

Die beiden neuen Säuren liessen sich, wie L. Knorr¹⁾ dies in Bezug auf die eine schon früher hervorgehoben hat, wohl auch durch Einwirkung eines δ -Monobromlävulinsäureesters auf die Natriumderivate des Acet- und Benzoyl-Essigesters und darauf folgende Abspaltung der einen CO₂-Gruppe darstellen, wenn ein derartiger Ester zur Verfügung stände.

175. N. Lepeschkin: Ueber die Linksdrehung der Rechtsweinsäure in concentrirten wässrigen Lösungen.

(Eingeg. am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Die zahlreichen Versuche, welche über das Drehungsvermögen der gewöhnlichen sogen. Rechtsweinsäure angestellt worden sind, haben bekanntlich gezeigt, dass die specifische Rotation dieser Substanz sich vermindert:

1. mit zunehmender Concentration der wässrigen Lösungen,
 2. mit abnehmender Temperatur,
- und dass ferner der Betrag der auftretenden Änderungen mit kleiner werdender Wellenlänge der Lichtstrahlen zunimmt.

Wie weiter bekannt, treten bei Lösungen, welche mehr als 20 pCt. Weinsäure enthalten, Anomalien in der Rotationsdispersion auf, indem die Drehung mit abnehmender Wellenlänge der Strahlen nicht stetig wächst, sondern für eine gewisse Farbe ein Maximum zeigt, dessen Lage von der Concentration und Temperatur der Lösungen abhängt. Diese zuerst von Biot beobachtete Erscheinung wurde 1858 genauer verfolgt von Arndtsen²⁾, welcher fand, dass bei constant gehaltener Temperatur (24°), das Maximum sich vom violetten Ende des Spectrums nach dem rothen verschiebt, wenn die Concentration allmählich vergrössert wird (von 20 pCt. Weinsäure auf 60 pCt.). Dieses Verhalten hat neuerdings G. V. Wendell³⁾ bestätigt, und ferner ergaben andere, von diesem Beobachter angestellte Versuchsreihen, dass bei constant gehaltener Concentration (angewandt 18.66 und 41.18 pCt. Weinsäure) mit steigender Temperatur (0° bis 50°) das Maximum der Drehung vom rothen Ende des Spectrums nach dem violetten wandert.

¹⁾ Diese Berichte 19, 46.

²⁾ Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 403. — Landolt, Optisches Drehungsvermögen. II. Aufl. S. 136.

³⁾ Wendell, Wiedemann's Ann. d. Phys. und Chem. 66, 1149, (1898).

Arndtsen hat die Abhängigkeit der specifischen Drehung $[\alpha]$ von der Zusammensetzung der Lösungen durch Interpolationsformeln von der Form:

$$[\alpha] = A + Bq \text{ oder } [\alpha] = a + bp$$

ausgedrückt, in welchen q den Gehalt an Wasser, p den Gehalt an Weinsäure in 100 Gew.-Th. Lösung bedeutet. Diejenigen, welche sich auf die den Fraunhofer'schen Linien b' , F , e entsprechenden Strahlen beziehen, lauten:

$$[\alpha]_{b'} = 18.32 - 0.1915 p$$

$$[\alpha]_F = 20.38 - 0.2398 p$$

$$[\alpha]_e = 21.78 - 0.3144 p$$

und es gelten dieselben für die Temperatur 24° , sowie bis zu dem Weinsäuregehalt $p = 60$. Im Falle diese Formeln auch noch für grössere Concentrationen Gültigkeit behalten sollten, folgt aus denselben, dass durch genügende Vermehrung des Weinsäuregehaltes die Rechtsdrehung jener Strahlen sich bis auf Null erniedrigen und sodann in Linksdrehung übergehen muss. Wie aus der Gleichung $a + bp = 0$ sich berechnet, ist die Inaktivität bei folgenden Concentrationen zu erwarten:

Für den Strahl	b'	F	e
mit der Wellenlänge	518.3	486.1	$438.3 \mu\mu$
Weinsäure in 100 Th. Lösung	95.7	85.0	69.3 pCt.

Eine directe Beobachtung des inaktiven Zustandes, sowie der bei noch stärkerem Weinsäuregehalt zu erwartenden Linksdrehung hat sich bis jetzt nicht erreichen lassen. Wendell experimentirte nur mit Lösungen bis zum Gehalte von 49 pCt., und in den von Arndtsen bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten konnten nicht mehr als etwa 60 pCt. Weinsäure vorkommen. Es hat zwar Biot¹⁾, welcher schon das Auftreten der Linksdrehung vermutete, eine solche wahrnehmen können, als er durch Schmelzen von Weinsäure mit wenig Wasser durchsichtige Platten herstellte und dieselben abkühlen liess. Hierbei ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Säure bereits chemische Veränderungen erlitt. Ferner haben Arndtsen²⁾, Landolt³⁾ und Pribram⁴⁾ durch Lösen von Weinsäure in Alkohol, Aceton, sowie in Gemengen von Alkohol mit Aethylbromid, Benzol, Toluol u. s. w. linksdrehende Flüssigkeiten erhalten, wobei jedoch die Wirkungsweise dieser Substanzen nicht aufgeklärt ist. In Rücksicht auf diese Verhältnisse sowie auch den Umstand, dass die Annahme

¹⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3] 28, 351.

²⁾ Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 415.

³⁾ Landolt, diese Berichte 13, 2332.

⁴⁾ Pribram, diese Berichte 22, 6.

einer möglichen Linksdrehung reiner wässriger Weinsäurelösungen auf einer sehr starken Ueberschreitung des Gültigkeitsbereiches der Interpolationsformeln beruht, schien es wünschenswerth, die Frage durch neue Versuche zu prüfen.

Weinsäurelösungen von der erforderlichen hohen Concentration habe ich durch Uebersättigung darzustellen versucht. Eine mit seitlicher Eingussöffnung versehene Polarisationsröhre, welche mit Wassermantel umgeben war, wurde, indem man durch den letzteren heisses Wasser durchfliessen liess, auf 65 bis 68° erwärmt, und sodann mit einer vorher bei der nämlichen Temperatur gesättigten Lösung von Weinsäure gefüllt. Nachdem die Oberfläche der Flüssigkeit in der Eingussöffnung mit einer Schicht Petroleum bedeckt und ein Thermometer eingesetzt worden war, liess man sehr langsam erkalten, und es gelang hierbei, die Temperatur bis 20° zu erniedrigen, ohne dass Krystallisation erfolgte. Zur Bestimmung der Drehungswinkel diente der Landolt'sche Polarisationsapparat¹⁾ und die Landolt'schen Strahlenfilter²⁾ für rothes, grünes, hellblaues und dunkelblaues Licht; gelbes Licht wurde mittels der Natriumflamme erzeugt. Die Ablenkungswinkel sind die Mittel aus je 10 Beobachtungen. Der Prozentgehalt an Weinsäure ergab sich durch Eindampfen einer abgewogenen Menge der heiss gesättigten Lösung zu 66.48 pCt.; das spezifische Gewicht der Flüssigkeit wurde aus einigen oberhalb 20° gemachten Bestimmungen zu 1.3796 berechnet. Die Länge der Polarisationsröhre betrug 2.000 dm.

Die Beobachtungen ergaben folgende Zahlen³⁾:

Farbe des Lichtes	Optischer Schwerpunkt. (Wellenlänge)	Beobachteter Drehungswinkel α bei 20°	Specifische Drehung [α] 20°
roth	665.9 $\mu\mu$	+ 7.140	+ 3.89°
gelb (Na)	591.9 » = D	+ 7.47	+ 4.07
grün	533.0 »	+ 6.39	+ 3.48
hellblau	488.5 »	+ 3.76	+ 2.05
dunkelblau	448.2 »	- 2.23	- 1.22

Wie ersichtlich, wurde für dunkelblaues Licht Linksdrehung von über 2° beobachtet, wonach erwiesen ist, dass bei reinen wässrigen Weinsäurelösungen in der That von einer gewissen Concentration an Uebergang der Rotationsrichtung von rechts in links auftritt. Bei welcher Lichtart der Wechsel vor sich geht, hängt nach dem früher

¹⁾ Siehe Landolt, Optisches Drehungsvermögen. II. Aufl. S. 320.

²⁾ Ebendaselbst S. 387.

³⁾ Die Zahlen lassen sich mit den aus den Arndtsen'schen Formeln für den Weinsäuregehalt 66.48 berechneten nicht vergleichen, weil die letzteren sich auf andere Strahlen und eine andere Temperatur (24°) beziehen.

Gesagten ausser von der Concentration noch von der Temperatur ab, und hätte man die letztere niedriger als 20° halten können, so würde ohne Zweifel schon für hellblaue Strahlen die Linksdrehung eingetreten sein.

Die obigen Beobachtungen lassen ferner die Anomalie in der Dispersion erkennen, indem die Drehung den höchsten Werth in der Gegend der gelben Strahlen annimmt.

Bestimmt man die Drehung concentrirter, in der Wärme hergestellter Weinsäurelösungen bei höheren Temperaturen, so gelingt es nicht, den Wechsel in der Rotationsrichtung zu beobachten, weil die Verschiebung der Drehung in der Richtung von rechts nach links, welche die Zunahme des Weinsäuregehaltes bewirkt, aufgehoben wird durch den viel stärkeren entgegengesetzten Einfluss, den die Erhöhung der Temperatur ausübt. So wurden bei den folgenden Versuchen noch sehr starke Rechtsdrehungen erhalten.

Temperatur Weinsäuregehalt pCt. Dichte d_4^c	40°		50°		60°	
	63.17 1.3394	62.26 1.3223	62.26 1.3161	62.26 1.3161	62.26 1.3161	62.26 1.3161
Farbe . . .	Wellenlänge	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α
roth . . .	$665.9 \mu\mu$	+ 11.31°	+ 6.68°	+ 12.84	+ 7.79°	+ 14.09°
gelb (D) . . .	591.9 »	13.26	7.83	15.14	9.19	16.63
grün . . .	533.0 »	13.97	8.25*	16.69	10.13	18.73
hellblau . . .	488.5 »	13.48	7.97	16.97	10.37*	19.66
dunkelblau . . .	448.2 »	10.39	6.14	15.13	9.19	18.78

Länge der Röhre 2.000 dm.

Man sieht hier wiederum das Auftreten der anomalen Rotationsdispersion, sowie die Erscheinung, dass mit zunehmender Temperatur das Drehungsmaximum (mit * bez.) sich von den grünen Strahlen auf die blauen verschiebt. Wie Wendell fand, ist die anomale Dispersion bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr zu beobachten, im Falle der Weinsäuregehalt der Lösungen mehr als 40 pCt. beträgt, weil das Maximum der Drehung dann in die intraroten Strahlen fällt. Wie die obigen Versuche zeigen, tritt die Erscheinung aber noch bei weit höheren Concentrationen auf, wenn zugleich Erwärmung angewandt wird.

Was die Erklärung des Wechsels der Rotationsrichtung bei der Weinsäure betrifft, so kann diese nach Landolt¹⁾ darin gesucht werden, dass in den concentrirten Lösungen Molekularaggregate von linksdrehendem Bau vorkommen, welche beim Verdünnen sowie Erwärmen der Lösung immer mehr in Einzelmoleküle, welche Rechts-

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen. II. Aufl. §. 63, S. 205.

drehung besitzen, dissociiren. Auch Wendell¹⁾ hat sich dieser Auffassung zugewandt.

Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass während bei der Weinsäure dem Obigen zufolge die Umkehrung der Drehungsrichtung sich nur schwer erreichen lässt, dies bei der schwächer activen Aepfelsäure bekanntlich sehr leicht gelingt. Hier spielt sich der Uebergang der Rechtsdrehung concentrirter Lösungen in die Linksdrehung verdünnter für die verschiedenen Lichtstrahlen innerhalb einer Abnahme des Gehaltes an Aepfelsäure von 35 auf 25 pCt. ab, wenn die Temperatur 20° beträgt²⁾.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

176. Franz Fleischer: Digitoflavan, ein neuer Körper aus der Digitalis purpurea. (Mitgetheilt von E. Fromm.)

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 21. April.)

Nach Kiliani³⁾ kann Digitoxin aus den Digitalisblättern dadurch gewonnen werden, dass man die entsprechend vorbereiteten Extracte der Blätter mit Aether ausschüttelt. Bei wiederholter Benutzung dieser Gewinnungsmethode hat Kiliani gefunden, dass das so bereitete Glukosid regelmässig von einer krystallisirenden Substanz begleitet ist. Dieser Substanz wurde aus Gründen, die sich im Verlauf der vorliegenden Arbeit ergeben, der Name Digitoflavan gegeben. Man gewinnt Digitoflavan auf die folgende Art.

Die zerkleinerten Blätter werden mit der dreifachen Gewichtsmenge 50-prozentigen Alkohols 24 Stunden lang stehen gelassen; dann wird das Extract durch Auspressen gewonnen und zur Entfernung der Hauptmenge des Alkohols auf ein kleines Volumen verdampft. Die concentrirte Lösung schüttelt man viermal mit Aether aus; dieser färbt sich ganz dunkel; behufs Reinigung schüttelt man ihn mit ein Drittel Volumen 1-prozentiger Sodalösung, die dabei unter kaum merkbarer Kohlensäureentwickelung sehr viel schmierige Substanz und ausserdem auch etwas Digitoflavan aufnimmt. Die Hauptmenge des letzteren bleibt jedoch im Aether gelöst. Wird nun dieser sowie der in der ätherischen Lösung noch vorhandene Alkohol abdestillirt, so verbleibt ein dicker Krystallbrei, den man kurze Zeit mit wenig frischem Aether stehen lässt, um die noch anhaftenden, grünen, amorphen Stoffe zu-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Siehe Landolt, Opisches Drehungsvermögen, II. Aufl. S. 138.

³⁾ Arch. Pharm. 238, 313.