

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.

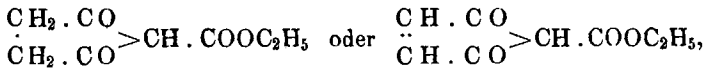
Für jetzt können wir aus allen diesen Arbeiten die Structurformeln der verschiedenen santonigen Säuren, des Santonins und seiner Isomeren, wie sie in der Mittheilung Andreocci's angegeben sind, als erwiesen betrachten. Der einzige Zweifel bleibt über die Stellung der Lactonbildung im Santonin, d. h. 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.

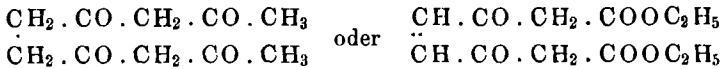
445. Hans Stobbe: Eine neue Synthese der Teraconsäure. (Eingegangen am 31. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

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-

einigung zweibasischer Ester der Fettreihe, z. B. des Bernsteinsäureesters oder des Fumarsäureesters mit Essigester bzw. Aceton, direct ringförmige Kohlenstoffgebilde folgender Form entstehen würden:



oder ob die ebenfalls zu erwartenden offenen Ketten der Polyketone bzw. Polyketonsäureester:



sich durch geeignete Condensationsmittel zu Ringen zusammenschliessen lassen würden.

Während ich nun über die Reactionsproducte der Einwirkung von Essigester bzw. Aceton auf Fumarsäureester noch keine bestimmten Angaben machen kann, so will ich im Folgenden berichten über die mit Bernsteinsäureester ausgeführten Condensationen, welche allerdings zu ganz anderen Resultaten geführt haben.

Bernsteinsäureester und Essigester.

Das Ergebniss der Einwirkung von Natrium bzw. Natriumäthylat auf diese beiden Ester ist leider nur die Gewinnung des Succinylbernsteinsäureester gewesen, ganz gleich, ob ich sie für sich mit drahtförmigem Natrium bei Wasserbadtemperatur oder ob ich eine ätherische Lösung derselben mit Natrium oder Natriumäthylat zusammenbrachte. Es hat sich also der Essigester garnicht an der Reaction betheiligt. Der gewonnene Succinylbernsteinsäureester hatte alle von Hermann ¹⁾ beschriebenen Eigenschaften, schmolz bei 128°, gab befriedigende Analysenresultate und wurde durch Oxydation mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung in den Chinondihydrodicarbonsäurediäthylester vom Schmp. 134 — 135° übergeführt. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode in alkoholischer Lösung gab den Werth $M = 271$. Berechnet 256.

Bernsteinsäureester und Aceton. Synthese der Teraconsäure.

Auch diese Reaction nimmt einen ganz unerwarteten Verlauf, der vollständig von dem bis jetzt von Claisen zwischen Estern und Ketonen beobachteten abweicht. Sie hat mich zu einer neuen Synthese der Teraconsäure und zu einer weiteren Bestätigung der für diese Säure ganz allgemein angenommenen Formel $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$

$\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

geführt. Ich will daher im Folgenden etwas ausführlicher über diesen Versuch berichten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 306.

93.8 g alkoholfreies Natriumäthylat (entsprechend 2 At. Natrium) werden mit absolutem Aether überschichtet. Zu dieser im Eis-Kochsalzgemisch abgekühlten Flüssigkeit giebt man unter häufigem Umschütteln tropfenweise ein Gemisch von 120 g Bernsteinsäurediäthylester (1 Mol.) und 80 g Aceton (2 Mol.). Nachdem die ganze Menge eingetragen ist, lässt man das Reaktionsgemisch mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es bildet sich dann eine hellgelbe feste schlammartige Natriumverbindung, welche die ganze Flüssigkeit erfüllt. Da ein Filtriren derselben nicht gut auszuführen ist, wird direct Eiswasser hinzugegeben. Die hierdurch entstehenden zwei Flüssigkeitsschichten, die obere ätherische und die untere wässrig-alkalische werden im Scheidetrichter getrennt, und nachdem die letztere zur Entfernung von unverändert gebliebenem Ester bezw. Aceton mehrere Male ausgeäthert worden ist, wird sie zur Zerlegung der in ihr gelösten Natriumverbindung mit Schwefelsäure in verschiedenen kleinen Portionen versetzt und zwar in der Weise, dass man beispielsweise die dritte Menge Säure erst dann zusetzt, wenn die durch die zweite Portion entstandene ölige Fällung durch Aether entfernt worden ist. Dieses Verfahren hat den Zweck, schon von vornherein eine Trennung der ersten dunklen öligen Fällungen von den späteren helleren herbeizuführen.

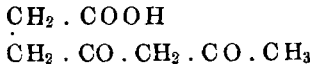
Nachdem aus jeder der so erhaltenen ätherischen Lösungen der Aether bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet ist, beginnen die rückständigen Oele nach mehreren Stunden theilweise krystallinisch zu erstarren und zwar die helleren mehr als die dunkleren. Die von den Oelen durch Absaugen befreiten Krystalle stellen ein Gemenge verschiedener Säuren dar, von denen die eine leicht durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol zu isoliren ist. Ein zweimaliges anhaltendes Auskochen mit diesem Lösungsmittel genügt, um sie von den löslichen Säuren zu befreien; und wird sie dann noch zweimal aus heissem Wasser oder auch aus Alkohol umkrystallisirt, so zeigt sie den Schmelzpunkt $160-161^{\circ}$ und zersetzt sich direct oberhalb dieser Temperatur. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Sie giebt in wässrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferte folgende auf die Formel $C_7H_{10}O_4$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente: C 53.16, H 6.33, O 40.51.

Gef. » » 52.90, 52.92; » 6.35, 6.38.

Meine erste Vermuthung, dass hier eine Säure von der Constitution einer δ -Acetylävulinsäure, vorläge



— dass also eine Carboxäthylgruppe des Bernstein säureester sich condensirt habe mit einer Methylgruppe des Ketons und die zweite Carboxäthylgruppe verseift worden sei —, wurde sofort widerlegt durch die bei der Titrirung mit Zehntelnormalalkalilauge ermittelten Werthe, welche unzweifelhaft die Bibasicität der vorliegenden Säure bewiesen, und ferner durch ihre Unfähigkeit, sich mit Hydroxylamin zu vereinigen.

Bei einem Vergleich der von mir dargestellten Säure mit den bis jetzt bekannten zweibasischen Säuren der gleichen empirischen Zusammensetzung fand ich völlige Uebereinstimmung ihrer wenigen oben beschriebenen Eigenschaften mit denen der Teraconsäure. Es galt also noch weitere Anhaltspunkte für ihre Identität zu finden. Die nach den Angaben von Geissler¹⁾ dargestellten Barium- und Calciumsalze zeigten die höchst charakteristische Eigenschaft erst bei längerem Kochen krystallinisch auszufallen und in der Kälte nicht wieder in Lösung zu gehen. Die Metallbestimmungen der im Exsiccator getrockneten Salze ergaben die erwarteten Werthe:

Analysen: Ber. für $C_7H_8O_4Ba$.

Procente: Ba 46,76.

Gef. » » 46,69.

Ber. für $C_7H_8O_4Ca$.

Procente: Ca 20,41.

Gef. » » 20,45.

Nach den Untersuchungen von Geissler und Frost²⁾ geht die Teraconsäure durch Erwärmen mit starken Mineralsäuren in die

isomere Terebinsäure $(CH_3)_2C \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH \cdot COOH$ über. Es wurden
 $\begin{array}{c} | \\ \overset{\cdot}{C}H_2 \\ | \\ O \cdot \overset{\cdot}{C}O \end{array}$

daher 10 g meiner Säure mit einem Gemisch von 100 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser sechs Stunden lang auf einem gut siedenden Wasserbad erwärmt. Bereits beim Erkalten der klaren hellgelben Lösung bildeten sich am Boden des Gefässes zu Drusen vereinigte Krystalle, deren Menge sich auf Zusatz von Wasser vermehrte. Sie zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den für die Terebinsäure angegebenen Schmelzpunkt 173—174°. Zum Nachweis dieser in übrigens quantitativer Ausbeute entstehenden Säure mit der Terebinsäure sollte sie nach dem von Erdmann³⁾ aufgefundenen Verfahren in das Isocaprolacton $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C > C \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C}H_2 \\ | \\ O \text{ ——— } CO \end{array}$ übergeführt werden. Und in der That erhielt ich dieses Lacton unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 50.

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 365.

³⁾ Ann. d. Chem. 228, 181.

starker Kohlensäureentwicklung, als ich 9 g der Säure vom Schmp. 173 bis 174° 15 Stunden lang mit einer Mischung von 90 g Wasser und 180 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Sandbade erwärmte. Die dunkelbraune Flüssigkeit schied nach dem Uebersättigen mit Soda ein aromatisch riechendes Oel ab, welches mit den ferneren Aether-extractionen der Flüssigkeit vereinigt, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zum grössten Theil bei 202° destillirte. Nur die letzten Antheile gingen zwischen 202—206° über. Dieser sehr eingehende Vergleich des Verhaltens der von mir synthetisch dargestellten Säure mit dem der Teraconsäure und ihrer Derivate hat die unzweifelhafte Identität der beiden Säuren ergeben.

Bezüglich der Ausbeute an Teraconsäure nach diesem Verfahren kann ich nur soviel berichten, dass ich bis jetzt ca. 60 g der reinen Säure oder 55 pCt. der theoretisch zu erwartenden erhalten habe, dass aber diese Menge nicht vollkommen der wirklich vorhandenen entspricht. Denn die von den zuerst ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirten Oele erstarren immer von Neuem und liefern ein Säuregemenge, welches allerdings viel reicher an in Benzol löslichen Säuren ist, als das erste, aber doch immerhin noch Teraconsäure enthält.

Die Untersuchung der in Benzol löslichen Säuren ist noch nicht abgeschlossen. Sie scheiden sich aus heisser concentrirter Lösung beim Erkalten in krystallinischer Form als Gemenge aus, deren Schmelzpunkte schwanken zwischen 142—159°. Eine fractionirte Krystallisation aus Wasser, Alkohol oder Chloroform hat zu keiner Trennung geführt. Durch die Ueberführung in die Bariumsalze habe ich wenigstens den geringen Antheil an Teraconsäure entfernen können. Giebt man nämlich zu der verdünnten mit Ammoniak neutralisirten Lösung Chlorbarium, so scheidet sich in der Kälte selbst nach längerem Stehen nichts aus. Wird dagegen die Lösung gekocht, so fällt das charakteristische teraconsaure Barium aus, welches ausgewaschen und getrocknet bei der Metallbestimmung den für dasselbe verlangten Werth ergab.

Analyse: Ber. Procente: Ba 46.76.
Gef. » » 46.50.

Ferner habe ich oben nicht erwähnt, dass die fractionirt mit Schwefelsäure versetzte wässrige Flüssigkeitsschicht, nachdem sie auf erneuten Zusatz von Säure keine Fällung mehr zeigte, in einem von Hrn. Dr. Hagemann¹⁾ im hiesigen Laboratorium construirten Apparate bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt wurde und dass diese Auszüge nach dem Verdunsten des Aethers eine höchst concentrirte alkoholische Lösung zweier Säuren darstellen. Wird die syrupöse Flüssigkeit nämlich in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, so krystallisirt zuerst die schwerer lösliche Säure, die als

¹⁾ Diese Berichte 26, 1975.

und dass dieser Ester gerade so wie der Terebinsäureester nach den Beobachtungen von Roser¹⁾ bei Gegenwart von zwei Molekülen Natriumäthylat in das teraconsaure Natrium $(\text{CH}_2)_2 > \text{C} : \text{C} \cdot \text{COONa}$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$

übergeht. Dass sich aus dem Aceton und dem Bernsteinsäureester direct unter Wasseraustritt der Teraconsäureester bilden sollte, welcher nachher verseift würde, halte ich erstens wegen der sehr niedrigen Temperatur, bei der die Synthese vor sich geht, und zweitens wegen der von Roser angegebenen Interpretation für den Uebergang des Terebinsäureäthylesters in teraconsaures Natrium nicht für sehr wahrscheinlich. Es ist daher wünschenswerth, dass die Charakterisirung der in Benzol löslichen Säuren zur weiteren Aufklärung des Reactionsverlaufes beitrage und zur Auffindung von Zwischenproducten, etwa der Terebinsäure oder einer Oxy-isopropylbernsteinsäure, führe. Das Auftreten der Bernsteinsäure wird am einfachsten durch eine directe Verseifung ihres Aethylesters erklärt.

Die oben beschriebene Darstellung der Teraconsäure und somit auch der so leicht aus ihr zu gewinnenden Terebinsäure ist in mehrfacher Beziehung interessant.

Während nach den Claisen'schen Untersuchungen die Ketone in der Weise auf die Ester der einbasischen Säuren und auf den Oxalsäureester einwirken, dass sich stets die Methylgruppe des Ketons mit der Carboxäthylgruppe unter Austritt von Alkohol vereinigt, findet die Reaction bei meiner Synthese sicher zwischen der Carbonylgruppe des Acetons und der einen Methylengruppe des Bernsteinsäureesters statt. Es ist meines Wissens das erste Mal, dass es gelungen ist, eine ungesättigte Säure in so befriedigender Ausbeute aus einem einfachen Keton und einer zweibasischen Säure bez. deren Ester darzustellen, und ich hoffe, dass diese Synthese, welche sich höchst wahrscheinlich nicht nur mit den beiden von mir angewandten Ingredientien, sondern auch mit deren Homologen ausführen lässt, ein willkommenes Hilfsmittel zur bequemen Gewinnung von bis jetzt schwer zugänglichen Säuren bilden wird. Sie wird ein Seitenstück bilden zu der Perkin'schen Synthese, nach welcher bekanntlich nur die Aldehyde mit Säuren vereinigt werden können.

Ferner liefert die Synthese einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von Fittig, Roser²⁾, Frost³⁾, Schleicher⁴⁾ angenommenen Formel der Teraconsäure und Terebinsäure und ergänzt gewissermaassen die erfolglos gebliebenen Versuche Fittig's⁵⁾ die

¹⁾ Ann. d. Chem. 220, 258 und 268.

²⁾ Ann. d. Chem. 220, 254.

³⁾ Ann. d. Chem. 226, 363.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 267, 114.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 250, 166.

so lange bekannte Terebinsäure aus ihren Spaltungsproducten Aceton und Bernsteinsäure unter Zuhülfenahme von Essigsäureanhydrid darzustellen.

Auch ein von C. Beyer und L. Claisen¹⁾ aufgestellter Satz, dass sich zum Aufbau eines Körpers durch alkalische Condensationsmittel am besten diejenigen seiner Componenten eignen, in welche er durch Alkalien gespalten wird, erhält durch meine Synthese eine weitere Stütze. Denn obgleich es Frost²⁾ nicht gelungen ist, durch Zerlegung der Teraconsäure zu bekannten Verbindungen zu gelangen, so hat er doch die Terebinsäure durch alkoholische Kalilösung, besonders aber durch Barythydrat glatt in Aceton und Bernsteinsäure gespalten, in die beiden Verbindungen, aus denen ich die Teraconsäure durch Natriumäthylat dargestellt habe.

Ich hoffe, demnächst weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können, und bitte, mir auch das Studium der Einwirkung anderer Ketone auf die Bernsteinsäure und ihre Homologen für einige Zeit überlassen zu wollen.

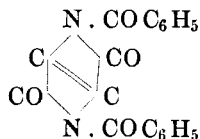
Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

446. L. Rügheimer und A. Küsel: Ueber Hippuroflavin.

[Mitgetheilt von L. Rügheimer].

(Eingegangen am 14. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung von Weiss »über Hippursäureester und Condensationsproducte derselben«³⁾ veranlasst mich, über eine von mir zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Küsel ausgeführte Untersuchung eines Condensationsproductes des Hippursäureäthylesters, des Hippuroflavins, kurz zu berichten. Das Hippuroflavin habe ich vor mehreren Jahren⁴⁾ durch Erwärmen von Hippursäureester mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid unter Rückfluss und nachheriges Erhitzen der Reactionsproducte auf 140° erhalten. Auf Grund einiger bereits damals mit dem Körper angestellter Versuche schloss ich, dass demselben wahrscheinlich die Constitution



zukomme, eine Ansicht, welche durch unsere gemeinschaftlichen Ver-

¹⁾ Diese Berichte 20, 2078; 24, 122.

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 364 und 373.

³⁾ Diese Berichte 26, 1699.

⁴⁾ daselbst 21, 3321.