

Reducirt man es mit Zink und Essigsäure, so entsteht quantitativ racemische santonige Säure. Sein Aethylderivat schmilzt bei  $106^{\circ}$  und sein Acetylderivat bei  $145^{\circ}$ .

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 Fittig<sup>1)</sup> beim Kochen der Phenylloxycrotonsäure mit fünfprocentiger Natronlauge erhalten worden. Ohne Kenntniss von dieser Arbeit haben Münzesheimer und ich<sup>2)</sup> 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 bekommt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 299, 28.

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> 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.

Die Darstellung der Benzylbrenztraubensäure aus Benzyloxalessigester, die bisher nicht genau beschrieben worden ist, geschieht am besten in folgender Weise: Benzyloxalessigester wird mit der sechsfachen Menge etwa doppelt normaler Schwefelsäure einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten findet man am Boden des Gefäßes ein schweres, in Wasser fast unlösliches Oel, das beim Abkühlen mit Eis theilweise erstarrt. Die von den festen Bestandtheilen abgesaugten Oele werden nochmals in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt und erstarren dann beim Abkühlen fast vollständig. Die so erhaltene Rohsäure wird in gepulvertem Zustande allmählich und unter stetem Schütteln in eine reichliche Menge auf 50° erwärmten Wassers eingetragen unter möglichster Vermeidung der Abscheidung geschmolzener Substanz. Es ist auf diese Weise leichter, eine concentrirte Lösung zu erhalten, die dann beim Stehen die Säure in den erwähnten charakteristischen Krystallen abscheidet.

#### Eigenschaften der Benzylbrenztraubensäure.

Den Schmelzpunkt der möglichst reinen, lufttrocknen Säure fand ich zwischen 46—48° an einem auf seine Richtigkeit geprüften Thermometer. Doch erfolgt das Schmelzen nie ganz scharf und wird von dem Verfahren bei der Beobachtung, namentlich von der Schnelligkeit des Ansteigens der Temperatur, etwas beeinflusst. Eine Differenz von einigen Graden in den Angaben verschiedener Beobachter<sup>1)</sup> hat daher nichts Auffälliges.

Nach unserer Abhandlung giebt die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction. In der That zeigten auch die neu dargestellten Präparate dieses Verhalten, während die mir von Fittig übersandte Probe lediglich eine schwach bräunliche Färbung beim Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung annahm. Ich habe nun gefunden, dass die Eisenfärbung der aus Benzyloxalessigester dargestellten Säure von einer kleinen Verunreinigung (wahrscheinlich freier Benzyloxalessigsäure oder deren Halbester) herrührt. Durch wiederholtes Kochen der Säure mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich ein von Eisenchloridreaction ganz freies Präparat erzielen, welches den oben angegebenen Schmelzpunkt besitzt. Die Benzylbrenztraubensäure zeigt also an sich keine Eisenchloridreaction.

Zusammensetzung und Krystallwassergehalt der Benzylbrenztraubensäure. In unserer Abhandlung findet sich eine von Hrn. Münzesheimer angeführte Analyse der Benzylbrenztraubensäure, welche auf die Formel  $C_{10}H_{10}O_3$  stimmt. Das dazu verwendete Prä-

<sup>1)</sup> Fittig fand 46°, Münzesheimer früher 48—50°.

parat war im Vacuumexsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet worden. Dieses Ergebniss scheint in Widerspruch zu stehen mit Fittig's Befund. Nach ihm ist im Vacuum kein constantes Gewicht zu erzielen, indem die Säure gelblich und klebrig und dadurch zur Analyse ungeeignet wird. »Augenscheinlich« — sagt Fittig — »enthält die krystallisirte Säure Wasser, welches im Exsiccator fortgeht, und mit dem Entweichen dieses Wassers verliert sie ihre Beständigkeit.« Da somit eine directe Bestimmung des Krystallwassergehaltes unmöglich war, hat er nur die lufttrockne Säure analysirt und die Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{10}O_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$  entsprechend gefunden. Es ist mir nun gelungen, den Grund der Verschiedenheit in den beiderseitigen Angaben, die beide auf richtigen Beobachtungen beruhen, aufzufinden. Die lufttrockne, krystallwasserhaltige Säure lässt sich im Vacuum ohne Zersetzung bis zu constantem Gewichte trocknen, wenn man den Exsiccator stets im Dunkeln hält, was bei der Münzsehmer'schen Analyse ohne bestimmte Absicht wohl geschehen ist. So gelang es auch, den von Fittig aus der Analyse der lufttrocknen Substanz errechneten Krystallwassergehalt von  $1\frac{1}{2}$  Molekülen durch directe Bestimmung in der üblichen Weise zu bestätigen. Im Lichte dagegen treten die von Fittig beschriebenen Erscheinungen ein. Bei intensiver Beleuchtung, namentlich im directen Sonnenlicht, zerfliesst die Säure im Exsiccator schliesslich zu einem Oel und nimmt dann fortwährend, wenn auch langsam, an Gewicht ab<sup>1)</sup>, vermuthlich durch einfache Verdunstung, denn sie ändert dabei ihre Zusammensetzung kaum und erstarrt wieder zu den blättrigen Krystallen, wenn man sie in eine feuchte Atmosphäre bringt. Das Entweichen des Krystallwassers im dunkeln Vacuum-Schwefelsäure-Exsiccator erfordert bis zum Eintritt constanten Gewichtes meist mehrere Tage Zeit. Dabei ändert sich am äussern Ansehen der Substanz nicht viel, der Schmelzpunkt sinkt nach meiner Beobachtung manchmal um ein bis einige Grade. Die wasserfreie Säure ist sehr hygroskopisch und nahm schon bei dem Versuch des Abwägens zur Analyse merklich an Gewicht zu, sodass diese Operation in geschlossenen Wägeröhrchen ausgeführt wurde.

#### Krystallwasserbestimmung:

0.3754 g Sbst.: 0.0494 g Krystallwasser.

0.2142 g Sbst.: 0.0284 g Krystallwasser.

0.2287 g Sbst.: 0.0304 g Krystallwasser.

$C_{10}H_{10}O_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.17.

Gef. » 13.43, 13.26, 13.30.

<sup>1)</sup> Dieses Verhalten hat auch Fittig nach brieflicher Mittheilung an einem ihm von mir übersandten Präparate beobachtet, sodass hierin völlige Uebereinstimmung besteht.

**Verbrennung der wasserfreien Säure.**

0.1891 g Sbst.: 0.4640 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.

0.1810 g Sbst.: 0.4467 g CO<sub>2</sub>, 0.0901 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 66.92, 67.31, » 5.50, 5.54.

Die zweite Verbrennung ist mit einem im Sonnenlichte zerflossenen Präparate ausgeführt worden.

Zum Schlusse spreche ich Hrn. Albert Veit meinen Dank für seine Unterstützung bei diesen Versuchen aus.

**524. L. Vanino: Ueber die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> angedeutete Reaction der Anwendung alkalischer Formaldehydlösung zur Abscheidung des Silbers aus Chlor-, Brom- und Jod-Silber habe ich inzwischen auf ihre quantitative Anwendung geprüft, und theile im Nachstehenden die Resultate meiner Untersuchungen mit. Ueberraschend prompt wirkt bekanntlich Formaldehyd bei Gegenwart von starken Basen oder alkalisch reagirenden Salzen, wie Soda, Pottasche u. s. w., auf lösliche Gold-, Silber- und Kupfer-Salze. Nicht minder leicht wird unlösliches Chlorsilber von alkalischem Formalin angegriffen, langsam dagegen Brom- und Jod-Silber. Die Ausführung der Reaction ist einfach. Die Abscheidung des Silbers aus Chlorsilber z. B. geschieht durch Versetzen einer abgewogenen Menge des Letzteren mit concentrirter Aetznatron- oder Aetzkali-Lösung und durch nachherigen Zusatz von Formaldehyd. Die Reaction vollzieht sich in wenigen Minuten, das Silber scheidet sich in schwammiger Form ab und kann mit Leichtigkeit von anhaftendem Alkali durch Waschen mit Wasser und Alkohol befreit werden. Selbstverständlich muss diese Reaction wie alle Fällungen, die durch starke Laugen bewerkstelligt oder eingeleitet werden, in einer Porzellanschale, nicht in einem Becherglas vorgenommen werden. Bei Anwendung von Soda bzw. Pottasche ist ein schwaches Anwärmen rathsam, bei Bromsilber gelingt die Reaction bei verdünnten Lösungen nur in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1763.