

mals mit Salzsäure, Kalilauge und Wasser ausgewaschen und dann über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand aus Alkohol (mit Tierkohle) 2-mal umkrystallisiert; die Ausbeute an Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther beträgt ca. 80% der theoretischen. Farblose Krystalle vom Schmp.  $113-114^{\circ}$ .

0.2170 g Sbst.: 0.7074 g  $\text{CO}_2$ , 0.1237 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 88.91, H 6.38.

Der Versuch wurde 4-mal mit demselben Resultat ausgeführt.

## 2. Verschmelzen von Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther mit $\text{ZnCl}_2$ .

Ein Gemisch von 6 g dieses Äthers und 3 g frisch entwässertem  $\text{ZnCl}_2$  wurde in einem Rundkölbchen (mit Luftkühler, dessen oberes Ende durch ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen war) 30 Min. auf einem Ölbad bis auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Die abgekühlte Masse wurde mit Benzol mehrmals ausgezogen, die benzolische Lösung 2-mal mit reiner Schwefelsäure gut ausgeschüttelt; die gelb gefärbte Schwefelsäure wurde dann in Wasser ausgegossen, wobei sich rosa-gefärbte Krystalle ausschieden; diese wurden abfiltriert und in Äther aufgelöst, die erhaltene Lösung wurde mit Kalilauge gewaschen. Nach dem Abtreiben des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden 4 g reines Triphenyl-carbinol (Schmp.  $160-161^{\circ}$ ) erhalten. Die benzolische Lösung ergab ca. 0.45 g farbloser Krystalle, die nach 1-maligem Umkrystallisieren bei  $91-92^{\circ}$  schmolzen (Triphenylmethan).

## 398. R. Malachowski und M. Maslowski: Untersuchungen über Aconitsäuren, I.: Stereochemie der Aconitsäuren.

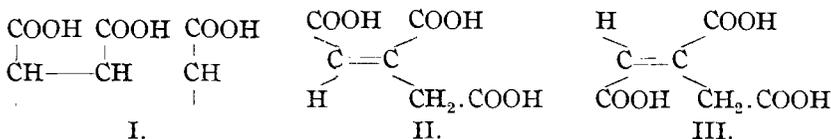
(Eingegangen am 27. Oktober 1928.)

Eine genauere Kenntnis der verwickelten Isomerie-Verhältnisse im Gebiete der Glutaconsäure und ihrer Substitutions-Produkte verdankt man in erster Reihe den Untersuchungen von Feist und von Thorpe. In theoretischer Hinsicht gehen die Ansichten der beiden Forscher allerdings auseinander. Von Feist wird die bei den alkylierten Glutaconsäuren vorkommende Isomerie als geometrische gedeutet; dagegen führt Thorpe den Begriff einer besonderen „normalen“ Form ein, die durch eine symmetrische Formel mit freien Valenzen am  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atom veranschaulicht wird<sup>1)</sup>. Insbesondere sollen die Glutaconsäure selbst, sowie die Aconitsäure (=  $\beta$ -Carboxy-glutaconsäure) im stabilen Zustand symmetrisch gebaut sein (Formel I). Die Aconitsäure vermag außerdem, wie Bland und Thorpe<sup>2)</sup> angeben, in einer „labilen“ Form aufzutreten, die sich bei der Hydratation des ebenfalls „labilen“ Anhydrids, der sog. „Hydroxy-anhydrosäure“ vom Schmp.  $135^{\circ}$  als eine bei  $173^{\circ}$  schmelzende Verbindung bilden soll. Der „labilen“ Säure teilt Thorpe die übliche Formel einer Propen- $\alpha, \beta, \gamma$ -tricarbonsäure zu.

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung findet man bei F. Feist, A. **370**, 41 [1909].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **101**, 1490 [1912].

Wir haben nun gefunden, daß insoweit es sich um Aconitsäure handelt, die Ansichten von Feist richtig sind. Die Aconitsäure tritt nämlich in zwei geometrisch isomeren Modifikationen auf, und zwar ist die gewöhnliche Aconitsäure vom Schmp. 194—195° die stabilere *trans*-Form (III); die dazu gehörige, bisher noch unbekannte *cis*-Form (II) erhielten wir bei der Hydrolyse des zuerst bekanntgewordenen Anhydrids der Aconitsäure, der sog. „Anhydrosäure“. Die *cis*-Säure schmilzt bei 125° und wird leicht in die



*trans*-Form umgewandelt, sowohl beim Schmelzen als auch in wässriger Lösung selbst bei nur mäßigem Erwärmen. Sie addiert, wie zu erwarten war, Brom viel leichter als die *trans*-Säure, ihre Salze sind von denen der anderen Säure ebenfalls verschieden.

Mit wasser-entziehenden Mitteln reagiert die *cis*-Säure ausschließlich unter Bildung der Anhydrosäure; die isomere Hydroxy-anhydrosäure, die durch ihre Farbenreaktion mit FeCl<sub>3</sub> leicht nachweisbar ist, entsteht hierbei auch nicht vorübergehend. Diese Feststellung ist wichtig, weil sie zusammen mit der Bildungsweise der *cis*-Säure eindeutig beweist, daß die Anhydrosäure das eigentliche Anhydrid der *cis*-Aconitsäure ist.

Was die Thorpesche „labile“ Säure betrifft, so ist sie, unserer Meinung nach, als selbständige Verbindung zu streichen. Wir haben die diesbezüglichen Versuche von Bland und Thorpe mehrmals nachgeprüft und fanden, daß bei der Hydrolyse der Hydroxy-anhydrosäure, wie man sie auch ausführen mag, sich stets nur etwas unreine und dementsprechend um ein Dutzend Grade tiefer schmelzende *trans*-Säure bildet. Es sei übrigens noch bemerkt, daß die vermeintliche „labile“ Säure sich in den meisten ihrer Eigenschaften, wie sie von Bland und Thorpe beschrieben werden, nur auffallend wenig von der gewöhnlichen Aconitsäure unterscheiden soll.

Man sieht zugleich, daß die Hydroxy-anhydrosäure, die sich, wie erwähnt, nur aus der *trans*-Säure darstellen läßt und auch diese Säure bei Aufnahme von Wasser zurückbildet, als ein wahres Anhydrid der *trans*-Säure angesprochen werden muß. Damit wird die von Thorpe und später von Verkade<sup>3)</sup> vertretene Ansicht geradezu in ihr Gegenteil verkehrt.

Die Aconitsäure ist also nicht symmetrisch gebaut, ihre  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atome sind ungleichwertig. Daß trotzdem bei der Substitution in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung, wie Thorpe gefunden hat, ein und dieselbe Methyl-aconitsäure entsteht, läßt sich ungezwungen durch die Annahme erklären, daß unter den gewählten Reaktions-Bedingungen sekundär eine Umlagerung der weniger stabilen Form stattgefunden hat.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials sei bemerkt, daß es durchaus nicht leicht ist, Aconitsäure vom richtigen Schmelzpunkt zu erhalten.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 40, 381 [1921].

Ein 2-mal aus Äther umkrystallisiertes Präparat schmolz bei  $182.5^{\circ}$  und änderte diesen Schmelzpunkt bei weiteren Krystallisationen nicht mehr; trotzdem war es analysenrein. Die beste Art der Reinigung ist Krystallisation aus konz. Salzsäure und zuletzt aus Wasser; die Säure schmilzt dann bei  $194-195^{\circ}$  (korr.)<sup>4)</sup> (höchste Literatur-Angabe:  $192^{\circ}$ ).

Die nach der Methode von Anschütz und Bertram<sup>5)</sup> dargestellte Aconit-anhydrosäure wird zur Reinigung 3-4-mal aus Benzol umkrystallisiert. Die sich beim Abkühlen ausscheidenden, glänzenden Nadeln enthalten, wovon in der Literatur nichts erwähnt wird,  $1/2$  Mol. Krystall-Benzol. Das addierte Lösungsmittel wird an trockner Luft unter Mattwerden der Krystalle allmählich abgegeben; in einer mit Benzol-Dämpfen gesättigten Atmosphäre ist die Verbindung dagegen haltbar.

Zur Analyse wurden die benzol-haltigen Krystalle einige Tage über Benzol aufbewahrt; die nachträgliche Entfernung des Krystall-Benzols geschah im Exsiccator über Paraffinöl.

0.2100 g Sbst. (krystallbenzol-haltig) verbrauchten 32.20 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_6H_4O_5 + 1/2 C_6H_6$  (dreibas.). Ber. Äquiv.-Gew. 65.0. Gef. Äquiv.-Gew. 65.2.

0.1966 g Sbst. (benzol-frei) verbrauchten 37.62 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_6H_4O_5$  (dreibas.). Ber. Äquiv.-Gew. 52.0. Gef. Äquiv.-Gew. 52.3.

Die benzol-freie Verbindung ist nicht mehr hygroskopisch; sie schmilzt bei  $78-78.5^{\circ}$  (korr.) (Literatur-Angabe:  $76^{\circ}$ ).

Zur Bereitung der Hydroxy-anhydrosäure vom Schmp.  $135^{\circ}$  benutzten wir die Vorschrift von Bland und Thorpe (l. c.). Anstatt der Reinigung durch Krystallisation aus Aceton + Chloroform empfiehlt sich jedoch 1-2-stdg. Nachbehandlung mit Essigsäure-anhydrid bei  $40^{\circ}$ , wodurch der richtige Schmelzpunkt erreicht wird.

#### Versuche zur Darstellung der „labilen“ Aconitsäure.

In der Vorschrift von Bland und Thorpe fehlt eine genaue Angabe, ob KOH oder NaOH zur Hydratation der Hydroxy-anhydrosäure angewandt wurde. Wir haben beide Mittel ausprobiert; aber, trotz genauen Einhaltens der angegebenen Arbeitsweise, gelang es jedesmal nur einen Körper zu isolieren, der bei  $182-183^{\circ}$  schmolz und sich als identisch mit der gewöhnlichen Aconitsäure erwies. Ausbeute 20% d. Th. Daraufhin versuchten wir, die Hydroxy-anhydrosäure ohne Alkali zu hydrolysieren, indem wir 5 g in 100 ccm Wasser unter Umschütteln lösten und die grüngelbe Lösung bis zum Ausbleiben der Farbenreaktion mit  $FeCl_3$  stehen ließen. Die rötlich gefärbte Lösung wurde dann im Vakuum-Exsiccator eingedunstet, wobei zunächst 2.8 g Aconitsäure vom Schmp.  $184.5-186^{\circ}$  auskrystallisierten. Die Mutterlaugen lieferten noch 2.0 g weniger reine Säure vom Schmp.  $179-181^{\circ}$ . Zusammen also 72% d. Th. Bei einem anderen Versuch wurde die Hydroxy-anhydrosäure mit konz. Salzsäure einige Minuten mäßig erwärmt; nach dem Abkühlen schied sich in guter Ausbeute gewöhnliche Aconitsäure vom Schmp.  $179^{\circ}$  ab. Eine Umlagerung war hierbei nicht zu befürchten, da die „labile“ Säure nach Angabe von Bland und Thorpe selbst von kochender Salzsäure nicht allzuschnell verändert wird. Auf Grund dieser Versuche halten wir die Existenz der „labilen“ Säure für unbewiesen.

<sup>4)</sup> Temperatur-Erhöhung  $4-5^{\circ}$  pro Minute.

<sup>5)</sup> B. **37**, 3967 [1904].

*cis*-Aconitsäure (III).

Man löst 20 g benzol-freie Anhydrosäure in 40 ccm kaltem Wasser. Die zuerst gelbliche, sich aber bald entfärbende Lösung wird im Vakuum-Exsiccator eingedunstet, wobei zuletzt ein weißer, harter Kuchen zurückbleibt. Ausbeute quantitativ. Zwecks Reinigung wird wieder in Wasser gelöst und ohne Temperatur-Erhöhung im Vakuum eingeeengt. Die *cis*-Aconitsäure scheidet sich hierbei in kleinen Nadelchen aus, die bei 125° schmelzen.

0.3103 g Sbst.: 0.4697 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 0.2711 g Sbst. verbrauchten 46.98 ccm n<sub>10</sub>-NaOH.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> (dreibas.). Ber. C 41.38, H 3.45, Äquiv.-Gew. 58.0.

Gef. „ 41.28, „ 3.56, „ 57.7.

Die *cis*-Säure ist im Vergleich mit der *trans*-Form in Wasser leichter, in Äther schwerer löslich. Wird sie im Capillarrohr über den Schmelzpunkt erhitzt, so steigen zunächst einige Gasbläschen auf, dann erstarrt der Inhalt bei etwa 135° und schmilzt schließlich wieder bei 165—170° unter starker Gasentwicklung.

Um den Prozeß genauer zu untersuchen, wurden 2 g der *cis*-Säure in einem kurzen Probierrohr 1 Stde. auf 125° erhitzt. Die ursprünglich klare Flüssigkeit erstarrte bald, zugleich bildete sich auf den Wänden ein Beschlag von Wasser-Tröpfchen, die man mit Fließpapier entfernte. Das Reaktionsprodukt wurde mit kochendem Benzol extrahiert. Der Rückstand erwies sich als ziemlich reine *trans*-Säure vom Schmp. 182°; aus dem Benzol-Extrakt krystallisierte in charakteristischen Nadeln die Anhydrosäure. Es erfolgen also beim Schmelzen zugleich Umlagerung und Anhydrid-Bildung.

Besonders leicht geschieht die Umlagerung in wäßriger Lösung: Wird 5 Min. bis zum Sieden erhitzt, so ist sie bereits vollständig, und man kann alsdann die *trans*-Säure im Zustand hoher Reinheit (Schmp. 192—193°) isolieren. Bei einem Versuch wurde die *cis*-Säure in wäßriger Lösung 10 Min. auf 65° erwärmt; das Reaktionsprodukt erweichte bei 118° nur und schmolz bei 173—174° — ein Beweis, daß sich schon unter diesen Bedingungen die Umlagerung größtenteils vollzogen hatte.

Zur Aufklärung der Anhydrid-Bildung der neuen Säure haben wir 5 g derselben im feingepulverten Zustande mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach einigen Stunden trat Lösung ein; die bräunliche Flüssigkeit gab von Anfang bis zu Ende nicht die geringste Färbung mit FeCl<sub>3</sub>. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator wurde mit Benzol extrahiert. Ausbeute an Anhydrosäure (Schmp. 76°) 3.3 g (74% der Theorie).

Die Fähigkeit der beiden isomeren Säuren, Brom zu addieren, haben wir vergleichsweise studiert: Je 3.0 g der *cis*- und *trans*-Säure, feingepulvert und auf zwei Uhrgläsern in dünner Schicht ausgebreitet, wurden im geschlossenen Gefäß gleichzeitig der Einwirkung der berechneten Menge Bromdampf ausgesetzt. Nach 64 Stdn. hatte die *trans*-Säure nicht im geringsten reagiert (Schmelzpunkt und Gewicht unverändert). Hingegen wies die *cis*-Säure einen Gewichtszuwachs von 2.8 g auf (ber. 2.7 g). Nach 1-tägigem Stehen über Pottasche wurde das etwas zerfließliche Produkt abgepreßt

und aus Aceton + Chloroform umkrystallisiert; es gelang aber nicht, die Verbindung rein zu erhalten.

0.1946 g Sbst.: 0.2114 g AgBr. —  $C_6H_8O_6Br_2$ . Bei. Br 47.87. Gef. Br 46.23.

Weiß, rosettenförmig angeordnete Nadeln, Schmp. 117–120°.

Die Salze der *cis*-Aconitsäure sind von denen der *trans*-Säure leicht zu unterscheiden. Das neutrale Natriumsalz scheidet sich beim Eindunsten der wäßrigen Lösung als glasige Haut ab, die langsam zu einem weißen Pulver eintrocknet. Das Bariumsalz fällt als flockiger, nicht so gallertartiger Niederschlag wie das *trans*-Salz aus; nach dem Trocknen bei 105° enthält es noch Krystallwasser ( $[C_6H_8O_6]_2Ba_3 + 2H_2O$ . Ber. Ba 52.16. Gef. Ba 51.55). Das Kupfersalz ist wasserlöslich; wird die Lösung auf 70° erwärmt, so fällt der blaugrüne Niederschlag des *trans*-Salzes aus.

Warschau, Technische Hochschule.

### 399. R. Malachowski, M. Giedroyć und Z. Jerzmanowska: Untersuchungen über Aconitsäuren, II.: Konstitution und Bildungsart der Aconitsäure-anhydride.

(Eingegangen am 27. Oktober 1928.)

Es sind im Laufe der Zeit zwei intramolekulare Aconitsäure-anhydride bekannt geworden. Wird Aconitsäure mit technischem Acetylchlorid gekocht, so bildet sich die sog. Anhydrosäure<sup>1)</sup>, die in reinem Zustande bei 78.5° schmilzt; nimmt man aber zur Dehydratation Essigsäure-anhydrid<sup>2)</sup> oder ein vollkommen  $PCl_3$ -freies Acetylchlorid<sup>3)</sup>, so läßt sich ein enolisches Anhydrid fassen, welches bei 135° schmilzt und als Hydroxy-anhydrosäure bezeichnet wird. Die Frage nach der Konstitution und Bildungsart dieser isomeren Verbindungen ist bis jetzt unentschieden geblieben.

In der voranstehenden Abhandlung ist gezeigt worden, daß es einen bestimmten genetischen Zusammenhang gibt zwischen je einer Aconitsäure und einem der beiden Anhydride: Die Anhydrosäure hat sich auf Grund ihrer Beziehungen zu der *cis*-Aconitsäure (I<sup>3a</sup>) als das *cis*-Anhydrid erwiesen; ebenso leitet sich von der gewöhnlichen *trans*-Aconitsäure (II) die Hydroxy-anhydrosäure ab, die demgemäß fortan als *trans*-Anhydrid bezeichnet werden soll. Bedenkt man, daß sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Säure bei innerer Anhydrid-Bildung in zweifacher Weise reagieren können, so ergeben sich für das *cis*-Anhydrid die allein möglichen Formeln III und IV, während für das enolische *trans*-Anhydrid die Strukturbilder V und VI in Betracht kommen.

Die endgültige Wahl zwischen den Formeln III und IV für das *cis*-Anhydrid zu treffen, gelang, indem wir von den interessanten Beobachtungen von Pfeiffer und Böttler<sup>4)</sup> über die chinoide Natur des Maleinsäure-

<sup>1)</sup> Easterfield, Sell, Journ. chem. Soc. London **61**, 1009 [1892]; Anschütz, Bertram, B. **37**, 3967 [1904].

<sup>2)</sup> Verkade, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 381 [1921].

<sup>3)</sup> Bland, Thorpe, Journ. chem. Soc. London **101**, 1490 [1912].

<sup>3a)</sup> vergl. die Übersichts-Tafel auf S. 2527.

<sup>4)</sup> B. **51**, 819 [1918].