

Platinblech; von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe gelöst.

0.1024 g Sbst.: 20.6 ccm N (17.5°, 738 mm).

0.0934 g Sbst.: 18.9 ccm N (16.4°, 740 mm).

$C_{16}H_{12}N_6O_5$. Ber. C 52.02, H 3.40, N 22.86.

(Mol.-Gew. 368.) Gef. » 52.18, » 3.26, » 22.58, 22.93.

Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten anderer Isodiazoverbindungen gegen geeignete combinationsfähige Körper der aliphatischen Reihe zu untersuchen.

522. A. Andreocci und P. Bertolo: Ueber zwei neue Desmotroposantonine.

(Eingegangen am 26. November.)

In Folge der Studien des Einen von uns über die Santonin-Gruppe¹⁾ haben wir es als interessant erachtet, die Untersuchung der Einwirkung von Säuren auf das Santonin wieder aufzunehmen, in der Hoffnung, eines der von der Theorie vorausgesehenen Stereoisomeren der beiden schon bekannten Desmotroposantonine zu erhalten.

In erster Linie haben wir den Einfluss festgestellt, welchen die Salpeter-, Schwefel- und Orthophosphor-Säure auf das Drehungsvermögen des Santonins ausüben, und haben gefunden, dass dieselben gleich der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure das Drehungsvermögen vermehren.

Das spezifische Drehungsvermögen des Santonins ist nämlich:

in HNO_3 (d. 1.33): $[\alpha]_D^{30^\circ} = -246^\circ$;

» H_2SO_4 (d. 1.82): $[\alpha]_D^{27^\circ} = -409^\circ$;

» H_2SO_4 (d. 1.68): $[\alpha]_D^{27^\circ} = -361^\circ$;

» H_3PO_4 (d. 1.697): $[\alpha]_D^{27^\circ} = -325^\circ$.

Links-Desmotroposantonin, $C_{15}H_{15}O_3$, seine Verwandlung in Rechts-Santonigsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, und ihre Derivate.

Wir haben das Links-Desmotroposantonin durch Wirkung der mit einem und einem halben Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure auf das Santonin erhalten, bei Erwärmung auf 50–60°.

Dieser neue Körper krystallisirt in bei 194° schmelzenden Prismen, die in Aethylalkohol, Essigsäure und in Chloroform löslich sind. In absolutem Alkohol hat er eine spezifische Drehung von

¹⁾ A. Andreocci, Gazzetta chimica italiana, 1893, Vol. II, p. 468. — 1895, Vol. I, p. 452. — Atti R. Accademia dei Lincei, Memorie della Classe di Scienze fisiche ecc. Anno CCXCII (1895), Serie 5*, Vol. II.

$[\alpha]_D^{28} = -139^\circ$. Die Elementaranalyse führt zur Formel $C_{15}H_{18}O_3$. Dieser Körper hat die Eigenschaften der Phenole und Lactone, doch giebt er keine Reactionen der Ketone. — Mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt, geht er quantitativ in die Rechts-Santonigsäure über. Mit Kalihydrat bei 210° behandelt, liefert er einen anderen Körper, den wir später studiren werden. Durch die Einwirkung von Aethyljodid und Natriumäthylat entsteht ein Aethylderivat, welches bei 82° schmilzt. Es krystallisirt in grossen Prismen, welche sehr leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser in Petroleumäther, löslich sind. Es hat eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{27} = -129.3^\circ$ und zugleich den Charakter eines Phenoläthers und eines Lactons. Durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht quantitativ rechtsdrehende Aethylsantonigsäure, $C_{15}H_{19}O_2 \cdot OC_2H_5$.

Durch Einwirkung eines Ueberschusses von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf Linksdesmotroposantonin entsteht ein Acetylderivat, $C_{15}H_{17}O_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, welches in Nadeln krystallisirt, die bei 154° schmelzen. Es ist in Aethylalkohol und in Essigsäure löslich und hat in absolutem Alkohol eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{27} = -122.9^\circ$. Die Elementaranalyse führt zur Formel $C_{17}H_{20}O_4$. Zerlegt man die Acetylverbindungen mit Kalihydrat in wässriger Lösung, so wird das Links-Desmotroposantonin wieder erzeugt.

Das Links-Desmotroposantonin besitzt die grösste Analogie mit den andern beiden, schon bekannten, rechtsdrehenden Desmotroposantoninen und besonders mit dem Isodesmotroposantonin, das bei 189° schmilzt und durch Reduction zur linkssantonigen Säure führt; doch können wir nicht versichern, dass dasselbe wirklich die enantiomorphe Form dieser letzteren sei, obwohl bei Beiden enantiomorphe Links- und Rechts-Santonigsäuren daraus gebildet werden; wir haben nämlich eine kleine Differenz in einigen physikalischen Merkmalen beobachtet. Es besteht dagegen die grösste Aehnlichkeit zwischen ihren Aethylderivaten und auch den Acetylderivaten, abgesehen von der Richtung des Drehungsvermögens. Durch ihre Vereinigung wird thatsächlich das entsprechende Racem-Derivat erzeugt, welches sich von den activen Componenten im Schmelzpunkt, dem krystallinischen Aussehen und der verminderten Löslichkeit unterscheidet.

Racemisches Desmotroposantonin, seine Umwandlung in racemische Santonigsäure und seine Derivate.

Wir haben dieses weitere, neue Desmotroposantonin gerade durch die Hydrolyse des racemischen Acetyl-desmotroposantonins mittels Kalihydrat erhalten. Das Product schmilzt bei 198° und ist in Aethylalkohol, Essigsäure und in Chloroform löslich.

Reducirt man es mit Zink und Essigsäure, so entsteht quantitativ racemische santonige Säure. Sein Aethylderivat schmilzt bei 106° und sein Acetylderivat bei 145° .

Die zwei Desmotroposantonine haben Wichtigkeit für die Stereoisomerie der Phenolformen des Santonins und auch für die Stereoisomerie der santonigen Säuren, welche mit jenen Phenolformen correspondiren. Heute ist für eine jede der vier santonigen Säuren wirklich das correspondirende Desmotroposantonin bekannt.

Catania. Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università.

523. Wilhelm Wislicenus:

Ueber die Benzylbrenztraubensäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. November.)

Die Benzylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, ist von Fittig¹⁾ beim Kochen der Phenylloxycrotonsäure mit fünfprocentiger Natronlauge erhalten worden. Ohne Kenntniss von dieser Arbeit haben Münzesheimer und ich²⁾ dieselbe Säure durch die »Ketonspaltung« des Benzyloxalessigesters (Oxalhydrozimmtsäureesters) dargestellt, indem wir diesen Ester mit verdünnter Schwefelsäure kochten.

Da nun Fittig's und unsere Angaben über die Eigenschaften der Säure nicht völlig übereinzustimmen scheinen, so hielt ich eine Neuuntersuchung für nothwendig, über welche im Folgenden berichtet werden soll. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die verschiedenen Beobachtungsergebnisse der Hauptsache nach auf eine etwas verschiedene Behandlung der sehr empfindlichen Säure zurückzuführen sind, die sich nur im Dunkeln ohne Zersetzung von ihrem Krystallwassergehalt befreien lässt.

An einer Identität der Säuren aus Phenylloxycrotonsäure und aus Benzyloxalessigester lässt sich schon beim Anblick der sehr charakteristischen blättrigen Krystalle nicht zweifeln, die man bei langsamer Krystallisation aus warmem Wasser bekommt³⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 28.

²⁾ Diese Berichte 31, 555. Bei der Niederschrift unserer Mittheilung war uns die kurz vorher erschienene Fittig'sche Abhandlung noch unbekannt, sodass ein Hinweis auf diese unterblieben ist.

³⁾ Durch Uebersendung eines Präparates seiner Säure hat mir Hr. Fittig den Vergleich der Säuren verschiedener Herkunft ermöglicht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.