

nehmen, so ist bei ihnen eine eigentliche Circularpolarisation überhaupt nicht gut möglich. Denkbar würde dieselbe auf Grund unserer Hypothese nur dann sein, wenn die Rotationsaxen der Moleküle mit den Richtungen der optischen Axen zusammenfielen, eine solche Annahme ist aber aus anderen leicht ersichtlichen Gründen höchst unwahrscheinlich.

Zeigen die Rotationsaxen der Moleküle dagegen eine andere Lage, so könnte sich in Hinsicht auf die allgemeine Doppelbrechung, in der betreffenden Richtung im günstigsten Falle nur eine elliptische Polarisation bemerkbar machen, und dass eine solche Erscheinung mit der Zeit noch aufgefunden wird, halte ich sehr wohl für möglich. Dieselbe dürfte indess nur bei sehr schwacher Doppelbrechung und starker ursprünglicher Circularpolarisation zu beobachten sein, denn bei dem schwach doppelt brechenden Quarz ist diese Erscheinung bereits bei einer Neigung von 20° gegen die Axe völlig verschwunden.

Schliesslich möchte ich mir noch die nach gewisser Richtung hin vielleicht nicht ganz überflüssige Bemerkung erlauben, dass, wenn man in der hier beliebten Weise auf räumliche Molekularvorstellungen eingeht, hierzu wohl nur die begrenzte Natur unseres Erkenntnisvermögens ein Recht verleiht. Ein Spiel mit Worten hat sich stets als schädlich, ein Spiel mit Anschauungen dagegen, wenn auch nicht immer als fruchtbar, so doch kaum je als gefährlich erwiesen.

16. L. Claisen: Ueber eine Synthese der Chelidonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

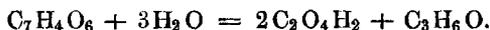
(Eingegangen am 10. Januar.)

Im Folgenden berichte ich über eine neue Synthese der Chelidonsäure, welche, wie mir scheint, die Frage nach der Constitution dieser Säure definitiv und zwar im Sinne der von Lieben und Haitinger aufgestellten Formel entscheidet. Da hierdurch die Geschichte der Chelidonsäure zu einem gewissen Abschluss gelangt, mag es gestattet sein, vorerst das Wichtigste, was über die chemische Natur dieser Pflanzensäure und ihre vielfältigen Beziehungen zu anderen Gruppen bekannt ist, kurz und übersichtlich zusammenzustellen.

Die Chelidonsäure, 1839 von Probst¹⁾ im Schöllkraut entdeckt, ist später (von 1846 ab) von Lerch und im letzten Jahrzehnt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 29, 116. Die übrige Literatur findet sich an folgenden Stellen: Lerch, Ann. Chem. Pharm. 57, 273; Hutstein, Chem. Central-

(1883—1886) von Lieben und Haitinger eingehender untersucht worden; kleinere Beiträge zu ihrer Kenntniss wurden von Lietzenmayer, Wilde und Sandow geliefert. Zunächst wurde man auf das eigenthümliche Verhalten der Säure den Basen gegenüber aufmerksam; man fand, dass sie ausser farblosen neutralen Salzen, $C_7H_2O_6Me_2$, auch gelbe basische Salze, $C_7H_2O_7Me_4$, bildet, welche sich von einer wasserreicheren, vieratomig-zweibasischen Säure, der Xanthochelidonsäure, $C_7H_6O_7$, ableiten; letztere Säure ist in freiem Zustande wenig beständig und geht, wenn man sie aus ihren Salzen abzuschneiden versucht, durch spontane Wasserabspaltung wieder in Chelidonsäure über. Wichtig für die Erkenntniss der Constitution wurde die Beobachtung Lerch's, dass die Säure durch Erhitzen mit Alkalien in Aceton und Oxalsäure gespalten wird; Lieben und Haitinger studirten diese Zersetzung näher und stellten durch quantitative Versuche fest, dass dabei ein glatter Zerfall in 2 Moleküle Oxalsäure und 1 Molekül Aceton stattfindet:



Zu interessanten Ergebnissen führte ferner das Studium des Verhaltens der Säure beim Erhitzen; es gelang, successive ein und zwei Moleküle Kohlensäure abzuspalten und so einerseits die einbasische Komansäure, $C_6H_4O_4$, und andererseits das neutrale Pyron (Pyrokoman), $C_5H_4O_2$, darzustellen, dieselben Körper, welche Ost¹⁾ durch Abbau aus der Mekonsäure erhalten hatte.

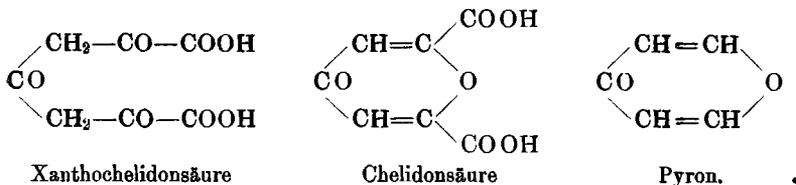
Auch mit der Pyridinreihe konnte die Chelidonsäure durch einen wichtigen und seitdem typisch gewordenen Uebergang in Zusammenhang gebracht werden. Lietzenmayer hatte durch Behandlung der Säure mit Ammoniak eine zweibasische stickstoffhaltige Säure $C_7H_7O_6N$ ($= C_7H_5O_5N + H_2O$) erhalten, und von dieser, der Ammonchelidonsäure, wiesen Lieben und Haitinger später nach, dass sie sich beim Erhitzen wie die Chelidonsäure selbst verhält: sie verliert zwei Moleküle Kohlensäure und verwandelt sich in einen Körper C_5H_5ON , welcher über Zinkstaub destillirt Pyridin liefert und daher als ein Oxypyridin (Pyridon) betrachtet werden muss. Fast gleichzeitig zeigte Ost, dass die aus der Mekonsäure erhaltliche

blatt 1851, 400; Wilde, Ann. Chem. Pharm. 127, 164; Sandow, Inaug.-Diss. Jena 1872; Lietzenmayer, Inaug.-Diss. Erlangen 1878; Lieben und Haitinger, diese Berichte XVI, 1259; Monatshefte f. Chem. IV, 273 und 339, V, 339, VI, 279; Lerch, ibidem V, 367; V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061; Claisen und Stylos, ibidem XX, 2191. Ueber Acetondiessigsäure, Propiondicarbonsäure und deren Identität mit Hydrochelidonsäure vgl. Volhard, Ann. Chem. Pharm. 253, 233 und Marckwald, diese Berichte XX, 2811 und XXI, 1398.

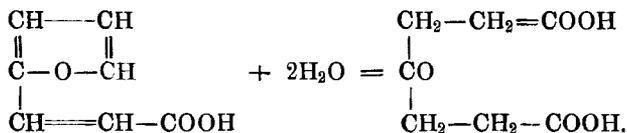
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 29, 62.

Komansäure, wenn man sie mit Ammoniak behandelt, in eine Oxypicolinsäure übergeht, welche beim Erhitzen in Kohlensäure und dasselbe Pyridon zerfällt.

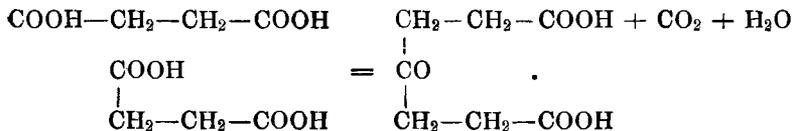
Diese Verhältnisse erklären sich in einfacher und übersichtlicher Weise aus den folgenden Formeln, welche Lieben und Haitinger für die Chelidonsäure und deren Muttersubstanz, das Pyron, aufstellten:



Diese Formeln haben seitdem noch eine weitere Stütze erhalten durch die Beziehungen, welche man zwischen der Chelidonsäure und einem Furfuranderivat, der Furfuracrylsäure, auffand. Letztere Säure kann, nach einer Beobachtung von Marckwald, durch Wasseranlagerung und damit verbundene Aufspaltung des Furfurankerns in eine zweibasische Ketonsäure, die Propionondicarbonsäure, verwandelt werden:

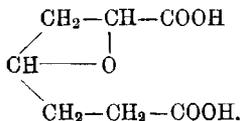


Diese Säure ist nun, wie Volhard kürzlich gezeigt hat, identisch sowohl mit der von Lieben und Haitinger dargestellten Hydrochelidonsäure¹⁾ wie auch mit der aus der Bernsteinsäure beim Erhitzen sich bildenden Aceton-diessigsäure. Da nun die Bildung der letzteren nicht wohl anders als durch das folgende Schema:



dargestellt werden kann, so wird man durch diese Volhard'sche

¹⁾ Lieben und Haitinger gaben der Hydrochelidonsäure die weniger wahrscheinliche Formel

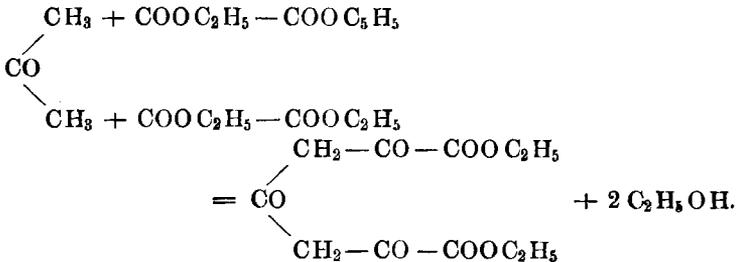


Arbeit wenigstens die Constitution der Hydrochelidonsäure als sicher erwiesen betrachten müssen.

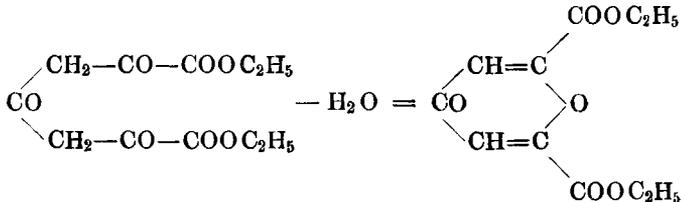
Andere Formeln, auf welche ich wegen ihrer geringeren Wahrscheinlichkeit nicht weiter eingehe, sind von Lerch für die Chelidonsäure und deren Abkömmlinge aufgestellt worden. Auch Victor Meyer glaubt wegen der von ihm nachgewiesenen Indifferenz der Chelidonsäure gegen Hydroxylamin sich gegen die Auffassung dieser Säure als einer Ketonensäure aussprechen zu sollen.

Diesem Einwand dürfte es wohl zuzuschreiben sein, dass die meisten Lehrbücher, z. B. die von Richter und Beilstein, die Lieben-Haitinger'sche Formel, trotzdem sie die Spaltungen der Säure und deren Beziehungen zu den verschiedenen Gruppen in einleuchtender Weise erklärt, mit einem Fragezeichen begleiten. Nach der folgenden Synthese kann man diese Bedenken fallen lassen, da durch dieselbe gerade der strittigste Punkt, das Vorhandensein einer Keton-carbonylgruppe in der Chelidonsäure mit Sicherheit festgestellt wird.

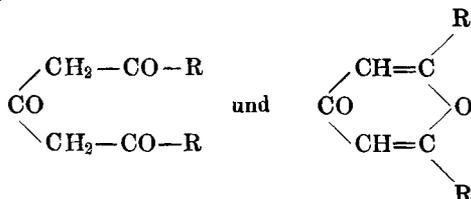
Diese Synthese kann bewirkt werden, indem man auf Aceton überschüssigen Oxaläther bei Gegenwart von Natriumäthylat einwirken lässt. Dabei wird zunächst (vergl. die früheren Mittheilungen) das Natriumsalz des Acetonoxaläthers, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, gebildet, welches sich bei fortgesetzter Behandlung mit Natriumäthylat und Oxaläther in das Dinatriumsalz des Acetondioxaläthers verwandelt:



Letztere Verbindung ist, wie leicht ersichtlich, nichts anderes als der Aether der Xanthöchelidonsäure; sie ist zwar beständiger als die für sich kaum isolirbare freie Säure, kann aber doch durch wasserentziehende Mittel leicht in den wasserärmeren Chelidonsäureäther oder auch direct in Chelidonsäure übergeführt werden:

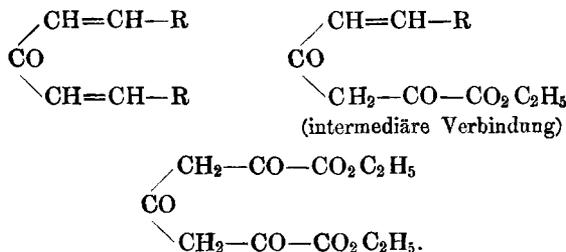


Bemerkenswerth ist, dass bei der Behandlung des Acetonoxaläthers mit Oxaläther der Oxalätherrest in die Methylgruppe und nicht in die doch sonst ihren Wasserstoff so leicht austauschende Gruppierung — CO—CH₂—CO — eintritt¹⁾ (über das andersartige Verhalten des Acetonoxaläthers gegen Aldehyde vergleiche weiter unten). Sehr wahrscheinlich werden sich auch andere Säureäther, wenn man sie im Ueberschuss auf Aceton einwirken lässt, mit diesem zu Pyron- und Xanthopyronderivaten

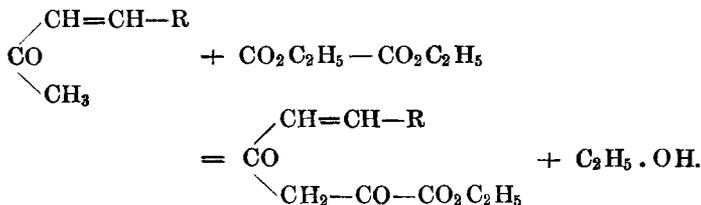


verbinden, und aus letzteren wird man durch Behandlung mit Ammoniak zahlreiche neue Pyridinabkömmlinge darstellen können.

Acetonoxaläther und Acetondioxaläther entsprechen den Mono- und Dialdehydderivaten des Acetons, z. B. dem Mono- und Dibenzalacetone. Mit Leichtigkeit können nun auch Verbindungen dargestellt werden, welche zugleich einen Aldehyd- und Oxalätherrest enthalten:



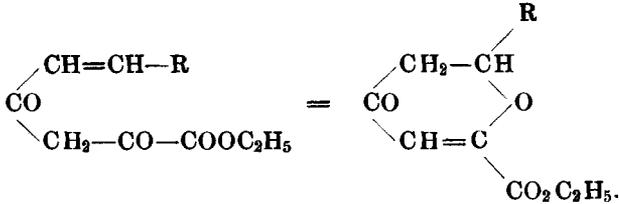
Solche der mittleren Formel entsprechende Acetonderivate hat Hr. Kerstiens erhalten, indem er auf Aceton erst einen Aldehyd und dann Oxaläther einwirken liess:



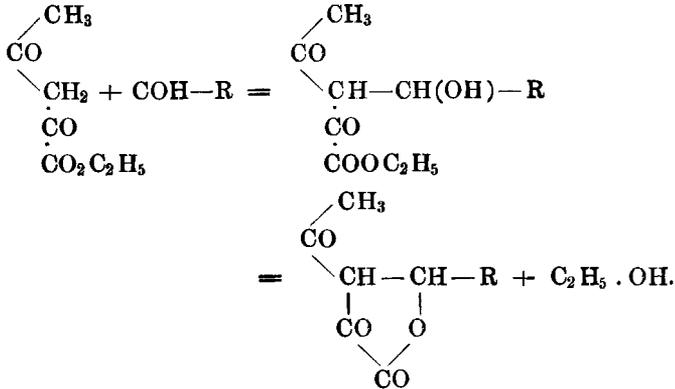
Auch diese Körper sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in Pyronderivate übergehen; durch blosses Erhitzen

¹⁾ Vergl. die Bemerkung diese Berichte XXI, 1141.

können sie in ringförmig geschlossene isomere Aether verwandelt werden, welche Abkömmlinge eines Dihydropyrone darstellen:

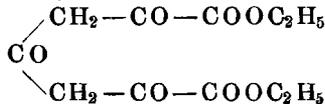


Verfährt man dagegen umgekehrt, lässt man auf Aceton erst Oxaläther und dann einen Aldehyd einwirken, so treten beide Reste, der des Aldehyds und des Oxaläthers, in dieselbe Methylgruppe ein; es entstehen lactonartige Verbindungen, deren Bildung sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Ueber diese letzteren Gruppen von Verbindungen werde ich in einer späteren Abhandlung berichten und beschränke mich im Folgenden auf den Acetondioxaläther und dessen Umwandlungsproducte.

Acetondioxaläther (Xanthochelidonsäurediäthyläther),



Zur Darstellung dieses Aethers wurden je 5 g Natriumacetoxaläther (1 Mol.) in überschüssigem Oxaläther (8 g) durch Erhitzen über freier Flamme so gut als möglich gelöst und noch heiss mit einer Lösung von 2 g Natriumäthylat (1 Mol.) in 10 ccm Alkohol versetzt. Die Mischung färbte sich unter Aufkochen dunkelbraun und erstarrte dann meist zu einer intensiv gelbgefärbten Masse, welche da, wo sie in dünneren Schichten an der Wandung des Gefässes vertheilt

war, eine lebhaft grüne Fluorescenz zeigte; bei einigen Portionen musste, um sie zum Erstarren zu bringen, nach dem Zusammenmischen noch kurze Zeit über freier Flamme erwärmt werden. Nach dem Erkalten wurde Salzsäure und eine zur Auflösung des Chlornatriums hinreichende Menge Wasser zugefügt, worauf man den als bröckliche gelbbraunliche Masse abgetrennten Aether absaugte und an der Luft trocknen liess. 350 g Natriumacetonoxaläther lieferten 320 g rohen Acetondioxaläther, von welchem ein Theil für die Analyse durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt wurde.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_7$		Gefunden	
C	51.16	51.07	50.95 pCt.
H	5.43	5.53	5.51 »

Der Acetondioxaläther krystallisirt in feinen, bei 103—104° schmelzenden Prismen, welche in reinem Zustande farblos zu sein scheinen, gewöhnlich aber durch kleine Beimengungen anderer Körper schwach gelb oder bräunlich gefärbt sind. In heissem Alkohol, Methylalkohol und Benzol ist die Substanz ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus concentrirteren Lösungen beim Erkalten zum Theil wieder aus. Bei längerem Kochen scheint indess eine partielle Umwandlung in Chelidonsäureäther stattzufinden; wenigstens wurde beim Umkrystallisiren einer grösseren Menge des Aethers aus siedendem Alkohol eine beträchtliche Quantität von syrupdicker Mutterlauge erhalten, welche nur langsam und unvollständig erstarrte und wohl grösstentheils aus dem niedriger schmelzenden und daher schwieriger krystallisirenden Anhydroäther bestand. Für die Darstellung der Chelidonsäure dürfte es daher rathsam sein, auf das Umkrystallisiren des rohen Aethers überhaupt zu verzichten und denselben durch Erhitzen mit Salzsäure direct in die genannte Säure überzuführen. — In verdünnten Alkalien löst sich der Aether mit intensiv gelber Farbe; auch von siedendem Wasser wird er und zwar gleichfalls mit gelber Farbe gelöst. Die alkoholische Lösung des Aethers wird durch Eisenchlorid intensiv braun, durch Eisenvitriol tiefdunkelgrün gefärbt; durch Kupferacetat wird ein grünlich gelbes Kupfersalz, durch Bleiacetat ein goldgelbes Bleisalz als voluminöser Niederschlag gefällt.

Ueberführung des Acetondioxaläthers in Chelidonsäure.

Durch Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren, am besten mit rauchender Salzsäure, wird der Acetondioxaläther unter gleichzeitiger Abspaltung der beiden Aethylgruppen glatt in Chelidonsäure verwandelt. Erhitzt man im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100°, so besteht der Röhreninhalt nach dem Erkalten aus 2 Schichten, einer unteren bräunlich gefärbten Chelidonsäurelösung und einer aufschwimmenden farblosen und leichtbeweglichen Schicht, welche beim Oeffnen

des Rohres verschwindet, während das entweichende Gas beim Anzünden mit grünesäumter Flamme brennt. Bequemer kann die Säure durch mehrmaliges Eindampfen des Acetondioxaläthers mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade gewonnen werden; der Aether löst sich zunächst auf und nach kurzer Zeit beginnt sich die Chelidonsäure als krystallinisches Pulver abzuschneiden. Die Säure ist in diesem Falle nur wenig gefärbt und einmaliges Umkrystallisiren des eingetrockneten Rückstandes aus siedendem Wasser unter Zufügen von etwas Thierkohle genügt, dieselbe in feinen farblosen Nadelchen zu erhalten. Die lufttrockene Substanz ergab bei der Analyse folgende mit der Zusammensetzung der wasserhaltigen Chelidonsäure ($C_7H_6O_7 = C_7H_4O_6 + H_2O$) übereinstimmende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_6O_7$	Gefunden
C	41.58	41.55 pCt.
H	2.97	3.15 »

Der Wasserverlust der lufttrockenen Säure beim Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz auf 100^0 betrug:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.91	8.54 pCt.

Die getrocknete Säure zeigte die Zusammensetzung der wasserfreien Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$:

	Ber. für $C_7H_4O_6$	Gefunden
C	45.65	45.62 pCt.
H	2.17	2.31 »

Auch in den Eigenschaften stimmte die Säure mit der Chelidonsäure überein. Sie zeigte die für jene Säure charakteristische Unlöslichkeit in Aether und Schwerlöslichkeit selbst in siedendem Alkohol. In Alkalicarbonaten löste sie sich ohne Färbung, auf Zusatz von kausischem Alkali trat starke Gelbfärbung ein. Bleiacetat fällte aus der wässerigen Lösung der freien Säure einen gelben Niederschlag; Eisenchlorid brachte in der Kälte keine Färbung hervor, beim Kochen fand starke Braunfärbung statt; in gleicher Weise bewirkte Kupferacetat erst beim Erhitzen die Abscheidung eines grünlichen Kupfersalzes. Nur im Schmelzpunkt zeigte sich ein Unterschied, indem die synthetische Säure unter Schwärzung und Gasentwicklung bei 262^0 schmolz, während die natürliche Säure aus dem Schöllkraut bei 220^0 schmelzen soll. Diese Abweichung kann indessen nicht ins Gewicht fallen, da die Aether der beiden Säuren sich in krystallographischer Hinsicht als völlig identisch erwiesen.

Umwandlung des Acetondioxaläthers in Chelidonsäureäther.

Der Chelidonsäurediäthyläther ist bereits von Lieben und Haitinger durch Aetherificiren der Chelidonsäure mit Alkohol und Salzsäure dargestellt worden. Bequemer kann er direct aus dem synthe-

tischen Xanthochelidonsäureäther erhalten werden, indem man in dessen heisse alkoholische Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Erkalten giesst man in Eiswasser, nimmt mit Aether auf, wäscht den ätherischen Auszug mit Sodalösung und lässt ihn verdunsten. Durch Umkrystallisiren des festen Rückstandes aus Alkohol wurden glänzende derbe Prismen erhalten, welche in Uebereinstimmung mit Lieben's und Haitinger's Angabe bei 63° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6$	Gefunden
C 55.00	54.86 pCt.
H 5.00	5.16 »

Die Identität dieses Aethers mit dem Aethylchelidonat ergibt sich aus der folgenden krystallographischen Beschreibung, welche ich der Freundlichkeit meines Collegen Hrn. Prof. Arzruni verdanke.

»Nach der Axe *c* langgestreckt, zeigen die Krystalle eine mangelhafte Ausbildung der Endflächen. Es konnten indess an ihnen alle von V. von Zepharovich¹⁾ angegebenen Gestalten bis auf $\rho \{201\}$ festgestellt werden, nämlich

$$a \{100\}, b \{010\}, c \{001\}, p \{110\}, o \{111\} \text{ und } r' \{\bar{1}01\}$$

Auch die Messungen, an drei Krystallen ausgeführt, ergaben befriedigende Uebereinstimmung mit den jedenfalls genaueren Zahlen von Zepharovich.

Berechnet von Zepharovich		
a : c (100) : (001)	70° 15'	70° 15' 27"
a : b (100) : (010)	85° 31'	85° 31' 24"
r' : a' ($\bar{1}01$) : ($\bar{1}00$)	91° 10'	91° 17' 11"
p : a (110) : (100)	53° 14'	53° 13' 8"
p : b (110) : (010)	32° 23'	32° 18' 16"
o : a (111) : (100)	57° 47'	57° 47' 10"
o : b (111) : (010)	61° 19'	61° 7' 25"

Es wurde auch die Spaltbarkeit nach $b \{010\}$ bestätigt, ebenso wurden schiefe Auslöschungen auf $\{100\}$ und $\{010\}$ beobachtet. Es liegt demnach die von V. von Zepharovich beschriebene Substanz vor.◄

Wie schon angedeutet, werden sich auf demselben Wege, durch Einführung zweier Säureradicalc in das Aceton, wohl auch andere

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie XI, 374.

Pyronderivate synthetisch darstellen lassen; zur Zeit bin ich mit Versuchen beschäftigt, aus Acetonoxaläther und Ameisenäther resp. aus Acetessigaldehyd und Oxaläther die Komansäure aufzubauen. Auch auf die Mekonsäure, welche eine Oxypyrondicarbonsäure darstellt, werde ich mein Augenmerk richten und versuchen, durch Synthese dieser Säure die Stellung der Seitenketten in derselben festzustellen.

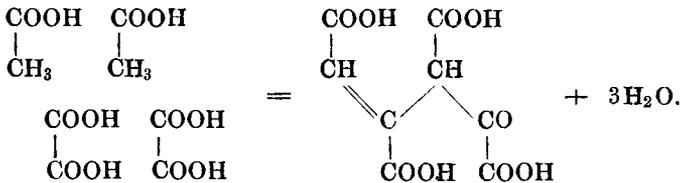
Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Zedel, spreche ich für seine eifrige und gewandte Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aus.

17. L. Claisen und E. Hori: Ueber eine Synthese der Aconitsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Die im Folgenden beschriebene Synthese der Aconitsäure läuft, wenn man von einigen unwesentlichen Complicationen, wie z. B. der Anwendung der Aether anstatt der freien Säuren, absieht, auf eine Vereinigung von Essigsäure und Oxalsäure in folgender Weise hinaus:



Zwei Moleküle Essigsäure verbinden sich also mit 2 Molekülen Oxalsäure zu einer einbasischen Säure, welche man nach ihrer Entstehung als Anhydrodiessigdioxalsäure oder nach ihrem Verhalten als Aconitoxalsäure bezeichnen kann, da sie durch Alkalien leicht in Oxalsäure und Aconitsäure zerlegt wird:

