

Universität Breslau, gütigst übernommen, doch ist dieselbe noch nicht weit genug gediehen, um darüber berichten zu können. —

Eine besondere Stellung unter den Doppelnitraten des Thoriums nimmt das Kaliumsalz ein. Dasselbe hat bisher nur in der Form eines sauren Salzes erhalten werden können, wie man auch die Concentrationsverhältnisse bei der Darstellung modificirte. Die Zusammensetzung ist auffallend, sie entspricht der Formel  $\text{ThK}_3\text{H}_3(\text{NO}_3)_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  oder aufgelöst  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3 \text{KNO}_3 \cdot 3 \text{HNO}_3$ .

$\text{ThK}_3\text{H}_3(\text{NO}_3)_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Th 21.85, K 11.02,  $\text{NO}_3$  58.40.

Gef. » 22.61, » 11.34, » 58.12, 58.98.

Diese Verbindung zeichnet sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Die grossen Krystalle zeigen ideal ausgebildete, glänzende Flächen, die aber an der Luft sehr bald trübe werden. Die Substanz giebt dabei Wasser und Salpetersäure ab. Bei gelindem Erwärmen oder im Exsiccator verlor sie 3 Mol. Wasser und die freie Salpetersäure.

Berechneter Verlust für  $3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{HNO}_3$  22.88. Gef. 23.47.

Wissenschaftl.-Chem. Laborat. Berlin N.

### 341. O. Doebner: Synthese der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Der Saft der unreifen wie der reifen Vogelbeeren — der Früchte von *Sorbus aucuparia* — enthält bekanntlich ein stechend riechendes und betäubend wirkendes Oel, das Vogelbeeröl oder Sorbinöl, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften zuerst von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> 1859 untersucht wurden. Hofmann fand, dass es entsprechend der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  zusammengesetzt ist und dass es durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder durch Schmelzen mit Alkalien in die isomere, schön krystallisirende Sorbinsäure übergeht, welche später auch Gegenstand der Untersuchung von Fittig und Barringer<sup>2)</sup>, sowie Fittig und Kachel<sup>3)</sup> gewesen ist.

Vor einigen Jahren<sup>4)</sup> ist es mir gelungen, die Structur sowohl der krystallinischen Sorbinsäure wie auch des flüssigen Sorbinöls (»Parasorbinsäure« nach Hofmann) aufzuklären. Die Erstere besitzt

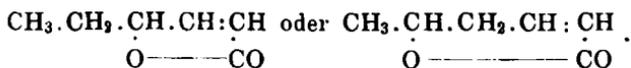
<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 129.

<sup>2)</sup> Fittig und Barringer, Ann. d. Chem. 161, 307.

<sup>3)</sup> Fittig und Kachel, Ann. d. Chem. 108, 276; 200, 44.

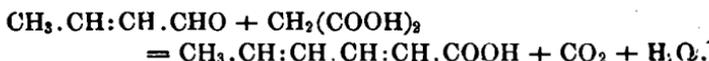
<sup>4)</sup> Doebner, diese Berichte 23, 2376; 27, 344.

die Strukturformel  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ , das Sorbinöl ist ein Lacton von der Struktur



Schon damals habe ich Versuche zur Synthese der Sorbinsäure, indess mit negativem Erfolg, angestellt. Es lag nahe, das dieselbe aus Crotonaldehyd und Essigsäure mittelst der Perkin'schen Synthese sich werde darstellen lassen:  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO} + \text{CH}_3.\text{COOH} = \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ . Indess trotz der mannigfachsten Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, die Synthese zu bewirken.

Neuerdings habe ich ein sehr einfaches Verfahren gefunden, um die bisher immerhin schwer zugängliche, weil nur aus dem Vogelbeersaft zu gewinnende Sorbinsäure in beliebiger Quantität darzustellen. Dieselbe bildet sich leicht durch mehrstündiges Erwärmen von Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin im Wasserbade:



Crotonaldehyd (40 g), Malonsäure (60 g) und Pyridin (60 g) werden am Rückflusskühler im Wasserbad 3 Stunden er'nitzt. Die Reaction tritt sofort unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure ein. Nach Beendigung derselben wird die Mischung mit Eis gekühlt und mit Schwefelsäure übersättigt, nach mehreren Stunden die in langen Nadeln ausgeschiedene Sorbinsäure abfiltrirt; kleine Mengen derselben werden dem Filtrat noch durch Aether entzogen, auch etwas Sorbinöl entsteht als Nebenproduct.

Die auf diese Weise gewonnene Sorbinsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser absolut rein (Schmp. 134°). Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Crotonaldehyds (20 g aus 40 g Crotonaldehyd).

0.1986 g Sbst.: 0.4663 g  $\text{CO}_2$ , 0.1326 g  $\text{H}_2\text{O}$  ✓

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.03, » 7.42.

0.2744 g des schwer löslichen Silbersalzes (bei 110° getrocknet) gaben 0.1351 g Ag = 49.23 pCt. Ag.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 49.31. Gef. Ag 49.23.

Die Sorbinsäure ist der einfachste Vertreter der Reihe einbasischer aliphatischer Säuren mit zwei Doppelbindungen. Diese neue Synthese gestattet nun voraussichtlich auch die homologen Säuren dieser Reihe aus den Homologen des Crotonaldehyds zu gewinnen.

Diesbezügliche Versuche, sowie auch weitere Untersuchungen über die Sorbinsäure sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

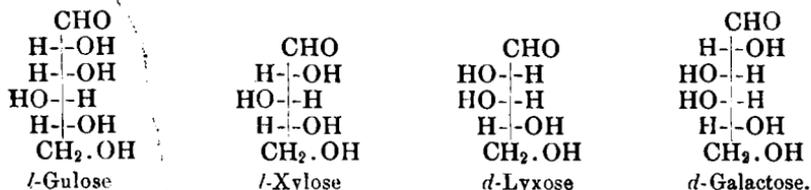
Hrn. Dr. S. Gärtner, bin ich für thatkräftige Unterstützung bei vorstehender Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

### 342. Emil Fischer und Otto Ruff: Ueber die Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Gegensatz zu den Gliedern der Mannitreihe waren die Verbindungen, welche sich um den Dulcitol gruppieren, bisher der Synthese nicht zugänglich. Diese Lücke wird ausgefüllt durch die nachfolgenden Versuche, durch welche einerseits der Abbau der Gulonsäure zur Xylose und andererseits die Verwandlung der Xylose über Lyxose in Galactose verwirklicht ist. Der Weg war angezeigt durch die bekannten Configurationen der vier Verbindungen:



Die beiden ersten Verbindungen sind bereits durch den Aufbau mit einander verknüpft, denn die Xylose liefert durch Addition von Blausäure Gulonsäure<sup>1)</sup>; desgleichen ist der Uebergang von Xylose zu Lyxose durch Umlagerung der Xylonsäure hergestellt<sup>2)</sup>. Endlich liegen auch schon die Andeutungen vor über den Aufbau der Galactonsäure aus der Lyxose; denn bei der Addition von Blausäure an die Letztere wurde ein Product erhalten, welches bei der Oxydation Schleimsäure lieferte<sup>3)</sup>. Umgekehrt hat denn auch der Abbau der d-Galactose zur Lyxose, welcher zuerst von Wohl und List<sup>4)</sup> und später von Ruff und Ollendorff<sup>5)</sup> durchgeführt worden ist, diese Beziehungen bestätigt.

<sup>1)</sup> Fischer und Stabel, diese Berichte 24, 528.

<sup>2)</sup> Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

<sup>3)</sup> Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

<sup>4)</sup> Wohl und List, diese Berichte 30, 3101.

<sup>5)</sup> Ruff und Ollendorff, diese Berichte 33, 1798.