

312. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaft in München.]
(Eingegangen am 30. Juni.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ habe ich das Verhalten eines der Reduktionsprodukte der Pulvinsäure, der Dihydrocornicularsäure beschrieben. Inzwischen sind die übrigen Reduktionsprodukte untersucht und als bei der Entstehung der Dihydrocornicularsäure auftretende Zwischenstufen erkannt worden. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen ist es jetzt möglich, nicht allein die Stadien, in welchen die Reduktion der Pulvinsäure vor sich geht, zusammenzustellen, sondern es ergibt sich auch für die Pulvinsäure, resp. die Vulpinsäure, eine Constitution, welche die merkwürdigen Spaltungen, die diese Säuren erleiden, in sehr einfacher Weise erklärt. Im Folgenden beabsichtige ich nur eine kurze Uebersicht der erlangten Resultate zu geben, indem sich die ausführliche Abhandlung für die Annalen in Vorbereitung befindet.

§ 1. Reduktion der Pulvinsäure.

Sie vollzieht sich unter Aufnahme von Wasserstoff und Abgabe eines Moleküls Kohlensäure. Die Reduktionsprodukte theilen mit der Pulvinsäure die Fähigkeit, Anhydride zu bilden, deren Lactonnatur feststeht. Sie werden in der Reihenfolge, wie sie nachstehende Zusammenstellung zeigt, gebildet.

Säuren		Lactone
1. Pulvinsäure	$C_{18}H_{12}O_5$	$C_{18}H_{10}O_4$
2. Carboxylcornicularsäure . .	$C_{18}H_{14}O_5$	$C_{18}H_{12}O_4$
3. Cornicularsäure	$C_{17}H_{14}O_3$	$C_{17}H_{12}O_2$
4. Dihydrocornicularsäure {	$C_{17}H_{16}O_3$	$C_{17}H_{14}O_2$
5. Isodihydrocornicularsäure {		
6. Tetrahydrocornicularsäure .	$C_{17}H_{18}O_3$	$C_{17}H_{16}O_2$
{ 7. Diphenylbaldriansäure . .	$C_{17}H_{18}O_2$ }	—

Von den Zwischenstufen finden sich 2, 3, 5 und vermuthlich auch 6 in dem in meiner letzten Mittheilung erwähnten schmierigen Theil des Produktes der Reduktion der Pulvinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak, während 4 den krystallisirten Theil ausmacht.

Das schmierige Gemenge von Säuren wurde mit Essigsäureanhydrid behandelt und die dadurch gebildeten festen Anhydride durch Krystallisiren aus Alkohol von einander und von einem schmierig bleibenden Theil getrennt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1686.

Lacton der Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{12}O_4$.

Es krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken Prismen von gelber Farbe, aus Benzol in langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 215° . Von Natur eine Lactonsäure, giebt es beim Behandeln mit Ammoniak oder kohlen-sauren Alkalien in der Kälte schwer lösliche, gelbe Salze der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}O_4M$. Versucht man durch Erwärmen die Lactongruppe aufzulösen, um zu Salzen der Formel $C_{18}H_{12}O_5M_2$ zu gelangen, so wird zwar die Lactonbindung gesprengt, allein gleichzeitig wird Kohlensäure abgespalten und es entstehen farblose Salze der Cornicularsäure.

Lacton der Cornicularsäure $C_{17}H_{12}O_2$.

In Alkohol schwerer löslich als sein Carboxylderivat, wird es daraus in verästelten, gelben, am Lichte heller werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141° erhalten. Wässrige kaustische Alkalien lösen es selbst beim Kochen nicht auf, jedoch giebt es beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit wenig wässriger Lauge Salze der Cornicularsäure.

Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$.

Sie wird aus ihren nach den zwei beschriebenen Methoden erhaltbaren Salzlösungen durch Säuren in Form von Oeltropfen abgeschieden, die alsbald zu langen farblosen Nadeln erstarren. Während sie aus Benzol in farblosen, rosettenförmig gruppirten Täfelchen vom Schmelzpunkt 115° krystallisirt, zerfließt sie mit Alkohol. Für sich erhitzt, geht sie unter Aufkochen in ihr gelbes Lacton über. Dagegen gab sie beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein dickflüssiges, nicht krystallisirbares Oel, das, da es in Alkalien unlöslich ist, vielleicht ein Essigsäureadditionsprodukt des Lactons vorstellt und den schmierig bleibenden Theil des mit Essigsäureanhydrid behandelten Gemenges von Reduktionsprodukten ausmachen dürfte. Mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt, geht die Cornicularsäure in die früher beschriebene Dihydrocornicularsäure über.

Lacton der Isodihydrocornicularsäure $C_{17}H_{14}O_2$.

Wird neben den beiden vorerwähnten Lactonen auf ähnliche Weise gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, am Lichte gelb werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt $102-105^{\circ}$. Die erhaltene Menge war zu gering, um nach Feststellung der Zusammensetzung eine weitere Untersuchung zuzulassen.

Dihydro- und Tetrahydrocornicularsäure sind in der 3. Mittheilung beschrieben worden.

Diphenylbaldriansäure.

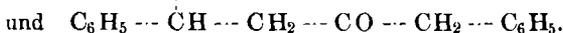
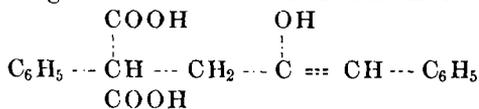
Wie schon in meiner 3. Mittheilung angedeutet wurde, ist die Tetrahydrocornicularsäure als Diphenyloxybaldriansäure aufzufassen. Ihre Reduktion zu Diphenylbaldriansäure gelingt nur schwer unter Anwendung von Jodphosphor und Jodwasserstoff. Die Diphenylbaldriansäure wurde so neben einer jodhaltigen Säure als dickflüssiges farbloses Oel erhalten, konnte aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden.

§ 2. Constitution der Reduktionsprodukte.

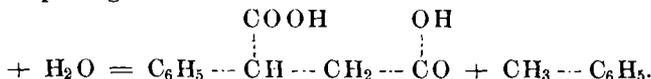
a) Dihydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$.

Unter den Reduktionsprodukten der Pulvinsäure besitzt die Dihydrocornicularsäure deshalb erhöhtes Interesse, weil sich die übrigen direkt von ihr ableiten lassen und weil sie in Folge ihrer genau verfolgbaren Spaltungsfähigkeit einen Einblick in ihre Constitution und damit in die der Pulvinsäure ermöglichte. Ihr Zerfallen beim Erhitzen mit Kalilauge in Phenylbernsteinsäure und Toluol lässt sich am einfachsten erklären, wenn man sie als Phenylbernsteinsäure auffasst, in welcher von der dem Phenylrest am fernsten stehenden Carboxylgruppe entweder der Carbonylsauerstoff durch den zweiwerthigen Benzalrest oder das Hydroxyl durch den einwerthigen Benzylrest ersetzt ist.

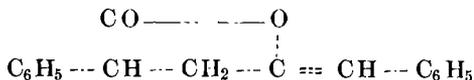
Diese zwei Möglichkeiten finden ihren Ausdruck in den Formeln



und die Spaltung der Säure in dem Schema



Die erste Formel scheint eine Bestätigung in dem Umstande zu finden, dass die Dihydrocornicularsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein in wässrigen Alkalien unlösliches Lacton $C_{17}H_{14}O_2$ liefert, dem man nur die Formel

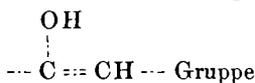


zuschreiben kann; allein die erste Formel steht im Widerspruch mit dem von Erlenmeyer ¹⁾ aufgestellten Satz, nach welchem alle ter-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 309.

tiären Alkohole, in welchen zwei Affinitäten des Radicals COH durch zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone übergehen und demgemäss die Dihydrocornicularsäure nur im Entstehungszustande die in der ersten Formel ausgesprochene Constitution besitzen könnte.

Um diese Frage zu entscheiden versuchte ich durch Acetyliren des Methyläthers der Dihydrocornicularsäure das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nachzuweisen, allein der Aether blieb selbst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° unverändert. Es folgt hieraus, dass die Dihydrocornicularsäure eine der zweiten Formel entsprechende Constitution besitzt, und dass der Bildung des Lactons eine Verwandlung der $\text{---CO---CH}_2\text{---}$ Gruppe in die



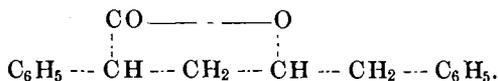
vorangeht.

Eine Bestätigung dieses Schlusses findet sich in dem Umstande, dass die Dihydrocornicularsäure bei der Destillation mit Kalkhydrat in Kohlensäure und ein diphenylirtes Methyläthylketon zerfällt



Dieses Keton zeigte in seinen Eigenschaften Uebereinstimmung mit einem Keton, das ich durch Destillation eines Gemenges von hydrozimmtsaurem und phenyllessigsaurem Kalk erhalten konnte.

In der Tetrahydrocornicularsäure ist die Ketongruppe zur Hydroxylgruppe reducirt und geht deshalb diese Säure von selbst in ihr, einem diphenylirten Valerolacton entsprechendes Lacton über

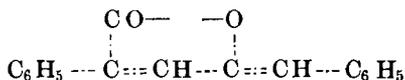


b) Cornicularsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Die Leichtigkeit, mit der sie in ihr soeben erörtertes Dihydroderivat übergeht, lässt für sie nur eine Formel zu:

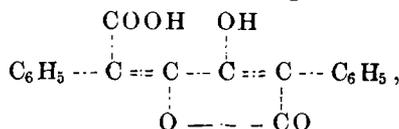


d. h. sie leitet sich von der Phenylfumarsäure in derselben Weise ab, wie ihr Wasserstoffadditionsprodukt von der Phenylbernsteinsäure. Ihr Lacton ist nach der Formel



constituirt.

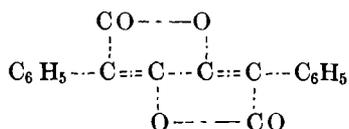
oxydirt und dieses wieder unter Wasserabgabe in die Lactonsäure



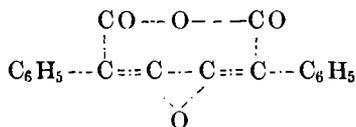
nämlich die Pulvinsäure übergeführt würde.

Meine Aufgabe besteht nun darin, die Constitution der Derivate der Pulvinsäure von diesem Schema abzuleiten und ihre Spaltungen damit in Einklang zu bringen.

Dem Pulvinsäureanhydrid kommt die Formel



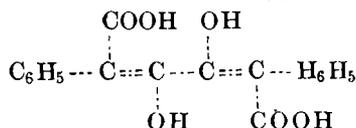
zu, welche erklärt, warum dieses Anhydrid gerade so wie die übrigen oben aufgezählten Lactone in Alkalien sich nicht löst und auch keine Diacetylverbindung liefert, was Beides der Fall hätte sein müssen, wenn ihm die Constitution



zuzuschreiben wäre.

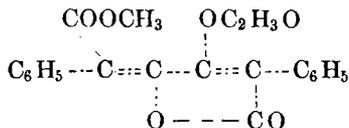
Das Pulvinsäureanhydrid $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ist daher aufzufassen als ein Diphenyldiacetylen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{C} \equiv \text{C} \cdots \text{C} \equiv \text{C} \cdots \text{C}_6\text{H}_5$, an dem 2 Moleküle Kohlensäure so angelagert sind, dass ein Doppellacton entsteht. Erinnt man sich, dass Baeyer von dem nitrirten Diphenyldiacetylen zum Indigo gelangte, so gewinnt dadurch die ganze Gruppe von Derivaten der Pulvinsäure an Interesse und ist es nicht ausgeschlossen, dass man von ihnen ausgehend auch Indigo erhalten kann.

Spaltungen der Pulvinsäure. In der Pulvinsäure ist eine der beiden Lactonbindungen des Anhydrids gelöst. Das Geschlossenbleiben der anderen scheint Bedingung für die Existenz der Pulvinsäure zu sein. Denn versucht man sie durch Einwirkung von Alkalien zu sprengen, um zu der oben erwähnten hypothetischen Säure



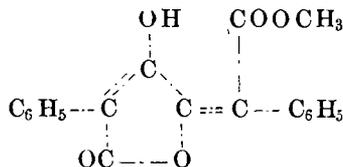
zu gelangen, die analog der aus einem gelben Lacton erhaltbaren Corni-

Die Vulpinsäure ist einbasisch und liefert denselben Pulvinsäure dimethyläther, den man aus dem neutralen Silbersalz der Pulvinsäure erhält. Ihre sauren Eigenschaften verdankt sie einer an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom sitzenden Hydroxylgruppe. Nur durch diese Annahme lässt sich erklären, warum die einfach acetylierte Vulpinsäure

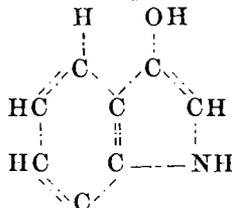


nicht mehr sauer ist, denn das Acetylieren einer Carboxylgruppe auf so einfachem Wege ist ausgeschlossen. Auch aus der Existenz einer Iso-vulpinsäure geht hervor, dass die zwei sauren Affinitäten der Pulvinsäure verschiedener Natur sind.

Ich schreibe aber dem tertiären Hydroxyl der Vulpinsäure nur deshalb an saure grenzende phenolartige Eigenschaften und dem Erlenmeyer'schen Satz gegenüber Existenzfähigkeit zu, weil es an einem durch die Lactonbindung hergestellten Ringe steht; es wird dies ersichtlicher, wenn man obige Vulpinsäureformel in folgender Weise schreibt:



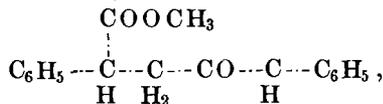
Bekanntlich erklärt man die phenolartigen Eigenschaften des Indoxyls durch die Annahme eines tertiären Hydroxyls, dessen Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist, weil es an einem ringförmigen Atom-complex sitzt, wie seine Formel zeigt:



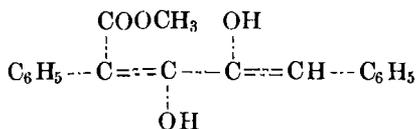
Da nun der Ring, welcher sich in der Vulpinsäure findet, an negativen Elementen viel reicher ist, als derjenige im Indoxyl, so erscheint meine Annahme um so mehr gerechtfertigt. Zu wünschen bleibt allerdings, dass uns die umfangreichen Untersuchungen Fittig's über die Lactone noch mit auf synthetischem Wege zu erhaltenden analogen Körpern bekannt machen werden. Da an der merkwürdigen Atomgruppierung, der die färbenden Eigenschaften der Vulpinsäure zu-

zuschreiben sind, die beiden Phenylreste nicht beteiligt sind, so ist nicht abzusehen, warum nicht auch eine der fetten Reihe allein angehörige Säure von ähnlichen Eigenschaften existiren solle.

Bei der Reduktion der Vulpinsäure verschwindet die ringförmige Gruppierung der Atome der Seitenkette und damit die Farbe. Man erhält den Methyläther der Dihydrocornicularsäure



der keine sauren Eigenschaften mehr besitzt und sich nicht acetyliret lässt. Es wird hierbei wohl zunächst der Ring unter Wasseraufnahme und Kohlensäureabspaltung gelöst und der entstandene intermediäre Körper



in den obigen durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen übergeführt, wovon zwei einfach addirt und zwei zur Reduktion jener Hydroxylgruppe verwendet werden, die mit der abgespaltenen Carboxylgruppe zur Lactongruppe condensirt gewesen war.

Mit der Constitution der Vulpinsäure ist auch diejenige der Pulvinsäure erklärt, da sie durch blosses Verseifen aus der Ersteren entsteht. Ihren zweibasischen Charakter verdankt sie dem gleichzeitigen Vorhandensein einer Carboxyl- und einer mit sauren Eigenschaften ausgestatteten Hydroxylgruppe. Man kann sich die Pulvinsäure als ein Condensationsprodukt denken, das aus 1 Molekül Oxalsäure und 2 Molekülen Phenyllessigsäure in der Weise entstanden ist, dass die Carboxylsauerstoffe der Oxalsäure mit den Wasserstoffatomen der Seitenkette der Phenyllessigsäure austreten und das eine der 2 von der Oxalsäure herrührenden Hydroxyle mit der Carboxylgruppe eines Phenyllessigsäurerestes Lactonbindung eingeht.

Vor einiger Zeit hat O. Hesse aus der Flechte *Calycium chrysocephalum* das Calycin erhalten, das sich in seiner Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5$ von dem Pulvinsäureanhydrid durch den Mehrgehalt von 1 Molekül Wasser unterscheidet. Auch seine Zersetzung in Phenyllessigsäure und Oxalsäure ist derjenigen der Pulvinsäure ganz analog und macht es wahrscheinlich, dass seiner Constitution eine ähnliche Gruppierung der Kohlenstoffatome zu Grunde liegt.

München, 1. Mai 1882.