

Die Analyse ergiebt also, dass tatsächlich Kalkverbindungen des Mannits vorliegen. Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure trat dann auch der charakteristische Geruch nach Acrolein auf.

Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen dieser Mannitverbindung wurde jedoch durch fractionirte Fällung mit Aceton das Calciumsalz einer Säure erhalten, die, in das Bleisalz verwandelt und mittels Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzt, einen sehr leicht löslichen, stark sauer reagirenden Syrup bildete, der beim längeren Stehen krystallinisch erstarrte. Diese neue Säure schmolz unscharf gegen 150°; zur näheren Untersuchung und Reinigung reichte mein Material nicht mehr aus.

Das Eingangs erwähnte rothgelbe Oel, welches fast die Gesamtmenge des Farbstoffes enthielt, war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und erwies sich als ein fettes Oel¹⁾. Nach dem Behandeln mit concentrirter Natronlauge und Auswaschen mit Kochsalzlösung liess sich der entstandenen Seife durch Petroläther ein rothgelber Pflanzenfarbstoff entziehen.

495. Hans Stobbe: Ueber Condensationen cyclischer Ketone mit Bernsteinsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. November.)

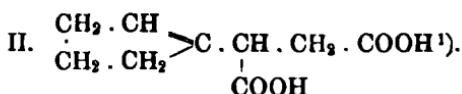
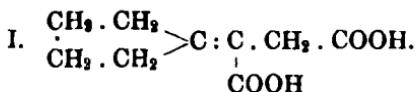
Nachdem ich an einer Reihe von Beispielen gezeigt habe, dass sich aliphatische und aromatische Ketone leicht mit Bernsteinsäureester zu γ -disubstituirten Itaconsäuren und zu γ -Alkylenbrenzweinsäuren²⁾, z. B. Benzophenon und Desoxybenzoin, zu Diphenylitaconsäure, $C_6H_5 \cdot C(C_6H_5) : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und Phenyl-Benzyliden-Brenzweinsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, condensiren lassen, lag es nahe, auch die cyclischen Ketone der gleichen Reaction zu unterziehen.

Ich durfte nach den bei den gewöhnlichen Ketonen gemachten Erfahrungen bei der Einwirkung von Cyclopentanon, C_5H_8O , auf Bernsteinsäureester entweder eine Dicarbonsäure erwarten, in welcher der gesättigte Cyclopentanring durch doppelte Bindung mit dem

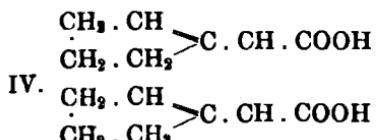
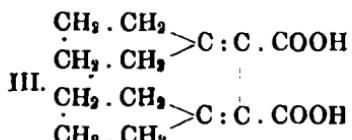
¹⁾ Dass die Früchte des Sanddorns ein fettes Oel enthalten, kann nicht Wunder uehmen, wenn man bedenkt, dass dieser Strauch mit dem Oelbaum in manchen anatomischen Details übereinstimmt.

²⁾ Ann. d. Chem. 308, 71, 79.

Bernsteinsäurerest verknüpft ist (Itaconsäuretypus, Formel I), oder es musste eine Dicarbonsäure entstehen, in welcher ein ungesättigter Cyclopentenring durch einfache Bindung mit dem Bernsteinsäurerest verbunden ist (Alkylenbrenzweinsäuretypus, Formel II).



Ferner war auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass man Säuren auffinden würde, in denen zwei Moleküle des cyclischen Ketones mit 1 Molekül Bernsteinsäureester verkuppelt sein würden, also



u. s. w.

Ich habe bereits zu Anfang vorigen Jahres begonnen, solche Condensationen auszuführen. Leider haben aber diese Versuche eine längere Unterbrechung erfahren, sodass ich erst jetzt in der Lage bin, sie fortzusetzen. Ich theile im Folgenden vorläufig einige der erhaltenen Resultate mit, um meinen Mitarbeitern und mir die ungehörte Weiterbearbeitung dieses Gebietes zu sichern. Wir werden die Einwirkungsproducte des Bernsteinsäureesters auf einige Pentanone und Hexanone, sowie auf verschiedene Ketone der Terpenreihe untersuchen.

Cyclopentanon und Bernsteinsäureester.

(Bearbeitet von Richard Fischer.)

Bei wochenlanger Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylats (2 Mol.) auf eine ansangs stark gekühlte, ätherische Lösung von Cyclopentanon (1 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) bildet sich ein hellbrauner Salzschlamm.

Auf Zusatz von Wasser zum Reactionsgemisch erhält man eine hellblau fluorescirende, ätherische Lösung und eine wässrig alkalische Flüssigkeit.

¹⁾ vgl. loc. cit. S. 87.

Die erstere enthält, neben geringen Mengen bis jetzt nicht isolirter indifferenter Substanzen¹⁾, zur Hauptsache den Succinylbernsteinsäureester, die letztere besteht aus einem Gemenge von Natriumsalzen. Die hieraus abgeschiedenen, schwer krystallisirenden Estersäuren werden mit Barytwasser verseift und die gewonnenen schwerer löslichen von den leichter löslichen Baryumsalzen getrennt.

Aus den schwer löslichen Salzen wurde bei längerer Einwirkung von Salzsäure eine Säure abgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und nach Entfärbung mit Thierkohle bei 135° schmilzt.

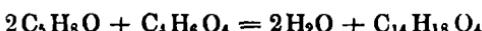
0.1634 g Sbst.: 0.4025 g CO₂, 0.1078 g H₂O.

0.2151 g Sbst.: 0.5311 g CO₂, 0.1469 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 67.20, H 7.20.

Gef. » 67.18, 67.34, » 7.33, 7.58.

Diese Säure, die aus 2 Mol. Cyclopentanon und 1 Mol. Bernsteinsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser nach der Gleichung



entstanden ist, hat nicht die erwartete Formel (III oder IV). Sie ist einbasisch und wahrscheinlich eine Lactonsäure, deren Constitution noch aufzuklären ist.

Bei der Zersetzung der leichter löslichen Baryumsalze gewinnt man eine aus Benzol, Wasser und Aether krystallisirbare Säure, die bei 205—209° unter stürmischer Zersetzung schmilzt.

0.1776 g Sbst.: 0.3832 g CO₂, 0.1027 g H₂O.

C₉H₁₂O₄. Ber. C 58.70, H 6.52.

Gef. » 58.84, » 6.43.

Die Säure ist entstanden aus 1 Mol. Cyclopentanon und 1 Mol. Bernsteinsäure; welche der beiden Formeln (I und II) ihr zukommt, ist mit Sicherheit noch nicht entschieden.

Leipzig, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Die von Wallach entdeckten, durch Selbstcondensation von Cyclopentanon entstehenden polycyclischen Ketone, das Biscyclo-Penten-Pantanon und das Tricyclo-Dipenten-Pantan (diese Berichte 29, 2963) wurden bei diesem Versuche nicht beobachtet.