

den Derivaten dieser Körper thattsächlich existirt, verleiht den bisherigen Anschauungen in der Chemie der Terpene eine wesentliche Stütze.

Zum Schlusse dürfte es nicht ohne Interesse sein, auf die seltsame Entwicklungsgeschichte der für die Constitutionsfragen innerhalb der Terpengruppe so bedeutungsvollen Camphersäureformel besonders aufmerksam zu machen. Kekulé gelangte auf Grund einer nahezu ganz richtigen Auffassung von der Constitution des Camphers, einer Auffassung, welche sich als ungemein fruchtbringend erwiesen hat, zu einer vollkommenen irrgen Schlussfolgerung in Bezug auf die Structur der Camphersäure. Victor Meyer dagegen stellte einige Jahre früher und Ballo einige Jahre später, ausgehend von zwei anderen Campherformeln, beide den Thatsachen viel weniger entsprechend als die Kekulé'sche, eine und dieselbe Formel für die Camphersäure auf, die jetzt als die richtige nachgewiesen worden ist.

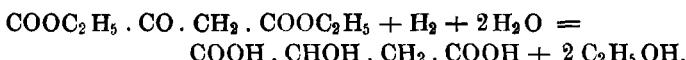
Aus der späteren Abhandlung wird man ersehen, dass alle Schlussfolgerungen, zu denen wir hier, hauptsächlich gestützt auf chemische Argumente, gelangt sind, in dem spectrometrischen Verhalten der ganzen Camphergruppe eine geradezu glänzende Bestätigung erfahren.

Heidelberg, im October 1891.

547. Wilhelm Wislicenus: Reduction des Oxalessigesters
 [Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
 (Eingegangen am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Mit der Synthese des Oxalessigesters war, wie vorauszusehen, ein neuer Weg zur Synthese der inaktiven Aepfelsäure eröffnet. Von der Möglichkeit, die Aepfelsäure auf diesem Wege zu erhalten, habe ich mich schon vor längerer Zeit überzeugt, die analytischen Belege aber erst vor Kurzem gesammelt. Die nachstehenden Zeilen sollen die bisher offene Lücke ausfüllen.¹⁾

Bei der Reduction mit Natriumamalgam nimmt der Oxalessigester Wasserstoff unter gleichzeitiger Verseifung auf nach folgender Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 315.

Die Reaction scheint ziemlich glatt zu verlaufen, doch sind bei der Isolirung der Aepfelsäure Verluste so schwer zu vermeiden, dass die Ausbente bisher nicht über 50 pCt. der Theorie stieg.

Je 10 g Oxalessigester wurden mit 100 g Wasser übergossen und unter Kühlung und fortwährendem Schütteln allmählich mit etwa 120 g 2½ procentigem Natriumamalgam versetzt. Während des ganzen Versuches wurde die Reaction durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure schwach sauer erhalten. Das Ende der Reduction ist leicht zu erkennen. Auf Zusatz der ersten Portion Natriumamalgam färbt sich nämlich die Flüssigkeit gelblich. Diese Färbung röhrt wohl von einer Natriumverbindung her; sie verschwindet, wenn man stark ansäuer, und ist besonders deutlich, wenn die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Nach Verbrauch von etwa 100 g Natriumamalgam wird die Flüssigkeit auch bei alkalischer Reaction ganz farblos und die weiter hinzugefügten 20 g Amalgam veranlassen bereits die Entwicklung von Wasserstoff, welche sich durch Druck im Schüttelgefäß bemerklich macht — ein Zeichen, dass die Reaction beendet ist. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird neutralisiert und filtrirt, die Schwefelsäure durch einen möglichst geringen Ueberschuss von Barythhydrat ausgefällt, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, — wenn nötig — mit Thierkohle entfärbt und mit Bleinitratlösung vorsichtig versetzt. Das ausgefallene äpfelsaure Blei wird gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Bleisulfid abfiltrirte farblose Lösung hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbad die Aepfelsäure als farblosen Syrup, der nach einiger Zeit fast vollständig erstarrt. Die Masse wird durch Aufstreichen auf Thon von Mutterlauge befreit, in wenig Alkohol gelöst und mit reichlichen Mengen Aether versetzt. Dabei scheidet sich alle unorganische Substanz in weissen Flocken ab und man erhält beim Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung die Aepfelsäure im reinen Zustande. Sie bildet weisse, kleine Kräställchen, der Schmelzpunkt lag bei 125—126°, an der Luft war sie nicht zerfliesslich, wohl aber in wasserdampfgesättigter Atmosphäre; eine 10 procentige Lösung drehte, wie zu erwarten, die Polarisationsebene des Lichtes nicht.

0.2769 g Substanz gaben 0.3626 g Kohlensäure und 0.1148 g Wasser.

Gefunden

Ber. für $C_4H_6O_5$

C 35.71

35.82 pCt.

H 4.62

4.48 »

Bei mehrstündigem Erhitzen auf etwa 180° bilden sich reichliche Quantitäten von Fumarsäure, wie zu erwarten war.

Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der Unterstützung des Hrn. Dr. Rudolf Stahel, dem ich dafür meinen besten Dank sage.