

444. S. Cannizzaro: Ueber die Constitution der santonigen Säure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In Fortsetzung seiner in diesen Berichten 26, 1373 beschriebenen Untersuchungen hat A. Andreocci wichtige Resultate erhalten, über die ich einen kurzen Ueberblick geben will, weil sie die Constitution der von mir und Carnelutti (*Gazz. chim.* 12, 393) studirten santonigen und isosantonigen Säure weiter aufklären.

Das Kaliumsalz der Desmotroposantoninsäure, das mit Kali auf 360° erhitzt sich in die Kaliumsalze der Propionsäure und des Dimethylnaphtols und in Wasserstoff spaltet (diese Berichte 26, 1375 und 1376), verwandelt sich mit Kali nur auf 220° erhitzt in das Salz einer isomeren Säure, das sofort ein isomeres Lacton des Desmotroposantonins bildet und in Folge dessen Isodesmotroposantonin genannt werden muss.

Dieses Isomere unterscheidet sich durch seine physikalischen Eigenschaften von dem Desmotroposantonin: das erste schmilzt bei 187—188° und hat das Drehungsvermögen + 127.55°; das zweite schmilzt bei 260° und hat das Drehungsvermögen + 110.18°. Beide haben jedoch dieselbe Structurformel, wie sie in der Mittheilung Andreocci's (diese Berichte 26, 1374) gegeben ist, d. h. sie enthalten beide Phenolhydroxyl im Ringe des Dimethylbenzols und die Lactongruppe wie im Santonin; sie geben in der That zwei isomere Acetylderivate, zwei Desmotroposantonin- und Isodesmotroposantoninsäuren, die beide wenig beständig sind, die zweite etwas mehr als die erste. Mit nascirendem Wasserstoff geben beide der santonigen isomere Säuren, die deshalb desmotroposantonige und isodesmotroposantonige Säure genannt werden und deren Aether sich ähnlich wie Phenole verhalten. Diese beiden Säuren haben also dieselbe Structurformel und sind stereoisomer.

Die isodesmotroposantonige Säure ist demnach das optische Isomere der von mir und Carnelutti beschriebenen santonigen Säure. In der That schmelzen beide bei 177—179°, erstere hat das Drehungsvermögen - 74.30°, letztere + 74.56°; in gleichen Mengen mit einander gemischt, geben sie eine einheitliche inactive Säure, die bei 153° schmilzt und in allen ihren Eigenschaften mit der von mir und Carnelutti (*Gazz. chim.* 12, 400) beschriebenen isosantonigen Säure identisch ist.

Die beiden activen Säuren sind daher die Levo- und Dextro- und die inactive die racemische santonige Säure. Die Aethyläther der beiden optisch activen Säuren haben denselben Schmelzpunkt (116 bis 117°), ähnliche Krystallform und entgegengesetztes Rotationsvermögen: - 70.37° und + 70.57°; in gleichen Mengen gemischt geben

sie das inactive, racemische Product, das sich wie eine einheitliche Substanz mit dem Schmelzpunkt 125° verhält mit den beiden optischen Isomeren verschiedenen Eigenschaften nämlich der Summe beider, und ist im Uebrigen vollständig identisch mit dem ebenfalls von mir und Carnelutti beschriebenen Aether der isosantonigen Säure.

Aehnlich verhält es sich mit den Methyläthern. Es ist nicht zweifelhaft, dass sich die isosantonige Säure, d. h. die racemische, santonige Säure und ihr Aethyläther wie einheitliche Producte verhalten oder wie bestimmte Producte der beiden activen Säuren oder Aether. Im festen Zustande müssen sie daher mindestens das doppelte Moleculargewicht haben; indessen wurde dasjenige des Aethyläthers der isosantonigen Säure in Lösung einfach gefunden, was sich erklären würde, wenn man annimmt, dass das definirte Product beider activen Säuren oder ihrer Aether nur in festem Zustande existirt. Ich hoffe, dass aus dem krystallographischen Studium aller desmotrop- und stereoisomeren Derivate und dem Vergleich ihrer Rotationsvermögen sich Anhaltspunkte gewinnen lassen werden, um die Structur der verschiedenen Stereoisomeren und desjenigen Theils des Moleküls des Santonins aufzuklären, der die Lactonbildung enthält.

Für jetzt können wir aus allen diesen Arbeiten die Structurformeln der verschiedenen santonigen Säuren, des Santonins und seiner Isomeren, wie sie in der Mittheilung Andreocci's angegeben sind, als erwiesen betrachten. Der einzige Zweifel bleibt über die Stellung der Lactonbildung im Santonin, d. h. des Alkoholhydroxyls in der Santonsäure und seiner desmotropen und stereoisomeren: auch dieser, hoffe ich, wird von weiteren Studien aufgeklärt werden.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

445. Hans Stobbe: Eine neue Synthese der Teraconsäure. (Eingegangen am 31. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach den ausgedehnten Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus erhält man durch Verknüpfung eines Esters und eines Ketones oder aus zwei verschiedenen Estern durch Einwirkung von Natrium bezw. Natriumäthylat Polyketone oder Ketonsäureester. Von den zweibasischen Estern wurden mit Ausnahme des Oxalsäureesters der Phtalsäureester und Bernsteinsäureester nur je einmal zu diesen Synthesen verwandt. Letzterer lieferte mit Oxalsäureester den Oxalberneinsäureester und ersterer mit Essigester den Diketohydrinden-carbonsäureester, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH \cdot COOC_2H_5$. Die Entstehung dieses Esters war für mich der Grund, zu untersuchen, ob durch die Ver-