

**543. J. M. Lovén: Synthese der Aconitsäure aus Acetylen-  
dicarbonsäure.**

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es sei mir im Folgenden gestattet über eine bereits vor langer Zeit zufällig gemachte Beobachtung zu berichten, worüber ich bis jetzt nichts mitgetheilt habe, da mir das Resultat bislang nicht unzweifelhaft schien und meine Aufmerksamkeit durch andere Arbeiten von dem Gegenstand abgelenkt wurde.

Es wurde in der Absicht, die von Bandrowsky entdeckte Acetylendicarbonsäure darzustellen, eine weingeistige Lösung von Dibrombernsteinsäure zu der ebenfalls weingeistigen Lösung von Kaliumhydrat gesetzt und in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Das Alkali war hierbei etwas überschüssig angewandt worden, und die Erhitzung den ganzen Tag hindurch fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die weingeistige Lösung, welche fast nur überschüssiges Alkali enthielt, von der gelben, schmierigen Salzmasse abgegossen, letztere in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde eine in undeutlichen, zu Warzen vereinigten Blättchen krystallisierende, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Säure erhalten. Die letzten Aetherauszüge enthielten hauptsächlich eine in Nadeln krystallisierende, in Aether schwerlösliche Säure, die durch ihre Reactionen, sowie durch die Analyse ihres Calciumsalzes als Oxalsäure erkannt wurde. Die Analyse des bei 210° getrockneten Calciumsalzes ergab nämlich:

	Berechnet für $\text{CaC}_2\text{O}_4$	Gefunden
Ca	31.25	31.18 pCt.

Um die Oxalsäure zu entfernen, wurde die in Aether leicht lösliche Säure in ihr lösliches Calciumsalz übergeführt, dies mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Säure dann wieder mit Aether ausgezogen.

Bei den späteren Darstellungen wurde die Oxalsäure gewöhnlich gleich aus der wässerigen Lösung der Kaliumsalze mit Chlorcalcium gefällt.

Die unmittelbar erhaltene Säure ist meist etwas gelblich, wird aber durch Ausfällung als Bleisalz und dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff farblos erhalten.

Analysen von Säure verschiedener Darstellungen ergaben:

	I.	II.	III.
C	41.27	41.26	41.35 pCt.
H	3.71	3.98	3.52 »

was mit der Formel  $\text{n. CHO}$  stimmt, die verlangt:

C	41.38 pCt.
H	3.45 »

Die empirische Zusammensetzung ist also diejenige der Maleinsäure, der Fumarsäure und der Aconitsäure. Eine directe Vergleichung liess in der That eine sehr auffallende Aehnlichkeit mit der Letztgenannten nicht verkennen.

Trotzdem war ich wegen der wenig ausgeprägten physikalischen Eigenschaften der Aconitsäure und ihrer Salze lange im Zweifel, ob man berechtigt wäre, die Identität der neuen Säure mit dieser zu behaupten.

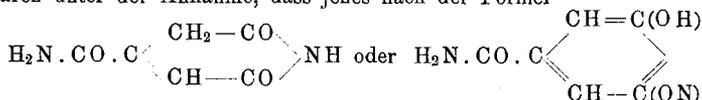
Hier sei bemerkt, dass das Zinksalz der aus Dibrombernsteinsäure erhaltenen Säure wie dasjenige der Aconitsäure sich aus wässriger Lösung beim Erwärmen harzig ausscheidet, um beim Erkalten wieder gelöst zu werden.

Es wurde zunächst die Säure trockner Destillation unterworfen. Dabei wurden erhalten ein wässriges Destillat, woraus eine in kaltem Wasser mässig lösliche Säure krystallisirte, und ein öliges, das sich mit wenig Wasser allmählich zu einer blätterigen, sehr leicht löslichen Krystallmasse vereinigte. Letztere gab beim Erwärmen mit Salpetersäure eine krystallinische, wenig lösliche Säure.

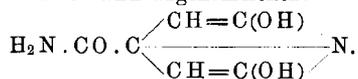
An der Identität der so erhaltenen Körper mit Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure konnte ich, nachdem sie mit den aus Citronensäure dargestellten Säuren verglichen worden waren, nicht zweifeln, trotzdem die Mengen, die ich in meinen Händen hatte, nicht zu Analysen genühten.

Den meiner Ansicht nach entscheidenden Beweis für die Identität gab die Einwirkung des Ammoniaks auf den Aethyläther der Säure. Es wurde nämlich dadurch Citrazinamid erhalten, das sich mit dem ebenso aus dem Aether der (von Citronensäure stammenden) Aconitsäure dargestellten<sup>1)</sup> als in jeder Beziehung identisch erwies.

<sup>1)</sup> S. Ruhemann, diese Berichte XX, 3367. Es sei hier bemerkt, dass ich gerade in der Hoffnung, ein Erkennungsmittel für die Aconitsäure zu gewinnen, schon vor der Erscheinung dieser Abhandlung von Ruhemann die Einwirkung des Ammoniaks auf Aconitäther versucht und dabei die Bildung von Citrazinamid beobachtet habe. Ruhemann's thatsächliche Angaben über diese Reaction kann ich völlig bestätigen. Die Entstehung des Citrazinamids aus Aconitäther scheint mir indessen weit ungezwungener, seine Bildung aus Acetylcitronensäureäther (diese Berichte XX, 799) wenigstens ebenso leicht zu erklären unter der Annahme, dass jenes nach der Formel



(also mit einem Amidimid der Aconitsäure identisch oder tautomer) constituirt sei, als nach der von Ruhemann angenommenen:



Nachdem die Entstehung der Aconitsäure aus Dibrombernsteinsäure als bewiesen angesehen werden konnte, blieb noch die Erklärung dieser Thatsache übrig.

Zunächst war zu untersuchen, ob die Aconitsäure und Oxalsäure Zersetzungsproducte intermediär entstandener Acetylendicarbonsäure waren, oder ob die Dibrombernsteinsäure unmittelbar eine tiefer gehende Zersetzung erlitt. Sowohl nach der ursprünglichen Vorschrift von Bandrowsky <sup>1)</sup> als auch nach der v. Baeyer <sup>2)</sup> modificirten Methode habe ich zu wiederholten Malen Acetylendicarbonsäure mit ihren von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften dargestellt <sup>3)</sup>. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung dieser Säure mit überschüssigem alkoholischem Kali und längeres Erhitzen am Rückflusskühler wurde eine schmierige Salzmasse erhalten, woraus in oben angegebener Weise Aconitsäure neben Oxalsäure isolirt werden konnte.

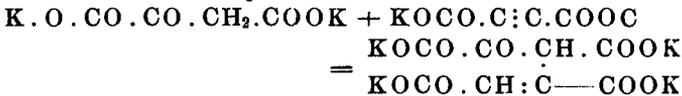
Es scheint somit zweifellos, dass weingeistiges Alkali jedenfalls zunächst normal auf die Dibrombernsteinsäure unter Erzeugung von Acetylendicarbonsäure einwirkt, und dass die Aconitsäure und Oxalsäure Zersetzungsproducte der Letzteren sind.

Irgend welche Zwischenproducte zwischen der Acetylendicarbonsäure und den genannten Zersetzungsproducten konnten bis jetzt nicht isolirt werden.

Ueber den Verlauf der Reaction kann ich daher zur Zeit nur eine Vermuthung aussprechen. Auf folgende Weise könnte man sich indessen darüber eine Vorstellung bilden, die mit schon bekannten Thatsachen im Einklang steht.

Aus dem acetylendicarbonsauren Kalium könnte durch Wasseraufnahme das Kaliumsalz der Oxalaessigsäure entstehen:

$K.O.CO.C:C.CO.O.K + H_2O = KOCO.CO.CH_2COOK$ ;  
letzteres gäbe dann mit noch unverändertem acetylendicarbonsaurem Kalium ein Condensationsproduct:



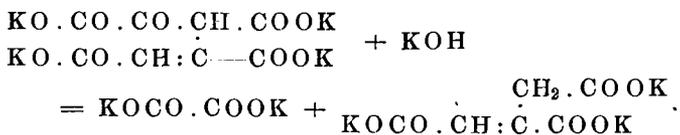
das Kaliumsalz einer Oxalaconitsäure, woraus durch das überschüssige

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 838.

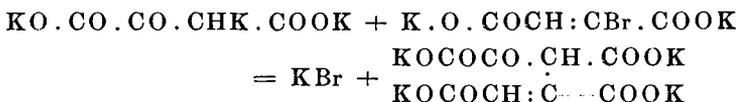
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 677.

<sup>3)</sup> Eine Angabe von Bandrowsky kann ich jedoch nicht bestätigen. Derselbe behauptet, acetylendicarbonsaures Silber werde beim Erwärmen mit starker Salpetersäure in Cyansilber verwandelt. Indem ich diesen Versuch wiederholte, bekam ich allerdings einen in Salpetersäure unlöslichen, käsigen Niederschlag, der aber nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen heftig explodirte. Ein ebenfalls höchst explosiver, möglicherweise damit identischer Körper entsteht beim Einleiten des Acetylgases in Silbernitratlösung.

Kaliumhydrat unter Abspaltung von Kaliumoxalat aconitsaures Kalium entstehen würde:



Möglicherweise könnte bei der Anwendung von Dibrombernsteinsäure das Kaliumsalz zunächst entstandener Monobrommaleinsäure auf kaliumoxalalessigsäures Kalium unter Bildung von oxalaconitsaurem Kalium einwirken:



was ganz den bekannten Acetessigäthersynthesen u. s. w. entsprechen würde. Bekanntlich können indessen auch aus den halogensubstituirten Säuren durch Abspaltung von Halogenwasserstoff entstandene ungesättigte Säuren derartige Synthesen bewirken<sup>1)</sup>.

Die Ausbeute an Aconitsäure ist keineswegs unbedeutend zu nennen. Trotzdem die Isolirung der Säure begreiflich nicht quantitativ geschehen konnte, habe ich 30 pCt. oder mehr von der angewandten (resp. berechneten) Acetylendicarbonsäure an Aconitsäure gewonnen.

Der experimentelle Theil obiger Arbeit ist grösstentheils im Universitätslaboratorium zu Lund ausgeführt worden.

Gothenburg, im November 1889.

#### 544. Georg Wagner: Bemerkung zu der Abhandlung »Ueber die Tetrabromide des Diallyls«.

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem mir vor Kurzem zugekommenen Hefte dieser Berichte befindet sich eine Abhandlung<sup>2)</sup> von Ciamician und Anderlini, in welcher die beiden aus Diallyl entstehenden Tetrabromide (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>) für geometrisch isomere Verbindungen angesprochen werden. Dieser Umstand veranlasst mich zu der Vermuthung, dass den genannten

<sup>1)</sup> A. Michael, diese Berichte XX, Ref. 258 und 504. Vergl. auch L. Claisen, diese Berichte XX, Ref. 318.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2497.