

sich leicht in Alkohol löst, liegt vielleicht der Methylzimmtsäurephenyläther vor.

Aus den Fumarsäure- und Zimmtsäureäthern der einwerthigen Phenole lassen sich also Kohlenwasserstoffe, die der Stilbengruppe angehören, darstellen, und zwar ergeben die Zimmtsäureäther, natürlich mit Ausnahme des Phenyläthers, Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen aromatischen Resten: »gemischte Stilbene«, die Fumarsäureäther Kohlenwasserstoffe mit gleichen aromatischen Resten: »symmetrische Stilbene«. Ferner bilden sich aus den Fumarsäureäthern der Phenole Phenoläther von der Zimmtsäuregruppe angehörigen Säuren.

Besonderes Interesse verdient die Bildung von Stilben aus Fumarsäurephenyläther, wie uns scheint, auch deshalb, weil durch diesen Uebergang in allerdings indirecter Weise die Hydrobenzoïne mit der Fumarsäure in nahe Beziehung gebracht werden. Es soll versucht werden, die Phenyläther der Acetylweinsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure in die Acetyläther der Hydrobenzoïne überzuführen.

Bonn, den 12. Juli 1885.

### 388. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Aepfelsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Wenn man von den bei dem Studium der Isomerie der Weinsäuren gewonnenen Gesichtspunkten aus die Isomerie der Aepfelsäuren betrachtet, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass sehr wahrscheinlich den vier isomeren Weinsäuren vier isomere Aepfelsäuren entsprechen. Es sind in der That zwei optisch active Aepfelsäuren bekannt: die gewöhnliche oder Linksäpfelsäure, die in der Natur vorkommt und der Linksweinsäure entspricht, sowie die Rechtsäpfelsäure, die aus der Rechtsweinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde. Die Traubensäure kann man in Links- und Rechtsweinsäure spalten, und es gelang Bremer<sup>1)</sup>, aus der Traubensäure durch Reduction mit Jodwasserstoff bereitete inactive Aepfelsäure, die Paraäpfelsäure, in Links- und Rechtsäpfelsäure zu zerlegen. Aus der inactiven Weinsäure hat man durch Reduction noch keine Aepfelsäure darzustellen versucht. Aber ausser der Bildungsweise der Paraäpfel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 351

säure sind noch eine Reihe von Reactionen bekannt geworden, nach denen inactive Aepfelsäuren entstehen. So ist inactive Aepfelsäure erhalten worden:

1. aus inactiver Asparaginsäure<sup>1)</sup>,
2. aus Monobrombernsteinsäure<sup>2)</sup>,
3. aus Fumarsäure und Wasser<sup>3)</sup>,
4. aus Bichlorpropionsäureäther mit Cyankalium<sup>4)</sup>,
5. aus Fumarsäure mit Natronlauge<sup>5)</sup>.

Es fragt sich, liefern alle diese Reactionen dieselbe inactive Aepfelsäure, und kennt man die der inactiven Weinsäure entsprechende Aepfelsäure überhaupt noch nicht, oder sind wir im Stande, nachzuweisen, dass die sechs oben aufgezählten Bildungsweisen von inactiver Aepfelsäure in der That zu zwei oder gar mehr von einander verschiedenen Aepfelsäuren führen. Der in Nachfolgendem gelieferte Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen besteht im exacten Beweis, dass nach drei der oben aufgezählten Bildungsweisen dieselbe inactive Aepfelsäure entsteht.

Die freien Aepfelsäuren sind zu leicht zerfliesslich, um exacte Schmelzpunktbestimmungen zu erlauben, auch krystallisiren die Aepfelsäuren nicht in messbaren Krystallen; aber eine Reihe von äpfelsauren Salzen krystallisiren gut. Pasteur hat unter anderen die sauren Ammoniumsalze der Aepfelsäuren aus activer und inactiver Asparaginsäure gemessen und dadurch gezeigt, dass diese Aepfelsäuren von einander durchaus verschieden sind, sowie dass die Aepfelsäure aus activer Asparaginsäure identisch ist mit der gewöhnlichen Aepfelsäure. Ich habe nun in Gemeinschaft mit Hrn. Wirtz die sauren Ammoniumsalze der inactiven Aepfelsäuren aus Monobrombernsteinsäure und aus Fumarsäure mit Wasser in messbaren Krystallen dargestellt. Die krystallographische Untersuchung, für welche wir Hrn. Dr. Hintze zu bestem Dank verpflichtet sind, erwies die unzweifelhafte Identität dieser beiden Salze mit dem sauren äpfelsauren Ammonium aus inactiver Asparaginsäure. Hr. Hintze theilt uns Folgendes über die Resultate seiner Messungen mit:

Das Krystallsystem ist monosymmetrisch. Das von Pasteur nicht berechnete Achsenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0.58559 : 1 : 0.53769.$$

$$\beta = 68^{\circ} 12' \text{ (Pasteur giebt } \beta = 68^{\circ} 4' \text{ beziehungsweise } \beta = 110^{\circ} 56').$$

<sup>1)</sup> Pasteur, Ann. Chem. Pharm. 80, 146; 82, 324.

<sup>2)</sup> Kekulé, ibid. 117, 124.

<sup>3)</sup> Jungfleisch, Bull. soc. chim. 30, 147: A. Pictet, diese Berichte XIV, 2641.

<sup>4)</sup> Werigo und Tanatar, Ann. Chem. Pharm. 174, 367.

<sup>5)</sup> Loydl, ibid. 192, 80.

## Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} p &= (110) \propto P \\ m &= (130) \propto P_3 \\ d &= (011) P \propto. \end{aligned}$$

»Die Krystalle des inactiven äpfelsauren Ammoniums, nach Jungfleisch aus Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser erhalten, sind im Allgemeinen besser ausgebildet, als die Krystalle des inactiven äpfelsauren Ammoniums nach Kekulé aus Monobrombernsteinsäure dargestellt, daher wurden erstere zur Berechnung der Constanten verwendet. Das Prisma  $(130) \propto P_3$  war aber an dem Jungfleisch'schen Salz stets gerundet und besser an dem Kekulé'schen messbar. Einige der Krystalle des Kekulé'schen Salzes zeigen noch mehr vicinale Prismenflächen, auch eine gerundete Abstumpfung der Kante zwischen  $(011)(\bar{1}10)$ , einer positiven Hemipyramide angehörig.«

»Die nachfolgende Zusammenstellung der Winkel beweist die Identität des von Pasteur gemessenen, inactiven äpfelsauren Ammoniums aus inactiver Asparaginsäure mit den Ammoniumsalzen der nach Jungfleisch und nach Kekulé dargestellten, inactiven Aepfelsäure.«

	Hintze			Pasteur
	nach Jungfleisch ber.	Salz gemessen	nach Kekulé gemessen	gemessen
$p : p = 110 : \bar{1}10 =$	*	$57^{\circ} 4'$	$57^{\circ} 11'$	$55^{\circ} 21'$
$p : m = 110 : 130 =$	$29^{\circ} 57'$	—	$30^{\circ} .3'$	$30^{\circ} 27'$
$m : m = 130 : \bar{1}30 =$	$116^{\circ} 58'$	—	—	—
$d : d = 011 : 0\bar{1}1 =$	*	$53^{\circ} 4'$	$53^{\circ} 13'$	$52^{\circ} 40'$
$d : p = 011 : 110 =$	*	$59^{\circ} 39'$	$59^{\circ} 46'$	$60^{\circ} 38'$
$d : p = 011 : \bar{1}10 =$	$85^{\circ} 30'$	—	$84^{\circ} 48'$	$85^{\circ} 22'$

Bestätigt sich die Ansicht von Werigo und Tanatar, dass die aus Bichlorpropionsäureäther dargestellte Aepfelsäure ebenfalls identisch ist mit der Aepfelsäure aus inactiver Asparaginsäure, so bleibt nur die Säure von Loydl und die Säure von Bremer noch in Frage. Ich bin der Meinung, dass auch die Bremer'sche Aepfelsäure sich als identisch erweisen wird mit der Aepfelsäure aus Asparaginsäure, von der die Säure von Loydl verschieden zu sein scheint. Die mit der Pasteur'schen Säure identische Aepfelsäure aus Fumarsäure mit Wasser liefert nämlich bei der Destillation, wie die gewöhnliche Aepfelsäure, neben Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, während Loydl angiebt, dass seine Aepfelsäure bei der Destillation ausschliesslich in Fumarsäure übergehe. Vielleicht haben wir in der Loydl'schen Säure die der inactiven Weinsäure entsprechende Aepfelsäure, mit deren Darstellung aus inactiver Weinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff

wir noch beschäftigt sind. Wir hoffen alsdann durch die Darstellung messbarer Krystalle der sauren Ammoniumsalze der letzt erwähnten, noch übrigen inactiven Aepfelsäuren jede Unklarheit über die Identität oder Verschiedenheit dieser Säuren aus dem Wege räumen zu können.

In engem Zusammenhang mit der nachfolgenden Mittheilung: »Ueber die Darstellung der Aconitsäure aus Citronensäure« steht eine vor längerer Zeit von mir bei der Destillation des Acetyläpfelsäure-äthyläthers gemachte Beobachtung, deren Beschreibung ich einige meiner Erfahrungen über die Aether der Aepfelsäure vorausschicken möchte. Ich habe es bereits vor mehreren Jahren versucht, die in Gemeinschaft mit Hrn. Amé Pictet ausgearbeitete Methode der Darstellung der Weinsäureäther auf die Aepfelsäureäther zu übertragen. Die Hauptschwierigkeit, der ich begegnete, ist die Umgehung der Bildung der Fumarsäureäther, die sich durch fractionirte Destillation unter stark vermindertem Druck nur unter grossen Verlusten von den Aepfelsäureäthern trennen lassen. Noch unangenehmer wird diese Bildung der Fumarsäureäther dadurch, dass beim Aetherificiren der Fumarsäure in Alkohol mit Salzsäure die Fumarsäure selbst oder ihre Aether die Elemente von Chlorwasserstoff addiren und Monochlorbernsteinsäureäther auftritt. Es gelang sogar unschwer, durch beharrliches Einleiten von Salzsäure in eine kochende, alkoholische Fumarsäurelösung ausschliesslich bei 234—235° siedenden Monochlorbernsteinsäureäther zu erhalten. Man vermeidet die Bildung der Fumarsäureäther fast vollständig, wenn man die Salzsäure unter starker Abkühlung in die alkoholische Lösung der Aepfelsäure einleitet und im übrigen, wie früher für die Weinsäureäther angegeben, verfährt. Auf diese Weise wurden folgende drei Aepfelsäureäther bereitet:

	Siedepunkt	Temp. des Paraffinbad.	Druck
Aepfelsäure-dimethyläther . . . . .	122°	147°	10 mm
Aepfelsäure-diäthyläther . . . . .	128°	147°	10 »
Aepfelsäure-di- <i>n</i> -propyläther . . . . .	151°	167°	10 »

Behandelt man diese Aether mit Acetylchlorid, so gehen sie in die entsprechenden Aether der Acetyläpfelsäure über:

	Siedepunkt	Temp. des Paraffinbad.	Druck
Acetyläpfelsäure-dimethyläther . . . . .	129°	148°	11 mm
Acetyläpfelsäure-diäthyläther . . . . .	137°	154°	10 »
Acetyläpfelsäure-di- <i>n</i> -propyläther . . . . .	157°	176°	12 »

Der Acetyläpfelsäure-diäthyläther ist bereits von Wislicenus dargestellt worden, der seinen Siedepunkt unter 729 mm Druck bei 265.7° fand. Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass sich bei

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.