

jeder Destillation unter gewöhnlichem Druck ein Theil des Aethers unter Essigsäureabspaltung zersetzt. Ich werde die Untersuchung der Spaltung der Aepfelsäureäther durch Hitze wieder aufnehmen, sobald die oben beschriebenen Aether zur Bestimmung ihres Drehungsvermögens gedient haben.

Bonn, 12. Juli 1885.

**389. R. Anschütz und F. Klingemann: Ueber die Darstellung der Aconitsäure aus Citronensäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die Citronensäure verhält sich in vielen Beziehungen ähnlich wie die Aepfelsäure. So spaltet die Citronensäure ähnlich wie die Aepfelsäure beim Erhitzen leicht 1 Molekül Wasser ab, dabei geht sie in Aconitsäure über.

Hunaeus<sup>1)</sup> hat vorgeschlagen, anstatt durch Erhitzen, die Wasserabspaltung durch Einleitung eines kräftigen Salzsäurestromes in geschmolzene, auf 140° erhitze Citronensäure zu bewirken. Abgesehen davon, dass diese Operation in der Ausführung nicht besonders bequem ist, bietet die Trennung der Aconitsäure mittelst absolutem Aether von der nicht zersetzten Citronensäure Schwierigkeiten. Es wurden daher nach den bei den Aepfelsäureäthern gemachten Erfahrungen die Aether der Citronensäure behufs Umwandlung in Aconitsäureäther in's Auge gefasst. Wir stellten die Citronensäuretrialkyläther nach der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Amé Pictet<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Methode für die Gewinnung der Aether der Oxyfettsäuren dar und reinigten die rohen Aether durch Destillation im Vacuum:

Citronensäure-trimethyläther	siedet unter 16mm Druck bei 176°
Citronensäure-triäthyläther . . . . .	» » 17mm » » 185°
Citronensäure-tri-n-propyläther . . . . .	» » 13mm » » 198°

Von der Umwandlung der Citronensäure-trialkyläther in die entsprechenden Aconitsäure-trialkyläther wurde bald abgesehen, da Versuche ergaben, dass die Citronensäure-trialkyläther bei dem Erhitzen

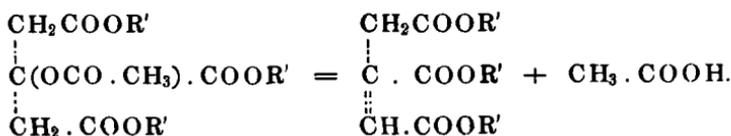
<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1751.

<sup>2)</sup> ibidem XIII, 1175.

unter gewöhnlichem Druck keine glatte Wasserabspaltung zeigten. Wir führten daher die drei Trialkyläther der Citronensäure durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem, reinem Acetylchlorid in die entsprechenden Acetylverbindungen über, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren:

Acetylcitronensäure-trimethyl- äther . . . . .	siedet unter 15 mm bei 171°
Acetylcitronensäure-triäthyläther » »	15 mm » 197°
Acetylcitronensäure-tri- <i>n</i> -propyl- äther . . . . .	» » 13 mm » 205°

Diese Acetylcitronensäure-triäthyläther zersetzen sich nun beim Erhitzen auf eine Temperatur von 250° bis 280° sehr glatt in Essigsäure und Aconitsäureäther:



Das Ende der Zersetzung ist erreicht, wenn die Menge der überdestillirten Essigsäure die aus dem Gewicht des angewandten Aethers berechnete ist. Durch zweimalige Rectification des rohen Aconitsäureäthers unter stark vermindertem Druck erhält man den Aconitsäureäther rein. Bei gut geleiteter Operation betrug das Gewicht des gebildeten Aconitsäureäthers bis 75 pCt. der aus dem angewandten Acetylcitronensäureäther berechneten Menge:

Aconitsäure-trimethyläther . . .	siedet unter 14 mm bei 161°
Aconitsäure-triäthyläther . . .	» » 14 mm » 171°
Aconitsäure-try- <i>n</i> -propyläther . . .	» » 13 mm » 195°

Erhitzt man die Aconitsäureäther mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler, so tritt leicht Verseifung ein, und nach dem Abdestilliren der Salzsäure unter vermindertem Druck bleibt die Aconitsäure zurück. Ist das Erhitzen der neutralen Aconitsäureäther mit Salzsäure nicht genügend lange fortgesetzt worden, so ist die Aconitsäure mit syrupösen Alkylaconitsäuren verunreinigt, die man durch erneutes Erhitzen mit Salzsäure verseift. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether schmilzt die rein weisse Aconitsäure bei 185° unter Zersetzung.

Wir haben natürlich die Untersuchung der interessanten und jetzt leicht zugänglichen Aconitsäure und der aus ihr durch Wasserstoffaddition darstellbaren Tricarballoylsäure nach verschiedenen Seiten hin in Angriff genommen. Zunächst beschäftigten wir uns mit der Wieder-

holung der früher von Hunaeus im hiesigen chemischen Institut angefangenen Versuche über die Bromadditionsproducte der Aconitsäure. Hierüber, sowie über die Einwirkung von Acetylchlorid auf diese dreibasischen Säuren und über die Zersetzung ihrer Phenyläther durch Hitze werden wir nächstens berichten.

Bonn, 12. Juli 1885.

**390. Ferd. Tiemann und Alfred Kees: Ueber einige aus dem Helicin dargestellte kohlenstoffreichere Glucoside.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 27. April von Hrn. Tiemann.]

Unter den zahlreichen, in der Neuzeit aufgefundenen Synthesen organischer Verbindungen giebt es verhältnissmässig nur wenige, von denen man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass sie in gleicher Weise im pflanzlichen und thierischen Organismus erfolgen. Von Seiten der Chemiker ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass in dieser Beziehung diejenigen synthetischen Prozesse Beachtung verdienen, welche von Aldehyden ihren Ausgang nehmen. Unter diesen sind wiederum die Umwandlungen besonders bemerkenswerth, welche bei der Wechselwirkung zwischen Aldehyden für sich oder Aldehyden und Ketonen eintreten und zu Additions- und Condensationsproducten von Aldehyden und Ketonen führen. In den Mechanismus der dabei verlaufenden Reactionen hat man Einblick bekommen, seitdem Aug. Kekulé die früher als Acraldehyd bezeichnete, bezw. als Aldehydäther<sup>1)</sup>,  $(C_2H_3)_2O$ , angesprochene Verbindung, welche unter der Einwirkung von Salzsäure, Zinkchlorid, sowie beim Erhitzen mit Lösungen von Kaliumformiat, Natriumacetat u. s. f. aus dem Acetaldehyd nach der Gleichung  $2C_2H_4O = H_2O + C_4H_6O$  entsteht, als Crotonaldehyd,  $CH_3-CH=CH-COH$ , erkannt<sup>2)</sup> und Ad. Wurtz dargethan hat<sup>3)</sup>, dass unter dem Einfluss verdünnter Salzsäure 2 Moleküle Acetaldehyd zunächst zu Aldol, d. h.  $\beta$ -Oxybuttersäurealdehyd<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Ad. Lieben, Ann. Chem. Pharm., Supplementband I, 120.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXII, 92.

<sup>3)</sup> Compt. rend. LXXIV, 1361; LXXVI, 1165. — Bull. soc. chim. XVII, 436; XX, 4.

<sup>4)</sup> Siehe auch H. Kolbe, Journ. pr. Chem. N. F. V, 465, und VII, 327, welcher alsbald richtig gefolgert hat, dass Aldol der Aldehyd einer Oxybuttersäure ist.