

474. S. Cannizzaro und G. Fabris: Ueber eine neue vom Santonin abstammende Säure. (Isophotosantonsäure.)

(Eingegangen am 12. August.)

Durch die Einwirkung des Lichtes auf eine Lösung des Santonins in verdünnter Essigsäure bilden sich neben der von Sestini entdeckten Photosantonsäure eine andere isomere Säure, die wir Isophotosantonsäure nennen wollen, und zwei von ihr abstammende Acetylverbindungen. Die Isophotosantonsäure ist in folgender Weise isolirt worden.

Ein Kilogramm Santonin, gelöst in 52 Litern Essigsäure ($D = 1.054$), wurde in mehreren Flaschen während einiger Monate dem Lichte ausgesetzt. Ungefähr $\frac{1}{9}$ der Essigsäure wurde unter vermindertem Druck abgesotten; im Rückstande krystallisirte beim Abkühlen Photosantonsäure aus, die auf einem Leinwandfilter gesammelt, erst mit verdünnter Essigsäure dann mit Wasser gewaschen wurde. Alle Flüssigkeiten wurden vereinigt. Aus der sauren Flüssigkeit wird durch Zusatz von Wasser noch eine gewisse Menge weniger reiner Photosantonsäure ausgefällt und wie der erste Theil auf einem Filter gesammelt. Das saure Filtrat enthält fast die ganze Isophotosantonsäure neben wenig Photosantonsäure.

Man trennt die eine von der anderen dadurch, dass die zweite sich in der Kälte glatt in einer Sodalösung auflöst, während die erste ungelöst zurückbleibt. Man sättigt daher die saure Flüssigkeit mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction und schüttelt dann in einem Scheidetrichter mit Aether.

Der gefärbte Aether, welcher sich auf der Oberfläche ansammelt, enthält einen Theil der Isophotosantonsäure gelöst; ein anderer Theil scheidet sich pulverförmig ab und bleibt in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt.

Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt ein gefärbter Rückstand, in welchem sich nach einiger Zeit die Isophotosantonsäure krystallinisch abscheidet, durch Waschen mit Aether entfernt man die anhaftende schmierige Materie. Die so erhaltene Säure wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, ebenso derjenige Theil der Säure, welcher in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt blieb, nachdem er durch Filtration getrennt war.

Aus der wässrigen, alkalischen Flüssigkeit kann man endlich die Photosantonsäure durch Ausfällen mit Salzsäure erhalten.

In den ersten beiden Portionen der Photosantonsäure, welche man durch Krystallisation aus der ersten sauren Flüssigkeit abschied, finden sich zwei neutrale Substanzen beigemischt, welche ungelöst zurückbleiben, wenn man die Photosantonsäure in Natriumcarbonat auflöst.

Diese beiden Substanzen lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie verschieden löslich sind, trennen. Ein Theil dieser Substanzen findet sich auch der Isophotosantonsäure beigemischt, welche man durch Aether aus den sauren mit Natriumcarbonat gesättigten Mutterlaugen auszieht.

Diese beiden Substanzen sind die Acetylderivate der Isophotosantonsäure.

Wir wollen nunmehr diese Säure und ihre beiden Derivate beschreiben.

Isophotosantonsäure.

Die Isophotosantonsäure ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol, aus letzterem krystallisirt sie beim Abdampfen in dicken Krystallen des trimetrischen Systems. Auf diese Weise erhalten, hat sie dieselbe Zusammensetzung wie die Photosantonsäure, nämlich $C_{15}H_{22}O_5$.

Auf 100° erhitzt, erweicht sie, verliert Wasser und wird zum Anhydrid, einem sogenannten Lacton, der Formel $C_{15}H_{20}O_4$, in ähnlicher Weise wie die Photosantonsäure.

In der That gaben 2.9274 g nach fortgesetztem Erwärmen auf $100-105^{\circ}$ 2.7388 g Anhydrid; sie verloren also 6.44 pCt. Wasser, was einem Molekül entspricht. Das so erhaltene Anhydrid schmilzt bei $163-164^{\circ}$ und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2965 g Substanz lieferten 0.7407 g CO_2 und 0.2060 g H_2O .

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{20}O_4$
C	68.13	68.18 pCt.
H	7.82	7.57

Das Rotationsvermögen der Isophotosantonsäure ist dem der Photosantonsäure entgegengesetzt, also ist sie rechtsdrehend.

Für 1.2063 g bei 100° getrockneter Substanz, in 50 ccm Alkohol bei 11° gelöst, wurde gefunden:

$$[\alpha]_D = +124^{\circ} 17'.$$

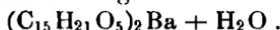
Die Photosantonsäure hat nahezu dasselbe specifische Rotationsvermögen, aber sie ist linksdrehend.

Die Isophotosantonsäure löst sich in den Alkalien wie auch in den warmen Lösungen der Alkalicarbonate. Die Lösungen sind orangeroth gefärbt. In den kalten Lösungen der Alkalicarbonate löst sie sich kaum und nur sehr langsam auf.

Wir haben das Barytsalz dargestellt, indem wir die Säure in Baryumhydrat auflösten, hierbei tritt Gelbfärbung ein; wenn man jedoch den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt, wird die Lösung farblos. Diese wird im Vacuum verdunstet, mit kohlensäure-

freiem, destillirtem Wasser von neuem aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft.

Man erhielt auf diese Weise ein weisses, amorphes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Pulver, das Barytsalz der Isophotosantonsäure der Zusammensetzung:



In der That gaben 0.6290 g des Salzes bei 100° getrocknet 0.5790, d. h. sie verloren 5.36 pCt. Wasser. Die Theorie verlangt 5.0 pCt. Ferner gaben 0.5790 g 0.1494 g Baryumcarbonat d. h. 18.19 pCt. Ba.

Die Rechnung für das trockene Salz ergibt 18.6 pCt.

Das isophotosantonsaure Baryum enthält also ein Molekül Krystallwasser, welches es bei 100° verliert.

Aus der Analyse des Baryumsalzes folgt, dass die Isophotosantonsäure einbasisch ist und die Formel besitzt $C_{15}H_{22}H_5$ und bei 100° getrocknet in das Anhydrid oder Lacton $C_{15}H_{20}O_4$ übergeht.

Die Isophotosantonsäure hat also dasselbe Molekulargewicht wie die Photosantonsäure, aber während die letztere zweibasisch ist, ist sie einbasisch.

Auch die anderen Reactionen dieser Säure beweisen, dass sie eine von der Photosantonsäure vollkommen verschiedene Constitution besitzt.

Sie giebt keinen Aether und nähert sich in dieser Beziehung der Santoninsäure, deren Lacton das Santonin ist.

Unterwirft man sie der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, so löst sie sich darin auf, und erwärmt man, so entfärbt sich die Jodwasserstoffsäure; darauf beginnt sie sich von neuem zu bräunen, und, ohne dass sich Gas entwickelte, scheidet sich eine fast schwarze, harzige Materie ab, welche im Wasserdampfstrom destillirt, ein gefärbtes Oel giebt.

Wird dagegen die Photosantonsäure mit Jodwasserstoff erwärmt, so tritt heftige Kohlensäureentwicklung ein und sie verwandelt sich glatt in dieselbe einbasische Säure, welche Sestini und Danesi durch die blosse Einwirkung der Wärme erhielten, nämlich in Pyrophotosantonsäure.

Monoa cetyl-Verbindung.

Diese schon von Villavecchia gefundene Substanz findet sich in dem in Natriumcarbonat unlöslichen Theil, wie oben angegeben. Sie ist bei weitem weniger löslich in Alkohol und Aether, als die Isophotosantonsäure, und man benutzt diese geringe Löslichkeit, um sie zu reinigen.

Nach vielfachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in durchsichtigen Nadeln, die bei 183° schmelzen und rechtsdrehend sind.

0.4656 g Substanz in 50 ccm Alkohol von 17° gelöst, gaben:
 $[\alpha]_D = +58^{\circ} 6'$.

Die Formel ist nach der Analyse von Villavecchia: $C_{17}H_{22}O_5$.
 Dieses Product löst sich auch in der Kälte, wenn auch langsamer als in der Wärme, in den Alkalihydraten, indem sich das Acetat der betreffenden Base und das Salz der Isophotosantonsäure bildet.

Dass dieses Acetylproduct ein Derivat der Isophotosantonsäure ist, wird auch dadurch bewiesen, dass diese Säure, mit Essigsäure und frisch geschmolzenem Natriumacetat erhitzt, sich in dieselbe Acetylverbindung umwandelt, welche bei 183° schmilzt und rechtsdrehend ist.

0.4656 g des nach der letzten Methode dargestellten Products gaben in 50 ccm Alkohol von 17° gelöst

$$[\alpha]_D = +59^{\circ}.$$

Biacetyl-Verbindung.

Wenn man den in Natriumcarbonat und Aether unlöslichen Theil in Alkohol auflöst, so krystallisirt zuerst eine bei 163—166° schmelzende Substanz aus. Diese ist eine sehr wenig beständige Biacetylverbindung, die sich nach vielen Krystallisationen in die Monoacetylverbindung umwandelt und daher keinen wohl definirten Schmelzpunkt zeigt. Sie ist sehr wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Aether; ein wenig löst sie sich in heissem Wasser, das sie nur bei fortgesetztem Sieden zersetzt.

Mit absolutem Alkohol in geschlossenen Röhren auf 120° erhitzt, verwandelt sie sich vollständig in die bei 183° schmelzende Monoacetylverbindung und in der Flüssigkeit findet sich Essigäther.

Die gleiche Essigätherbildung beobachtet man, wenn man sie unter Erwärmen in gewöhnlichem Alkohol löst.

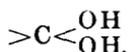
Es wurde versucht, diese Biacetylverbindung von der Monoverbindung ausgehend zu gewinnen; in der That erhält man, wenn man die letztere mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht, eine geringe Menge der bei 163—166° schmelzenden Substanz; dabei verharzt aber ein grosser Theil des Products.

Schlussfolgerung.

Das Santonin, d. i. ein Lacton der Santoninsäure, giebt unter dem fortgesetzten Einfluss des Lichtes, indem es die Elemente eines Moleküls Wasser fixirt, die Lactone zweier verschiedener Säuren; die eine ist zweibasisch, die Photosantonsäure, die andere einbasisch, wird von uns Isophotosantonsäure genannt. Es scheint demnach, dass in dem einen wie in dem andern Lacton die Lactongruppe des Santonins

unverändert geblieben sei. In dem Photosantonlacton hat sich überdies eine Carboxylgruppe gebildet, welche es als einbasische Säure befähigt, den entsprechenden Monoäthyläther, das Photosantonin, zu bilden. In dem Isophotosantonlacton ist dagegen keine Carboxylgruppe vorhanden. Im einen wie im andern verhält sich die Lactongruppe wie diejenige des Santonins, d. h. sie giebt keinen entsprechenden Aether.

Die wahrscheinlichste Hypothese, um die verschiedene Constitution der beiden Lactone zu erklären, ist die, dass sich einer der Ringe des Dimethylhydronaphtalins öffnet, wenn das Santonin Photosantonlacton wird, d. h. die Gruppe CO wird COOH und trennt sich vom anderen Kohlenstoffatom, an welchem die Lactongruppe gebunden ist und an welches sich das Wasserstoffatom des Wassers anfügt, während im Isophotosantonlacton beide Ringe des Naphtalins geschlossen bleiben; wahrscheinlich wird die Gruppe CO, mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden bleibend, zu

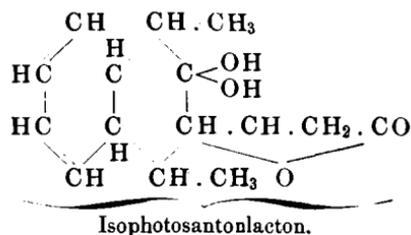
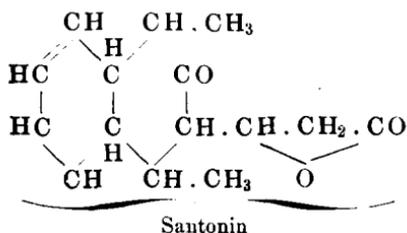


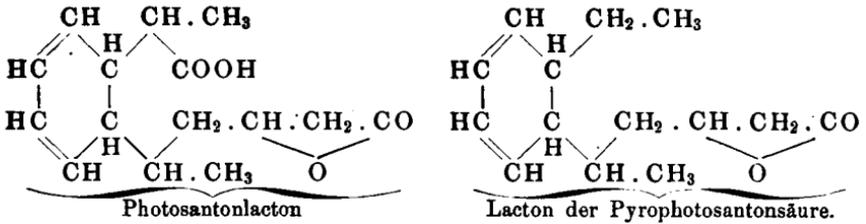
Die beiden Acetylverbindungen des Isophotosantonlactons würden diese Annahme bestätigen, während die leichte Umwandlung der Photosantonsäure durch Kohlensäureabspaltung in die einbasische Säure C₁₄ . . . die Oeffnung eines der Naphtalinringe bestätigt.

Es folgen weiter unten die Structurformeln, welche diese Hypothesen, deren Richtigkeit durch weitere Untersuchungen geprüft werden soll, zusammenfassen.

Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit des Rotationsvermögens der beiden isomeren Säuren, indem die eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, die andere nach links, aber mit beinahe gleicher Intensität ablenkt.

Prof. Strüver untersucht und vergleicht augenblicklich die Krystallformen der beiden Säuren, die, obwohl sie demselben System angehören, doch verschieden sind, um festzustellen, ob zwischen der Verschiedenheit der beiden Formen und der entgegengesetzten Einwirkung auf das polarisirte Licht irgend eine Beziehung obwaltet.





Roma, Istituto Chimico della R. Università.

475. Georg Bender: Ueber Kohlensäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Acad. der Wissenschaften in München.]

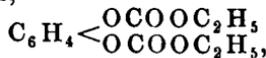
(Eingegangen am 12. August.)

Lässt man Chlorkohlensäureäthyläther auf Phenolkalium einwirken, so entsteht, wie Fatianoff¹⁾ gezeigt hat, Phenyläthylcarbonat.

In derselben Weise gestaltet sich die Reaction bei den Kresolen, dem Hydrochinon und α -Naphthol²⁾, sowie nach M. Wallach³⁾ beim Resorcin und Orcin und endlich beim Thymol (s. unten) unter Bildung gemischter Carbonate.

Bei anderen Phenolen findet insofern ein abweichendes Verhalten statt, als das als ursprüngliches Product der Reaction entstandene gemischte Carbonat schon während derselben eine Zersetzung erleidet.

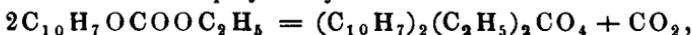
So erhält man, wie ich in der oben citirten Abhandlung beschrieben habe, aus Brenzcatechin statt des zu erwartenden Brenzcatechindikohlensäurediäthyläthers,



das Phenylencarbonat,



entstanden aus der ursprünglichen Verbindung durch Austritt eines Moleküles Diäthylcarbonat. Der ursprüngliche gemischte Aether des β -Naphthols geht unter Verlust eines Moleküles Kohlensäure aus zwei Molekülen in den Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther über:



¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1864, 77.

²⁾ Gg. Bender, Diese Berichte XIII, 696.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 84 u. 86.