

Verdient die Enzym- oder die Plasma-Theorie den Vorzug?

Es sei gestattet, den Gegnern der Enzymtheorie, zu welchen sich die HHrn. Macfadyen, Morris und Rowland gesellen, hier die Worte anzuführen, die W. Pfeffer nach einer Demonstration der zellenfreien Gährung in der botanischen Section der Münchener Naturforscher-Versammlung geäußert hat¹⁾: »Wir müssen für den sicheren Nachweis dankbar sein, dass die Zerspaltung des Zuckers in der Alkoholgährung durch einen enzymartig wirkenden Körper bewirkt wird. Auf die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit eines solchen Verhältnisses habe ich schon in der II. Auflage meiner Physiologie (Bd. I, S. 559) hingewiesen. Es ist aber von höchster Bedeutung, dass Hr. Buchner den empirischen Beweis erbracht hat, dass es sich um ein Enzym handelt, das auch getrennt von der lebendigen Zelle zu wirken vermag, dass also ein analoges Verhältniss besteht, wie in Bezug auf den Erreger der Harnstoffgährung, aus dem Miquel das wirksame Enzym isolirte. Wie in anderen Fällen ist somit gekennzeichnet, dass der Organismus einen Stoff producirt, um mit dessen Hülfe eine bestimmte Umsetzung, eine bestimmte physiologische Function zu vollbringen. Jedenfalls handelt es sich dabei (wie bei allen specifischen Enzymen) um distincte chemische Körper (oder Gemische), die noch nach völliger Vernichtung des Lebens und der Organisation wirksam sind. Es ist also physiologisch nicht nöthig, anzunehmen, dass in dem Presssaft organisirte Protoplasmafetzen vorhanden und wirksam sind.«

550. Carl Neuberg: Zur Kenntniss der Glucuronsäure. I.

[Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. November.)

Die Arbeit des Herrn G. Giemsa im letzten Heft der Berichte²⁾ »Ueber einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons« veranlasst mich zur Mittheilung der folgenden, noch nicht abgeschlossenen Versuche über die Glucuronsäure.

Darstellung des Glucuronsäurelactons.

Für die Gewinnung von reinem, krystallisirtem Glucuronsäureanhydrid (Glucuron) sind bisher zwei Methoden im Gebrauch. Die ältere Methode von Thierfelder³⁾ beruht auf der Spaltung der reinen Eu-

¹⁾ Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte 1899, II 1, 210.

²⁾ Diese Berichte 33, 2996.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 388.

xanthinsäure allein mit Wasser durch Erhitzen unter Druck auf 120—125°. Zur Ausnutzung des werthvollen Ausgangsmaterials ist eine mehrmalige Wiederholung dieser Operation erforderlich. Diese Unbequemlichkeit suchten Mann und Tollens¹⁾ nach dem Voraufgang von Spiegel²⁾ durch Anwendung verdünnter Säure bei der Spaltung zu umgehen. Bei Benutzung einer einprocentigen Schwefelsäure ist die Spaltung vollkommen, aber die nach Entfernung der Schwefelsäure auf dem üblichen Wege resultirende Lösung liefert beim Concentriren im Vacuum einen braunen Syrup, aus dem das Lacton durchaus nicht immer oder nur unvollständig auskrystallisirt.

Die nähere Beschäftigung mit diesen Verhältnissen zeigte, dass die von Mann (l. c.) erwähnten »verhältnissmässig grossen Mengen gummiartiger Substanzen« das resultirende Gemenge von Glucuronsäure und ihrem Lacton an der Krystallisation hindern, die weitere Untersuchung ergab, dass die erwähnten gummosen Substanzen erst bei der Darstellung entstehen, dass sie »Reversionsproducte« im Sinne Wohl's sind, die sich in gleicher Weise wie das Lävulosin³⁾ und das Glucosin durch Säurewirkung aus der in ähnlicher Art wie ein Kohlehydrat empfindlichen Glucuronsäure bilden.

Durch Fällen des in wenig Wasser gelösten Rohsyrups mit absolutem Alkohol, durch erneutes Lösen des Niederschlags in Wasser, Ausfällen mit Alkohol und mehrmalige Wiederholung dieser Operationen, durch dann folgende Entwässerung mit absolutem Alkohol und Aether erhält man die Reversionsproducte als hygroskopische, im Vacuumexsiccator nicht zerfliessende Masse von geringerer Reduktionskraft und kleinerem Drehungsvermögen als die Glucuronsäure. Durch Behandeln mit stärkerer, ca. 10-proc. Säure nehmen Drehungs- und Reduktions-Vermögen wieder zu.

Auf Grund dieser Betrachtungen war vorauszusehen, dass sich die störende Bildung der Reversionsproducte durch eine Verminderung der spaltenden Säuremenge vermeiden lasse, wie dieses Wohl für die Verzuckerung des Inulins zur Lävulose⁴⁾ dargethan hat.

Betreffs des Ausgangsmaterials zur Darstellung von Glucuronsäure sei bemerkt, dass man nicht von reiner, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 50-proc. Alkohol erhaltener Euxanthinsäure auszugehen braucht, wie das bisher üblich war; denn die Verunreinigung der rohen Euxanthinsäure, die nach der Vorschrift von Mann und Tollens aus dem Piuri gewonnen ist, besteht aus Euxanthon, das bei der folgenden Säurespaltung ja doch aus der Euxanthinsäure (= Euxanthonglucuronsäure) entsteht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 155 u. Dissertation von F. Mann, Göttingen. 1894.

²⁾ Diese Berichte 15, 1964.

³⁾ A. Wohl, diese Berichte 23, 2097.

⁴⁾ A. Wohl, diese Berichte 23, 2108.

Durch Lösen der rohen Euxanthinsäure in warmer concentrirter Ammoniumcarbonatflüssigkeit, Filtration vom Ungelösten und Eingiessen in dünnem Strahl in verdünnte Schwefelsäure erhält man ein klein-krystallinisches Product, das nach dem Absaugen, Auswaschen und Trockneu ein lockeres gelbes Pulver bildet und vorzüglich zur Spaltung geeignet ist.

50 g dieser Substanz werden in 500 ccm Wasser suspendirt und nach Zusatz von 25 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure 3 Stunden im Autoclaven auf 3 Atm. = ca. 135° erbitzt. Kurzdauernde Erhöhung der Temperatur ist ohne Nachtheil, da dass schädigende Element weniger in der Temperatursteigerung als in der Säuremenge zu suchen ist. Man lässt erkalten und saugt erst nach 12 Stunden ab, um eine nachträgliche Ausscheidung kleiner Mengen gelösten Euxanthons zu vermeiden. Die schwach hellgelbe Glucuronsäurelösung wird dann im Vacuum nach Zusatz von 70 ccm $\frac{1}{5}$ -Normal-Barythydret bei 40° Aussentemperatur zum dünnen Syrup verdampft. Durch Eingiessen desselben in 500 ccm heissen Alkohol von 96 pCt. entfernt man Spuren von Reversionsproducten und Baryumglucuronat. Die von beiden und dem Baryumsulfat getrennte alkoholische Lösung wird dann — am besten wieder im Vacuum — zum Syrup verdampft, der nach 24—48 Stunden zu einem Brei von Krystallen des Glucurons erstarrt. Durch Aufstreichen auf Thon oder Verreiben mit gewöhnlichem Alkohol befreit man das Lacton von anhaftender Mutterlauge. Das alkoholische Filtrat oder der Alkoholextract der Thonstücke giebt beim Eindampfen unter vermindertem Druck wieder einen Syrup, der nach 1—2 Tagen eine zweite Krystallisation liefert. Erneute Verarbeitung der Mutterlauge auf Lacton lohnt nicht. Die Ausbeute an Glucuron aus 50 g Euxanthinsäure von den vorerwähnten Eigenschaften ist nicht gross, aber sicher und auf einfache Weise zu erzielen; sie beträgt etwa 11 g.

Das mit Alkohol gewaschene Rohproduct diene direct zu den folgenden Reactionen. Zur völligen Reinigung krystallisirt man es am besten aus heissem Essigester um, vorthelhaft unter Zusatz einer kleinen Menge absoluten Alkohols, da der Essigester das Lacton so besser benetzt; es schießt in reinweissen Tafeln vom Schmp. 175° an. Auch aus heissem Aceton gewinnt man, wenn auch schwerer, gut ausgebildete Krystalle.

Glucuron-amylycercaptal

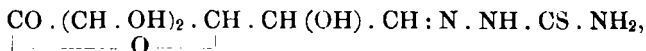
entsteht auf dem von E. Fischer¹⁾ angegebenen Wege als schwierig erstarrendes Oel; die erhaltenen Krystalle trotzten allen Reinigungs-

¹⁾ Diese Berichte 27, 677.

²⁾ Ueber die gleiche Beobachtung am *d*-Lyxoseamylycercaptal siehe Ruff und Ollendorff, diese Berichte 33, 1802.

versuchen, da sie sich von selbst oder beim Umkrystallisiren wieder in ein zähflüssiges Oel verwandeln.

Glucuron-thiosemicarbazon.



Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Thiosemicarbazid (0.5 g) in heissem Wasser festes Glucuronsäurelacton (1 g), so löst es sich sofort. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen. Die durch Zerkleinerung desselben erhaltene Substanz ist nach dem Auskochen mit Alkohol rein, ihr Schmp. 223° ändert sich nicht beim Umkrystallisiren.

Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien, auch in Pyridin, nicht oder äusserst wenig löslich; leicht wird sie von heissem Wasser aufgenommen und scheidet sich hieraus beim Erkalten sehr vollständig in centimeterlangen, farblosen, lanzettenförmigen Nadeln ab, die oft büschelförmige Anordnung zeigen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Quecksilberlösung und Fehling'sche Mischung erst in der Wärme.

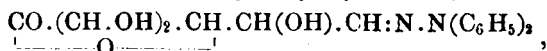
Die spec. Drehung der Substanz konnte wegen der Schwerlöslichkeit nicht sicher bestimmt werden.

0.1362 g Subst.: 19.7 ccm N (16°, 763 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.96.

Das Thiosemicarbazon, dessen Bildung quantitativ erfolgt, stellt ein äusserst charakteristisches Derivat des Glucuronsäurelactons dar.

Glucuron-diphenylhydrazon,

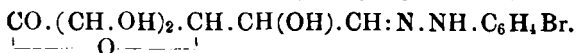


bildet sich beim Erwärmen von concentrirter wässriger Lactonlösung (1 g) mit einer alkoholischen des Hydrazins (1 g), während ¼ Stunde auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheiden sich freiwillig oder nach vorsichtigem Aetherzusatz weisse Nadelchen ab, die in den meisten organischen Solventien kaum oder schwer löslich sind. Aus Alkohol, der die Verbindung in der Wärme leicht löst, schießt sie beim schnellen Abkühlen in Nadeln vom Schmp. 150° an.

0.1602 g Subst.: 11.4 ccm N (16°, 750 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.18.

Glucuron-*p*-bromphenylhydrazon,



Diese Verbindung ist inzwischen von Hrn. Giemsa beschrieben worden, meine Beobachtungen stimmen mit den seinigen gut überein. Ich hatte diese Substanz in der Hoffnung dargestellt, sie mit dem früher

von mir beschriebenen *p*-Bromphenylhydrazinderivat¹⁾, das aus der freien Glucuronsäure oder ihren Salzen in essigsaurer Lösung entsteht, in Beziehung bringen zu können. Eine solche scheint in der That zu bestehen. Erhitzt man sie mit verdünnter Essigsäure, so verwandelt sie sich allmählich in ein Harz, aus dem man mit warmem Alkohol eine geringe Menge schön gelber Nadeln erhält. Leichter erhält man solche durch Erwärmen mit *p*-Bromphenylhydrazinacetat, wodurch zunächst eine braune Krystallmasse entsteht, die nach dem Auskochen mit Alkohol leuchtend hellgelbe Farbe annimmt und im Verhalten wie Drehungsvermögen der früher beschriebenen Verbindung gleicht, obwohl die analytischen Daten nicht ganz übereinstimmen.

0.1809 g Subst.: 12.8 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N_2Br$. Ber. N 8.12. Gef. N 8.20.

Für die Darstellung des

Glucuronoxims, $CO.(CH.OH)_2.CH.CH(OH).CH:N.OH$,

das G. Giemsa auf etwas anderem Wege erhielt, habe ich folgende Arbeitsweise bewährt gefunden.

In eine alkoholische Hydroxylaminlösung, die durch Schütteln mit Bleioxyd²⁾ von ihrem Chlorgehalt (basisch-salzsauerm Hydroxylamin) befreit ist, wird etwas weniger als die berechnete Menge Glucuron eingetragen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich alsbald das in reinem Alkohol kaum lösliche Lacton; die warme Lösung wird bei 40° im Brutschrank belassen, und bald beginnt eine Krystallabscheidung, die nach zweitägigem Stehen bei dieser Temperatur beendet ist. Das Oxim ist nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol sofort rein. Ausbeute 85—90 pCt. Schmp. 151° unter Aufschäumen. Aus viel Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, scheidet es sich in langen, weissen Krystallen ab, die alkalische Silber- und Quecksilber-Lösung sowie Fehling'sche Mischung in der Wärme reduciren.

0.2020 g Subst.: 13.3 ccm N (18°, 750 mm).

$C_6H_9O_6N$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.52.

Das Oxim spaltet beim Eindampfen mit Kalihydrat bis zur Trockne wie die Synaldoxime der Zuckerarten Blausäure ab, nachweisbar durch Ueberführung in Berliner Blau.

Demgemäss ist zu erwarten, dass sich das Glucuronoxim nach der Methode von Wohl³⁾ zu einem niederen Homologen der Glucuron-

¹⁾ C. Neuberg, diese Berichte 32, 2395.

²⁾ Wohl und Neuberg, diese Berichte 33, 3105.

³⁾ A. Wohl, Abbau der Zuckerarten, diese Berichte 24, 995; 26, 730; 32, 3666.

säure, zu einer Tetrosecarbonsäure, abbauen lässt. Diesbezügliche Untersuchungen sind noch nicht zum Abschluss gediehen.

Trägt man 3 g trocknes Glucuronoxim in ein siedendes Gemisch von 15 ccm frisch destillirtem Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat ein, so erfolgt nach kurzer Zeit heftiges Aufwallen der Flüssigkeit. Sobald wieder ruhiges Sieden eintritt, giesst man in 100 ccm Wasser, wodurch sich ein halb festes, halb flüssiges Product abscheidet, aus dem das

tetracetylrte Halbnitril der *d*-Zuckersäure

noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten wurde. Die Anwesenheit der gesuchten Verbindung in dem Rohproduct lässt sich leicht durch Verseifung mit Salzsäure darthun, wobei unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen *d*-Zuckersäure entsteht, nachweisbar durch ihr Doppelhydrazid, $(\text{CH.OH})_4.(\text{CO.NH.NH.C}_6\text{H}_5)_2$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 14.36. Gef. N 14.42.

Die im Voraufgehenden erwähnten Verbindungen, die aus krystallirtem Lacton gewonnen sind, haben für die Isolirung oder den Nachweis der freien Glucuronsäure kaum Wichtigkeit; anders die im Folgenden beschriebenen Derivate.

Im Gegensatz zu den Salzen der Glucuronsäure mit anorganischer Basis, die zum Theil schwer oder garnicht krystallisiren, sind die mit organischen Basen, insbesondere die mit den Alkaloiden durch leichte Darstellbarkeit und theilweise schönes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

Diese Verbindungen wurden auf zwei Wegen erhalten, entweder durch genaue Neutralisation der freien Glucuronsäure und ihres Lactons in der Hitze mit einer warmen, wässrigen oder alkoholischen Lösung der Base, oder durch Umsetzung des neutralen glucuronsauren Baryums mit der äquivalenten Menge des Alkaloidsulfats.

Glucuronsaures Cinchonin

krystallisirt bei Verwendung reinen Ausgangsmateriales nach genügender Concentration auf dem Wasserbade schnell als ein Haufwerk schwach gelber Nadeln. Unreine Lösungen verdampft man zum Syrup und zieht diesen mit heissem, gewöhnlichem Alkohol aus; aus der mit Knochenkohle geklärten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Einengen und Reiben mit dem Glasstab das Salz sehr bald fast vollständig aus. Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Substanz unter Zusatz von Thierkohle noch einmal aus heissem Wasser um, aus dem sie in rein weissen, makroskopischen Nadeln vom Schmp. 204° (langsam erhitzt) anschießt.

Fixe Alkalien, Baryt und Ammoniak zersetzen das Salz sofort unter Abscheidung von krystallinischem Cinchonin, Säuren zerlegen es langsamer, wie an der Hand der Orcinprobe ¹⁾ beobachtet werden kann.

Die Verbindung ist den üblichen organischen Solventien bis auf Alkohol nicht oder sehr schwer löslich, sie reducirt essigsäures Kupfer in der Siedehitze.

Die specifische Drehung der Substanz ist:

$$[\alpha]_D = + 138.6^{\circ}$$

$$(c = 2.02 \text{ pCt., } \alpha = 2^{\circ}48')$$

0.3308 g Sbst.: 16.5 ccm N (16°, 750 mm).

$C_6H_{10}O_7 \cdot C_{19}H_{29}N_2O$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.73.

Das Cinchoninsalz krystallisirt so leicht, dass es mit Vortheil zur Isolirung der Glucuronsäure dienen kann.

Glucuronsaures Chinin

entsteht genau wie das Cinchoninsalz und wird wie dieses gereinigt. Aus unreinen Lösungen fällt es bisweilen gelatinös aus; man presst es dann soweit wie möglich ab, löst in heissem Alkohol, entfärbt mit Knochenkohle und concentrirt auf dem Wasserbade.

Das Salz ist der Cinchoninverbindung im Verhalten und in den Eigenschaften sehr ähnlich; es sintert bei 175° und schmilzt bei 180°. Die spec. Drehung ist

$$[\alpha]_D = - 80.1^{\circ}$$

$$(c = 9.36 \text{ pCt., } \alpha = 0^{\circ}45')$$

0.2940 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 766 mm).

$C_6H_{10}O_7 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.61.

Glucuronsaures Brucin

erhält man auf ähnliche Weise wie die beiden vorhergehenden Verbindungen. Den Rohsyrop, der durch Verdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung entsteht, löst man in heissem absolutem Alkohol, filtrirt von einigen flockigen Ausscheidungen, und klärt mittels Knochenkohle. Aus der so gereinigten alkoholischen Lösung krystallisirt das Brucinsalz langsam in sehr feinen Nadelchen aus, schneller auf Zusatz von $\frac{1}{4}$ des Flüssigkeitsvolumens an Aether und nach Beseitigung der zuerst ausfallenden Flocken. Schmp. 200°.

0.4004 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 759 mm).

$C_6H_{10}O_7 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ber. N 4.76. Gef. N 4.70.

Glucuronsaures Strychnin

gleich ganz dem Brucinsalz und wird wie dieses gewonnen, krystallisirt aber schwerer.

¹⁾ Tollens und Allen, Ann. d. Chem. 260, 305.

Glucuronsäureverbindungen sind nach den Erfahrungen der letzten Zeit in grösserem Maasse, als früher angenommen ist, ein Product des normalen¹⁾ und pathologischen²⁾ thierischen Stoffwechsels, und kommen möglicher Weise auch im Pflanzenreiche³⁾ vor. An den Physiologen tritt daher nicht selten die Aufgabe heran, die den Kohlehydraten engverwandte Glucuronsäure von den natürlich vorkommenden, wahren Zuckern zu trennen, resp. neben diesen zu erkennen. Beides bietet keine Schwierigkeit.

Die Trennung des Glucuronsäurelactons von den Zuckerarten,

Rhamnose, Xylose, Arabinose, Glucose, Mannose, Galactose, Lävulose, Sorbose, Maltose und Lactobiose kann in einfacher Weise mittels des leicht zugänglichen Thiosemicarbazids erfolgen, das nur mit dem Glucuron in wässriger Lösung eine schwer lösliche Verbindung liefert, während die leicht löslichen Zucker-Thiosemicarbazone⁴⁾ in geeigneter Weise aus dem Filtrat abgeschieden werden können.

Für die

Trennung der freien Glucuronsäure von den Zuckerarten ist ihre Ueberführung in das zuvor beschriebene, leicht krystallisirende Cinchoninsalz empfehlenswerth. Man führt diese Trennung folgendermaassen aus. Zu dem verdünnten wässrigen Gemisch von Zucker und Glucuronsäure fügt man in der Siedehitze in sehr kleinen Portionen solange festes Cinchonin, als dieses noch leicht gelöst wird und bis die Reaction der Flüssigkeit gerade alkalisch ist. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Ueberschuss des in Wasser sehr schwer löslichen Cinchonins krystallinisch aus, geringe Mengen, die in Lösung geblieben sind, entfernt man durch Ausschüttelung mit nicht zu wenig Essigester oder Chloroform. Nach genügender Concentration krystallisirt das Cinchoninsalz aus, besonders beim häufigen Reiben oder nach Impfung.

Auf diesem Wege ist die Trennung der Glucuronsäure vom Traubenzucker und der *l*-Arabinose durchgeführt worden.

Handelt es sich nur um einen

Nachweis der Glucuronsäure neben den Zuckern, so lässt sich dieser leicht durch Ueberführung der Glucuronsäure in die von mir früher beschriebene⁵⁾ *p*-Bromphenylhydrazin-Verbindung

¹⁾ Neuberg und Mayer, Zeitschr. für physiol. Chem. 29, 256.

²⁾ P. Mayer, Berl. klin. Wochenschr. 1899 No. 27 und 28; 1900 No. 1; Lawrow, diese Berichte 33, 2344; Hildebrandt, Arch. für exp. Pathol. und Pharmakol. 44, 278.

³⁾ Widtsoe und Tollens, diese Berichte 33, 142.

⁴⁾ Ueber die Thiosemicarbazone der Zuckerarten soll demnächst berichtet werden.

⁵⁾ Diese Berichte 32, 2395 und 3384.

erbringen, die durch ihre optischen Eigenschaften charakterisirt ist. Die *p*-Bromphenylosazone der Kohlehydrate entstehen zwar nebenher, können aber auf Grund ihrer Alkohollöslichkeit von der unlöslichen Glucuronsäure-Verbindung leicht getrennt werden.

Eine Mittheilung über Versuche zur Darstellung von Estern, Acetalen und Glucosiden der Glucuronsäure soll Gegenstand einer späteren Publication sein.

551. H. v. Pechmann: Ueber Dicrotonsäure.

(II. Mittheilung über Polymerisationsproducte ungesättigter Säuren.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. November.)

Vor einiger Zeit habe ich die vorläufige Mittheilung¹⁾ gemacht, dass Glutaconsäureester durch Natriumalkoholat zu einem dimolekularen Glutaconsäureester polymerisirt werden kann, welcher durch Verseifung in eine dimolekulare Glutaconsäure, die vierbasische »Diglutaconsäure«, wie die Verbindung der Kürze halber bezeichnet werden soll, übergeht²⁾. Mittlerweile sind die Ester anderer ungesättigter Säuren einer analogen Behandlung unterworfen worden. Aconitsäureester liefert dabei den Ester der sechsbasischen »Diaconitsäure«, Crotonsäureester den Ester der zweibasischen »Dicrotonsäure«, Zimmtsäureester wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. Dieser Versuch ist ausgeführt worden in der Hoffnung, eine »Dizimmtsäure« zu erhalten, welche vielleicht zur Aufklärung der Truxillsäuren geführt hätte. Die Auffassung dieser von C. Liebermann entdeckten und untersuchten Verbindungen als Cyclobutanderivate ist so lange anfechtbar, als dieselben nicht zu einem notorischen Tetramethylderivat abgebaut sind.

Von den obengenannten Verbindungen ist die Untersuchung der Dicrotonsäure zu einem gewissen Abschluss gekommen, nachdem ihre Constitution aufgeklärt worden ist.

Es soll gleich hervorgehoben werden, dass daraus kein Schluss auf die Natur der Diglutaconsäure und der Diaconitsäure gezogen werden kann. Während Dicrotonsäure eine aliphatische ungesättigte

¹⁾ Diese Berichte 32, 2301.

²⁾ Hr. Dr. J. Obermiller hat gefunden, dass man unter anderen Bedingungen eine Verbindung erhält, welche durch Vereinigung von 2 Mol. Glutaconsäureester unter Austritt von Alkohol entsteht.