

194. Benno Homolka: Ueber Condensationsprodukte der α -Ketonsäuren. I.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 30. März.)

In dem soeben erschienenen Hefte der »Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft« theilt (S. 539) Herr Arnold Peter mit, dass es ihm gelungen sei, durch direkte Condensation von Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin mittelst Chlorzink die Leukobase des Malachitgrüns zu erhalten. Der Umstand, dass sich die Phenylglyoxylsäure bei dieser Reaktion wie der um ein Kohlenstoffatom ärmere Benzaldehyd verhält, veranlasst mich, die vorläufigen Resultate einer Reihe noch nicht abgeschlossener Versuche mitzutheilen, deren Zweck es ist, zu zeigen, dass ganz allgemein sowohl fette als auch aromatische α -Ketonsäuren unter gewissen Bedingungen ausserordentlich leicht Kohlensäure abspalten und sich dann wie die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde verhalten.

Die bisher ausgeführten Versuche beziehen sich vorzüglich auf das Verhalten der Brenztraubensäure und der Phenylglyoxylsäure gegenüber der Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einerseits, mit Dimethylanilin oder Phenol mittelst Chlorzink resp. Schwefelsäure andererseits.

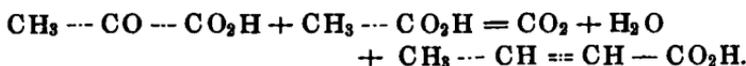
Condensation der α -Ketonsäuren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Mischt man einen Theil Brenztraubensäure mit 4—5 Theilen Essigsäureanhydrid und fügt 5 Theile entwässerten Natriumacetats hinzu, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Kohlensäureentwicklung, während sich das Gemenge allmählich erwärmt. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man nun möglichst rasch — am Besten in einem Rundkölbchen aus freier Hand über einer grossen Gasflamme — auf 160—180°. Es tritt eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein, die nach wenigen Minuten beendigt ist. Wird zu langsam erhitzt (z. B. in einem Oelbade), so färbt sich die Masse dunkelbraun. Die erkaltete Schmelze wird zerrieben und in einem Extractionsapparat mit Petroleumäther (vom Siedepunkt 50—60°) ausgekocht; beim Erkalten und Verdunsten der heiss filtrirten Lösung erhält man eine in farblosen Prismen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 70—71¹⁾ und mit allen charakteristischen Eigenschaften

¹⁾ Der von Lauber und Hell (diese Berichte VII, 560) angegebene Schmelzpunkt von 60° wurde nicht beobachtet.

der α -Crotonsäure. Die wässrige Lösung derselben reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Das Bleisalz krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum in den von Claus¹⁾ und von Hell und Lauber²⁾ beschriebenen Formen. Dasselbe gab bei der Analyse 59.5 pCt. PbO, berechnet 59.1 pCt.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Brenztraubensäure verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:



Die Reaktion gestattet folglich, von einer α -Ketonsäure mit n -Kohlenstoffatomen zu einer ungesättigten, also indirekt auch zu einer gesättigten Säure mit $(n + 1)$ Kohlenstoffatomen zu gelangen.

Ganz analog verläuft die Reaktion bei Anwendung von Phenylglyoxylsäure. Man erhält dabei eine in Wasser sehr schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkte 130—132°, also unzweifelhaft Zimmtsäure. Erschöpfend ist diese Reaktion noch nicht untersucht, ebenso die

Condensation der α -Ketonsäuren mit Dimethylanilin und Phenol mittelst Chlorzink resp. Schwefelsäure.

Condensirt man Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink, so erhält man, wie auch Herr A. Peter gefunden hat, Tetramethyldiamidotriphenylmethan, die Leukobase des Malachitgrüns. Die nach bekannten Methoden isolirte und aus Alkohol umkrystallisirte Base zeigt den Schmelzpunkt 93° und alle von O. Fischer³⁾ und Lehmann⁴⁾ angegebenen Eigenschaften.

Auch Brenztraubensäure condensirt sich in Gegenwart von Chlorzink mit Dimethylanilin zu einem basischen Körper, der in saurer Lösung durch Chloranil, Mangansuperoxyd und andere Oxydationsmittel in einen schmutzig grünen Farbstoff übergeführt wird.

Erwärmt man Phenylglyoxylsäure mit Phenol und Schwefelsäure auf 120°, so tritt unter Rothfärbung der Masse stürmische Kohlen-säureentwicklung ein. Versetzt man nach dem Erkalten mit Wasser, so erhält man einen zinnoberrothen krystallinischen Körper, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Aether; in Alkalien löst sich derselbe mit prachtvoll purpurrother Farbe, ist also unzweifelhaft Benzaurin⁵⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 62.

²⁾ Diese Berichte VII, 560.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 122.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 798.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 1463.

Ganz analog verhält sich Brenztraubensäure.

Ich beabsichtige, die erwähnten Reaktionen eingehend zu untersuchen, ausserdem aber auch auf die übrigen bekannten α -Ketonsäuren, sowie auf die Mesoxalsäure und die von Baeyer und mir¹⁾ beschriebene Chinisatinsäure, als einzige bekannte Diketoncarbonsäure, anzuwenden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass auch das Isatin, als inneres (Lactim-) Anhydrid der *o*-Amidophenylglyoxylsäure sowohl mit Dimethylanilin als auch mit Phenolen schön krystallisirende Condensationsprodukte liefert. Die ersteren werden durch saure Oxydationsmittel zu blaugrünen, die letzteren durch alkalische Ferricyankaliumlösung zu prachtvoll rothen Farbstoffen oxydirt. Speziell über diese Condensationsprodukte des Isatins wird in nächster Zeit von anderer Seite ausführlich berichtet werden.

München, am 26. März 1885.

195. C. Fr. W. Krukenberg: Ueber das Conchiolin und über das Vorkommen des Chitins bei Cephalopoden.

(Eingegangen am 31. März.)

Die typischen Eigenschaften von Fremy's Conchiolin blieben bislang noch ebenso controvers als die chemische Zusammensetzung des reinen Präparates. Bald wurde dasselbe für identisch mit dem Cornein gehalten, bald für Chitin erklärt, und dass das Conchiolin ein albuminoider Körper sei, wurde erst noch kürzlich von Schmiedberg hervorgehoben. Die durch eine Keratinsubstanz oder, was — wenn man, wie ich es für rathsam erachte, die Secretbestandtheile von Glykosidnatur (Hyalogene, Hyaline und Verwandte) als besondere Gruppe auffasst — das Nämliche besagt, durch mucinöse Stoffe als Ballen zusammengehaltenen Eierschalen gewisser Molluskenspecies (*Murex trunculus*, *Buccinum undatum*) bieten indess das Produkt in seltener Reinheit, welches zweifellos in weit unreinerer Form zur Aufstellung und Aufrechterhaltung einer, den sogenannten passiven Geweben der Mollusken eigenthümlichen Substanz, des Conchiolins,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2216.