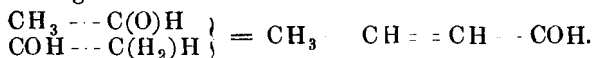


### 168. Aug. Kekulé: Beiträge zur Kenntniss der Crotonsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 13. Juni, verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass das unter Wasseraustritt entstehende Product der Condensation zweier Aldehydmoleküle (Bauer's Acraldehyd, Lieben's Aldehydäther) ein neuer Aldehyd ist, der durchaus nicht so leicht verharzt, wie man nach späteren Angaben von Baeyer\*) glauben könnte, sondern sich durch Oxydation mit ausnehmender Leichtigkeit in eine feste Crotonsäure umwandeln lässt. Einige Betrachtungen, die ich in dieser wesentlich thatsächlichen Mittheilung nicht umgehen konnte, haben zu mancherlei Bemerkungen und selbst zu Prioritätsreclamationen Veranlassung gegeben, so dass ich heute, gegen meinen Willen, genöthigt bin, etwas ausführlich zu werden.

In der Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd glaubte ich eine mit der seit lange bekannten und schon mehrfach interpretirten Synthese der Zimmtsäure analoge Reaction zu erblicken, — eine Analogie, die von Lwow\*\*) nicht berücksichtigt wird — und ich gelangte so zu dem Bildungsschema:



Ich glaubte also diejenige Vorstellung über den Mechanismus der Condensationen, welche Baeyer\*\*\*) in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand ausführlich entwickelt, verwerfen und dafür die andre Auffassung, welche derselbe Chemiker in der Nachschrift zu dieser Abhandlung andeutet, und die er später vorzugsweise benutzt, für den vorliegenden Fall adoptiren zu müssen, obgleich ich im Allgemeinen der Ansicht bin, dass derartige Condensationen bald nach dem einen, bald nach dem anderen Gesetz, und vielleicht auch nach noch anderen Gesetzen erfolgen können.

Die so hergeleitete Formel des Crotonaldehyds schien mir nun ausserdem noch deshalb wahrscheinlich, weil ich glaubte von vornherein, und selbst ohne Versuch, die Ueberzeugung haben zu dürfen, dass die durch Vereinigung zweier Essigsäurereste entstehende Crotonsäure sich auch wieder in zwei Essigsäuremoleküle spalten werde. Ich war und bin noch der Ansicht, dass der in der Arithmetik unbestreitbar richtige Satz:  $2 + 2 = 3 + 1$ , in chemischen Dingen nur zulässig ist, wenn für jeden einzelnen Fall der besondere Beweis seiner Richtigkeit geliefert wird.

Wenn ich weiter in meiner früheren Mittheilung die Ansicht aus-

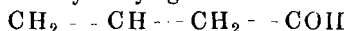
\*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 81.

\*\*) Diese Berichte, 1870, 96 und Zeitschr. f. Ch. 1870, 245.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXL. 306 und Suppl. V. 79.

sprach, die von Stacewicz beschriebene flüssige Crotonsäure sei wohl:  $\text{CH}_2 - - \text{CH} - - \text{CH}_2 - - \text{CO}_2\text{H}$ , so muss ich allerdings bekennen, dass ich mich darin zu voreiligen Schlüssen habe hinreissen lassen; aber man wird wohl berücksichtigen müssen, dass ich zu jener Zeit die Mittheilungen Anderer noch nicht mit dem Misstrauen aufnehmen konnte, welches sich mir in der Zwischenzeit aufgedrängt hat. Ich dachte damals, das Chloraceten existire, und Stacewicz habe aus ihm und Chloressigsäure eine Crotonsäure dargestellt. Da ich die Formel:  $\text{CH}_3 - \text{CH}$ , durch welche man das Chloraceten ausdrückte, für unwahrscheinlich hielt, so vermuthete ich, es sei polymer mit Vinylchlorid und wirke bei gewissen Reactionen als solches. Seitdem ich aber mit Dr. Zincke die Nichtexistenz des Chloracetens nachgewiesen habe, ist es mir und wohl auch Andern klar geworden, dass Stacewicz unreinen Crotonaldehyd für eine flüssige Modification der Crotonsäure angesehen hat. Dass durch Schmelzen dieses Productes mit Kali nur Essigsäure entsteht, worauf Paterno viel Werth zu legen scheint, will ich gerne glauben, aber ich finde in Stacewicz's Mittheilung\*) keine Angabe darüber, dass er diesen Versuch wirklich angestellt hat.

Seit Veröffentlichung meiner früheren Notiz hat sich zunächst Lwow gegen meine Ansicht über die Constitution der aus Aldehyd entstehenden Crotonsäure ausgesprochen. Claus\*\*) erklärte dann für die aus künstlichem Cyanallyl gebildete Crotonsäure die Formel



für unzweifelhaft, und meint, wenn die von mir dargestellte Säure mit der von ihm untersuchten identisch sei, so müsse Lwow's Interpretation als die richtige angenommen werden. Erlenmeyer\*\*\*) geht etwas weiter; er setzt geradezu die Identität der beiden Crotonsäuren voraus und ist damit einverstanden, dass die von mir gebrauchte Constitutionsformel verworfen werde. Dabei hält er es jedoch immer noch für geeignet, darauf hinzuweisen, dass diese Formel, die er für irrig hält, zuerst von ihm gegeben worden sei. Mir war es, nach der Art wie Erlenmeyer diese Formel in seinem Lehrbuch giebt, so vorgekommen, als habe er für dieselbe keine besonderen Gründe und als lege er der einfacheren von den zwei Formeln, die er nebeneinander stellt, den geringeren Werth bei. Ich bin inzwischen in dieser Ansicht sogar bestärkt worden, weil Erlenmeyer diese Formel gerade jetzt fallen lässt, wo sie durch Thatsachen gestützt werden kann. Jedenfalls hat Erlenmeyer übersehen, dass ein Körper von der Formel, die er schrieb, nothwendig das Verhalten eines Aldehyds zeigen muss; während es Lieben, andrerseits, entgangen war,

\*) Zeitschr. f. Ch. 1869, 321.

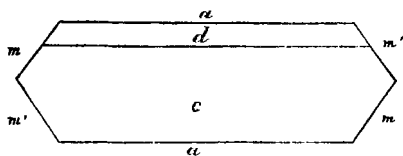
\*\*) Diese Berichte 1870. 181.

\*\*\*) ibid. 1870. 370 und Lehrbuch S. 312.

dass der von ihm dargestellte Aldehydäther sich thatsächlich wie ein Aldehyd verhält.

Statt alle die zahlreichen Betrachtungen, die über die Constitution der verschiedenen Crotonsäuren veröffentlicht worden sind, ausführlich zu discutiren, will ich im Nachfolgenden die Thatsachen reden lassen.

Der aus Aldehyd bereitete Crotonaldehyd liefert mit Silberoxyd crotonsaures Silber; er geht ausserdem durch directe Oxydation, sowohl bei Einwirkung von Sauerstoff als von Luft, leicht in Crotonsäure über. Die so dargestellte Crotonsäure ist fest und krystallisirbar; sie schmilzt bei  $71^{\circ} - 72^{\circ}$  \*). Der Siedepunkt wurde im Destillirkölbchen zu  $180^{\circ} - 181^{\circ}$  gefunden; bei einer Destillation nach Kopp's Angaben zu  $182^{\circ}$  (corrigirt:  $184^{\circ},7$ ); als der ganze Quecksilberfaden im Dampf stand zu  $189^{\circ}$ . Die Säure sublimirt in Gefässen, die der Sonne ausgesetzt sind, in grossen, rhombischen Tafeln; sie löst sich bei  $19^{\circ}$  in 12,47 Th. Wasser, und kann durch Verdunsten der wässrigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden. Hr. Prof. vom Rath ist so gefällig gewesen, die Form dieser Krystalle zu bestimmen und hat mir darüber Folgendes mitgetheilt.



Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an; sie bilden unsymmetrische Prismen durch Vorherrschen der Flächen  $c$  und  $d$ ; zuweilen ist die Gestalt tafelartig durch Ausdehnung der Fläche  $c$ . Das verticale Prisma  $mm'$  ist stets nur niedrig; die Querfläche  $a$  ist nur sehr schmal, häufig fehlend. Beobachtete Flächen:

$$m = a : b : \infty c$$

$$a = a : \infty b : \infty c$$

$$c = c : \infty a : \infty b$$

$$d = a' : c : \infty b.$$

Fundamentalwinkel:  $m : c = 112^{\circ} 50'$

$$m : m' = 107^{\circ} 30' \text{ (seitlich)}$$

$$c : d = 125^{\circ} 30'.$$

Axenverhältniss:  $a : b : c = 1,8065 : 1 : 1,5125.$

Axenschiefe (Verticalaxe zur Klinodiagonale):  $131^{\circ} 0'.$

$m : d = 97^{\circ} 56'$  ber.;  $97^{\circ} 40'$  gemessen.

(anliegend)

Spaltbarkeit parallel  $c$  und  $a$ . (Die Winkelmessungen sind, in Folge der mangelhaften Flächenbeschaffenheit, nur annähernd.)

\*) Zu allen Temperaturbeobachtungen wurde ein Thermometer verwendet, welches bei der Siedetemperatur des Wassers  $1^{\circ}$  zu hoch zeigte. Demgemäss, und

Beim Schmelzen mit Kali erzeugt die aus Aldehyd dargestellte Crotonsäure nur Essigsäure. Bei diesem Versuch wurde die durch einmalige Destillation des mit Schwefelsäure angesäuerten Productes gewonnene Säure zur Hälfte neutralisirt und durch nochmalige Destillation in 2 Theile getheilt. Das als Destillationsrückstand bleibende Salz lieferte ein Silbersalz, welches ganz das charakteristische Ansehen des essigsäuren Silbers zeigte; aus der überdestillirten Säure wurde ein Silbersalz erhalten, welches selbst nach dem Umkrystallisiren kleine undeutliche Kryställchen bildete, eine Erscheinung, die ich öfter bei unreiner Essigsäure beobachtet habe und die sich willkürlich hervorbringen lässt, wenn man der Essigsäure Spuren anderer Säuren, u. a. auch Crotonsäure zufügt. Die Silbersalze aus dem Destillat gaben: 64,14 pCt., 64,17 pCt. Ag; die aus dem rückständigen Salz: 64,5 pCt., 64,54 pCt. und 64,6 pCt. Ag. Das essigsäure Silber verlangt: 64,6 pCt.; das propionsäure 59,7 pCt. Ag. — Aus 5 Gramm Crotonsäure wurden, bei einer Operation, die ursprünglich nicht quantitativ ausgeführt werden sollte, 6 Gr. Essigsäure erhalten (durch Titration bestimmt), während 7 Gr. hätten gebildet werden können.

Ueber die Crotonsäure aus dem Cyanallyl des Senföls liegen folgende Angaben vor. Will und Körner\*) fanden den Schmelzpunkt bei 72°. Nach Bulk\*\*) liegt der Schmelzpunkt bei 72°, der Siedepunkt constant 183°,8 (corrigirt 187°). Bulk findet, dass sich die Säure bei 15° in 12,07 Th. Wasser löst; er theilt Messungen von A. Knop mit, nach welchen die Krystalle dem monoklinen System angehören. Die Winkelangaben von Knop, so wie sie Ann. Chem. Pharm. 139, 62 gegeben werden, sind nun zwar offenbar mit gewissen Irrthümern behaftet, aber 4 von den 6 Winkeln, die Knop gemessen hat, stimmen mit den oben nach vom Rath's Messungen angegebenen sehr nahe überein: 113° (ungefähr); 107° (ungefähr); 126° 30' (ungefähr); 96° (ungefähr). — Bei einer solchen Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften kann an der Identität der beiden Crotonsäuren wohl kaum gezweifelt werden, und es darf also, selbst ohne Versuch, als sicher betrachtet werden, dass die Crotonsäure aus Senfölcyanallyl beim Schmelzen mit Kali nur Essigsäure liefern wird.

Dasselbe kann wohl auch von der Crotonsäure angenommen werden, welche Wislicenus\*\*\*) aus  $\beta$ -Oxybuttersäure dargestellt hat, — Schmelzpunkt: 71° — 72°; Siedepunkt: 180° — 182° (corr.) — ob-

mit der Annahme, der Fehler sei constant, sind in der vorliegenden Mittheilung alle direct beobachteten Temperaturen um 1° erniedrigt worden. Die Differenz von 1° ist die geringste, welche die besten Thermometer, die wir uns hier verschaffen können, nach längerem Gebrauch zu zeigen pflegen.

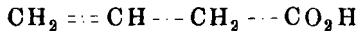
\*) Ann. Chem. Pharm. CV, 12.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 62.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 214 und Zeitschr. f. Ch. 1869, 326.

gleich Wislicenus diese Säure später als Allylameisensäure bezeichnet.

Was nun endlich die Crotonsäure aus synthetischem Cyanallyl angeht, so hat Claus\*) wiederholt die Ansicht ausgesprochen, sie sei mit der aus Senföl-cyanallyl dargestellten identisch, und auch Bulk\*\*) sagt, er habe sich überzeugt, dass die aus synthetischem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure im Wesentlichen dieselben Eigenschaften habe, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföls. Andererseits versichert Claus\*\*\*), die aus künstlichem Cyanallyl dargestellte feste Crotonsäure gebe beim Schmelzen mit Kali keine Spur von Essigsäure, sie zerfalle vielmehr in Propionsäure und Kohlensäure, woraus sich unzweifelhaft die Structurformel:



herleite, wie sie ja auch, nach der bis jetzt für die Allylverbindungen wohl allgemein gültigen Auffassung, *a priori* zu erwarten war.

Dass beide Angaben nicht gleichzeitig richtig sein können, liegt auf der Hand und es fragt sich nur, welche von beiden mit einem Irrthum behaftet ist. Ist etwa das synthetische Cyanallyl verschieden von dem im Senföl vorkommenden? Entstehen aus Allylverbindungen, ausser Liecke's Allylcyanid, zwei isomere Modificationen des Nitrils der Crotonsäuren? Oder hat vielleicht Claus aus einem an Propyljodid reichen Allyljodid ein Gemenge von Buttersäure und Crotonsäure dargestellt, so dass er beim Schmelzen mit Kali ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure erhielt, durch dessen weitere Verarbeitung er ein Silbersalz gewann, welches zufällig die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigte? Hat er dabei Kohlensäure, die aus dem angewandten Kali herrührte, oder die aus einer Verunreinigung entstanden war, für ein wesentliches Spaltungsproduct gehalten? Es ist klar, dass diese Fragen nur durch eine sorgfältige Wiederholung der Claus'schen Versuche beantwortet werden können.

Für heute begnüge ich mich mit folgenden Angaben. Ich habe genau nach der von Claus gegebenen Vorschrift Allyljodid dargestellt, dieses in Allylcyanid umgewandelt, und das Product ohne weitere Reinigung verarbeitet, weil auch Claus auf Reindarstellung des Cyanids Verzicht geleistet zu haben scheint. Aus der mit Wasser überdestillirten Säure, welche Claus direct zur Darstellung der von ihm beschriebenen crotonsäuren Salze verwendet zu haben scheint, wurde die Säure mit Aether ausgeschüttelt und dann destillirt. Die Säure ging, ohne dass sich ein constanter Siedepunkt markirte, zwischen 170° und 195° über; in dem zwischen 180° und 195° übergegangenen Antheil bildeten sich beim Abkühlen unter 0° einzelne Krystalle, wie dies auch Claus an-

\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 58.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 68.

\*\*\*) Diese Berichte, III, 181.

giebt. Da nun ein solches theilweises Erstarren, ebenso wie das fortwährende Steigen des Siedepunkts, nicht grade als Kriterium einer reinen Substanz angesehen werden kann, so habe ich das schwer lösliche Silbersalz dargestellt und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Die ätherische Lösung gab jetzt beim Verdunsten direct Krystalle; ein beträchtlicher Theil destillirte bei  $180^{\circ}$  —  $185^{\circ}$  über und erstarrte sofort krystallinisch; dabei markirte sich der Siedepunkt bei  $182^{\circ}$ ; eine gewisse Menge höher siedender Producte blieb beim Erkalten flüssig. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle schmolzen bei  $72^{\circ}$ .

Ein Schmelzversuch mit Kali wurde genau ausgeführt wie bei der Crotonsäure aus Aldehyd. Die mit Wasser überdestillirte Säure wurde zur Hälfte neutralisirt und nochmals destillirt. Der Destillationsrückstand gab ein Silbersalz, welches die charakteristische Form des essigsauren Silbers besass und 64,1 pCt. Ag lieferte; aus der überdestillirten Säure wurde, genau wie früher, ein klein krystallisirendes Silbersalz erzeugt, von 64,2 pCt. Ag. Dabei waren aus 0,36 Gr. Crotonsäure 0,38 Gr. Essigsäure erhalten worden, während 0,49 Gr. hätten gebildet werden können.

Man wird jetzt wohl zugeben, dass die Formel, durch welche ich die Constitution der festen Crotonsäure ausdrücken zu können glaubte, nicht so ganz unberechtigt gewesen ist; und weiter, dass ich nicht ohne Grund die Ansicht aussprach, dass mir alle theoretischen Betrachtungen, welche die Allylverbindungen als Grundlage benutzen, auf nicht ganz sicherem Boden zu stehen scheinen.

### 169. F. W. Daube: Ueber Curcumin, den Farbstoff der Curcumawurzel.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der Farbstoff der Curcumawurzel ist bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden; man bezeichnete mit dem Namen Curcumin einen gelb färbenden, harzartigen Körper von wenig charakteristischen Eigenschaften\*).

Es ist mir jetzt gelungen, reines krystallisirtes Curcumin darzustellen, und gebe ich nachstehend die Methode der Darstellung und die Eigenschaften des reinen Körpers.

Die gröblich zerkleinerte Curcumawurzel wird zunächst durch einen starken Dampfstrom von dem ätherischen Oel befreit, mit heissem Wasser gewaschen, so lange sich dieses noch färbt, abgepresst und getrocknet. Die in dieser Weise gereinigte Wurzel wird mit siedendem Benzol ausgezogen; man bedient sich dazu am zweckmässigsten

\*) Berzelius, Jahresbericht XXIII (Vogel): Journal für Chemie CIII, 474 (Bolley, Suida und Daube).