$ |
| Digitosäure ²⁾ , $C_{13}H_{20}O_3$ | $(C_{13}H_{21}O_3)_2Mg$ |
| Hydrodigitosäure, $C_{13}H_{21}O_3$ | $(C_{13}H_{21}O_3)_2Mg$ |
| Digitsäure ³⁾ , $C_{10}H_{16}O_4$ | $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba$ |

Lediglich bei der Digitogensäure war auf Kiliani's Veranlassung von Klobukow⁴⁾ der Versuch gemacht worden, das Molekulargewicht auch auf physikalischen Wege nach der Gefrier-Methode zu ermitteln, aber nur mit äusserst wenig Material (0.20753) in 100 g Eisessig, sodass die erhaltene Depression nur 0.032° betrug, wodurch das Ergebniss, welches im Uebrigen mit obiger Formel harmonirte, nicht einwandsfrei erschien.

Bei Gelegenheit anderer Versuche, welche ich im Laufe des letzten Jahres mit dem Digitogenin und seinen Derivaten ausführte, theilte mir Kiliani mit, dass nach seinen Erfahrungen bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Digitogensäure gut kry stallisierte stickstoffhaltige Säuren entstehen, dass er aber die betreffenden Resultate bisher nicht veröffentlicht habe, weil sie noch sorgfältigerer Durcharbeitung bedurften, insbesondere sei es auffällig, dass der Stickstoff und der Metallgehalt der Salze für Formeln mit 17 oder noch mehr Kohlenstoffatomen sprechen würden.

Diese Mittheilung im Zusammenhange mit anderweitigen eigenen Beobachtungen legte mir die Vermuthung nahe, dass die bisher aufgestellten Molekulargrössen für das Digitogenin und seine Derivate zu niedrig angenommen seien.

Aus diesen Gründen habe ich es unternommen, von verschiedenen Körpern dieser Reihe Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen, bei deren Ausführungsart ich, je nach der Löslichkeit des betreffenden Körpers, entweder Alkohol⁵⁾ oder Eisessig⁶⁾ oder Naphthalin⁷⁾ in Anwendung brachte. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Diese Berichte 24, 343.

²⁾ Arch. f. Pharmacie 231, 457.

³⁾ Diese Berichte 24, 347.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 343.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 458.

Die Erfahrungen, welche ich mit dem daselbst beschriebenen Apparat gemacht habe, kann ich nur als äusserst günstige bezeichnen. Ehe ich an die eigentliche Untersuchung der Digitaliskörper ging, liess ich durch Hrn. cand. chem. Schuhmacher Benzoesäure und Phtalsäureanhydrid bestimmen. Für Benzoesäure wurde gefunden 117 statt 122, für Phtalsäureanhydrid 158 statt 148.

⁶⁾ Nach der Raoult'schen Methode.

⁷⁾ Diese Berichte 24, 1431.

Neue Bestimmungen.

| | Bisher angenommene Formel | Entsprechendes Mol.-Gew. | Ange-wandte Sub-stanz | Lö-sungs-mittel | g Lö-sungs-mittel | Depres-sion bez. Siedep.-Er-höhung | Gef. Mol.-Gew. |
|------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|------------------------------------|----------------|
| Digitogenin . . . | $C_{15}H_{24}O_3$ | 252 | 0.2452 | Naphtalin | 25 | 0.13° | 528 |
| | " | " | 1.23 | Eisessig | 51.88 | 0.185° | 503 |
| Digitogensäure . . . | $C_{14}H_{22}O_4$ | 254 | 1.2666 | Alkohol | 20.98 | 0.157° | 442 |
| | " | " | 1.0293 | " | 21.79 | 0.124° | 438 |
| | " | " | 1.0245 | " | 19.54 | 0.138° | 437 |
| Hydrodigitosäure . . . | $C_{13}H_{22}O_3$ | 226 | 0.786 | | 17.84 | 0.10° | 506 |
| Digitsäure . . . | $C_{10}H_{16}O_4$ | 200 | 0.615 | | 31.015 | 0.067° | 340 |
| | " | " | 0.4997 | " | 29.65 | 0.052° | 398 |
| Digitonin . . . | $C_{27}H_{46}O_{14}$ | 594 | 1.5420 | Eisessig | 51.874 | 0.10° | 1159 |
| | " | " | 1.5075 | | 55.789 | 0.09° | 1179 |

Demnach wären sämtliche bisher angenommenen Formeln zu verdoppeln, und, soweit Säuren in Frage kommen, wären dieselben natürlich zweibasisch statt einbasisch anzunehmen. Dieser Befund giebt begreiflicher Weise nach verschiedenen Richtungen hin lebhafte Anregung zu einer Revision der Arbeiten über Digitogenin und seiner Derivate; eine solche Revision ist von Kiliani bereits in Angriff genommen.

Erwähnenswerth erscheint noch, dass Digitsäure und Hydrodigitosäure bei den Versuchen, ihr Molekulargewicht mittels Naphtalin zu bestimmen, sogar das Vierfache der bisher angenommenen Grösse ergaben, nämlich 915 bzw. 929. Die betreffenden Werthe dürften aber als abnorm zu betrachten sein, zumal da ähnliche Abweichungen bezüglich organischer Säuren bei Anwendung von Naphtalin schon von Fabinyi¹⁾ beobachtet wurden.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 3. 38.