

Ueber

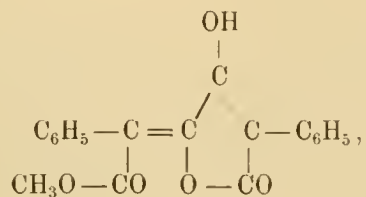
die Synthese der Vulpinsäure und die
Constitution der γ -Ketonsäuren.

Von

J. Volhard.

Die Vulpinsäure ist eine der vielen intensiv gelben Säuren, die man in den Flechten vorfindet. Sie ist benannt nach der Flechte, aus der sie gewonnen wird, dem *Lichen vulpinus* L., jetzt *Evernia vulpina*, auch *Cetraria*, *Chlorea*, *Usnea*, *Parmelia*, *Cornicularia* genannt, je mit dem Beiwort *vulpina*. Die Flechte ist sehr verbreitet in Schweden und Norwegen, findet sich aber auch in den Hochthälern Tirols und der Schweiz auf Fichten und Arven ziemlich häufig. Im Norden soll sie zum Vergiften der Wölfe benutzt werden. Nach Versuchen, die Herr Prof. v. Mering anzustellen die Güte hatte, ist sie allerdings so giftig, dass $\frac{1}{2}$ g ein Kaninchen in einigen Stunden tödtet. Die Säure wurde zuerst mit dem Farbstoff der *Parmelia parietina*, der Chrysophansäure, verwechselt; ihre Eigenthümlichkeit wurde dann von Möller und Strecker*) dargethan, die auch ihre Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_5$ feststellten. Eine weitere eingehende Untersuchung der Vulpinsäure von Spiegel**) erschien 1883 und an diese schliesst sich jetzt die meinige an.

Spiegel fand, dass die Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid ein Acetoxylacton liefert, und er war meines Wissens der erste, der die Bildung eines nicht sauren und gegen Wasser beständigen Acetylderivates aus einer Säure durch die Annahme eines alkoholischen Hydroxyls in der Säure zu erklären versuchte. Spiegel gibt der Vulpinsäure die Structurformel



*) Liebig's Annalen 113, 56.

**) ibid. 219, 1.

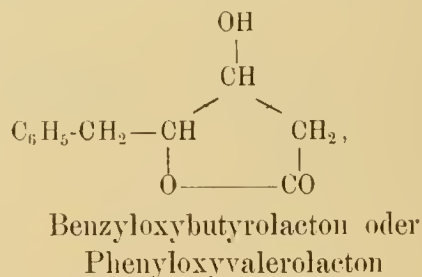
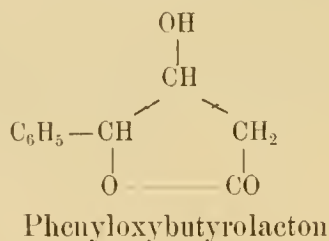
nach der sie selbst als ein Lacton erscheint. Die Bildung des acetylierten Lactons wäre demnach einfach ein Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen Acetyl.

Ihre Säurenatur soll sie dem tertiären Hydroxyl verdanken. Diesem schreibt Spiegel „nur deshalb an saure gränzende, phenolartige Eigenschaften und dem Erlenmeyer'schen Satz gegenüber Beständigkeit zu, weil es an einem durch die Lactonbindung dargestellten ringförmigen Atomcomplex sitzt.“

Phenolartiger Charakter würde sich so allenfalls erklären lassen, aber die Vulpinsäure zersetzt kohlen-saures Kali und kohlen-sauren Baryt; es handelt sich also nicht um ein Phenol, sondern um eine ausgesprochene Säure, und zur Erklärung der Säurenatur kann jenes Hydroxyl um so weniger in Anspruch genommen werden, als sein Träger mit dem säurebildenden Radical -COO- nicht einmal in directer Verbindung steht. Sind denn die Ester der Aepfelsäure, die verhältnissmässig doppelt soviel säurebildendes Radical enthalten, saurer oder auch nur phenolartigen Charakters?

Allerdings fehlt da die Ringschliessung, der ein wesentliches Moment für die Versäuerung des fraglichen Hydroxyls zugeschrieben wird.*)

Aber man vermisst jede Erklärung, warum durch Ringschliessung ein Körper zur Säure werde. Mindestens mit demselben Rechte könnte man einen Einfluss im entgegengesetzten Sinne erwarten, denn im Acetylen sind die Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar, im Benzol dagegen nicht. Es ist jedoch überhaupt nicht abzu-sehen, wieso und warum Ringschliessung den electrochemischen Charakter der Radicale beeinflussen sollte. Neuerdings sind von Fittig und seinen Schülern**) Oxylactone dargestellt worden, die unzweifelhaft Hydroxyl und einen durch Lactonbindung geschlossenen Ring enthalten, wie das Phenyl- und Benzyloxybutyrolacton,



mit deren Constitution also die der Vulpinsäure nach Spiegels Auffassung eine ganz unverkennbare Aehnlichkeit hätte; aber diese Hydroxylactone zeigen keine Spur von

*) Vgl. auch Brecht, Liebig's Annalen 256, 318.

**) ibid. 268, 35, 40, 45, 51.

sauren Eigenschaften; sie werden durch kohlensaures Alkali aus der wässrigen Lösung abgeschieden, und Aether entzieht sie der alkalischen Lösung.

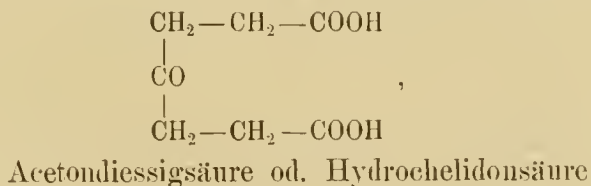
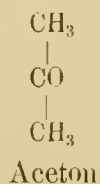
Auch für das Phenol, das etwa als Beleg herangezogen werden könnte, ist es durchaus nicht bewiesen, dass das säureähnliche Verhalten durch die Ringschliessung bedingt werde; es ist viel wahrscheinlicher, dass dieser Charakter von der verhältnissmässig geringen Anzahl der Wasserstoffatome abhängt, die der an sich etwas electro-negativen Natur des Kohlenstoffs gestattet, sich an dem Hydroxyl geltend zu machen.

Spiegel's Vorstellung von der Constitution der Vulpinsäure ist also mit dem chemischen Charakter dieser Säure durchaus unvereinbar.

Gleichwohl hat diese Hypothese vielfachen Anklang gefunden und für die Structurformeln der Ketonsäuren, die sich gegen Essigsäureanhydrid ähnlich verhalten, so auch für die Bredtsche *) Vorstellung von der Constitution der Lävulinsäure das Vorbild abgegeben. Wenn Bredt die Arbeit Spiegels als in vieler Beziehung fruchtbringend bezeichnet, so bezieht sich dieses Lob augenscheinlich mehr auf eben jene Hypothese als auf die sonstigen Vorzüge der durch Sorgfalt und Geschicklichkeit der experimentellen Ausführung ausgezeichneten Arbeit, deren Gründlichkeit um so mehr anerkannt und hervorgehoben zu werden verdient, je mehr jetzt bei den chemischen Arbeiten die Tendenz zu Tage kommt, das Ei ungelegt an den Markt zu bringen.

Um aber wieder auf die Bildung der Acetoxylactone zurückzukommen, die früher dazu nöthigte, wohl charakterisirte Säuren als Hydroxylactone anzusehen, so ist das Verständniss dieser Reaction ein nicht unwichtiges Ergebniss meiner Untersuchung über die Hydrochelidonsäure, über welche ich der naturforschenden Gesellschaft vor einem halben Jahre vorzutragen die Ehre hatte.

Ich habe damals den Nachweis geliefert, dass die Hydrochelidonsäure unzweifelhaft ein Derivat des Acetons ist, nämlich symmetrische Acetondiessigsäure:

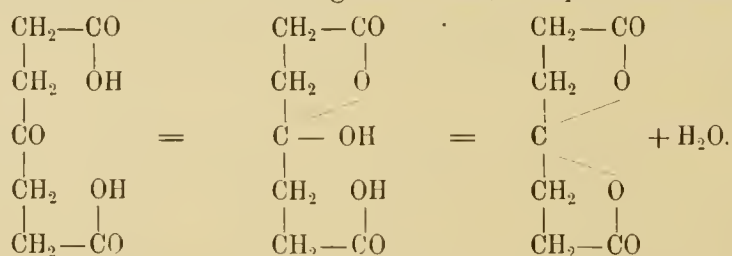


ferner dass diese Säure beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entziehenden Mitteln Wasser verliert und in ein gleichfalls symmetrisch constituirtes Dilacton übergeht.

*) Liebig's Annalen 236, 225.

Diese Abspaltung von Wasser aus der Acetondicarbonsäure beweist, dass das die Ketonsäuren, Ketone, Aldehyde charakterisierende Radical Carbonyl, CO, mit dem Hydroxyl eines zu ihm in γ -Stellung befindlichen Radicales unter geeigneten Umständen in Wechselwirkung tritt.

Man kann sich eine solche Wechselwirkung nur in einer Art vorstellen, nämlich derart dass der Wasserstoff des Hydroxyls an den Sauerstoff des Carbonyls tritt und diesen in Hydroxyl verwandelt, während der Kohlenstoff des Carbonyls durch Vermittlung von Sauerstoff sich mit dem in γ -Stellung befindlichen Radical verbindet, d. h. in Lactonbindung eintritt; das so an den Carbonylkohlenstoff gewanderte Hydroxyl wirkt dann auf ein zweites zu ihm in γ -Beziehung stehendes Hydroxyl ein, um Wasser und eine zweite Lactonbindung zu bilden, entsprechend der Gleichung



Was Spiegel, Brecht, Roser und andere als den Ausdruck der Constitution der Säure auffassen, das Hydroxylacton, erscheint hiernach nicht als Structur einer wirklich existirenden Verbindung, sondern nur als das erste Stadium einer Umsetzung, das nothwendig von einem weiteren Stadium, nämlich einer Wasserabscheidung oder dem Austritt einer sonstigen Hydroxylverbindung gefolgt oder begleitet sein muss.

Das erste Stadium der auf Wasserabspaltung hinwirkenden Reactionen scheint bei allen Ketonsäuren das gleiche, Wanderung des Wasserstoffs von dem Carboxyl an den Carbonylsauerstoff, das zweite Stadium, die eigentliche Wasserabspaltung, kann dagegen, je nach der Natur der Substanz, in verschiedener Weise verlaufen.

Für die zweibasischen γ -Ketonsäuren ist die Reaction oben an dem Beispiel der Acetondiessigsäure erörtert; in gleicher Weise gehen Benzophenondicarbonsäure*), β -Benzoylpropion-o-carbonsäure**) in Dilactone über; ganz analog vollzieht sich die Bildung von Dimethyloxeton aus Dibromvalerolacton.***)

Die Bildung von Dilactonen aus Diketonsäuren mit benachbarten Carbonylen wie z. b. aus Diphtalylsäure †) erfolgt höchst wahrscheinlich in etwas anderer Weise.

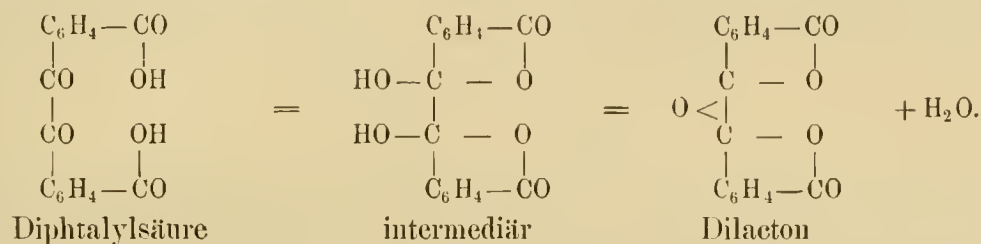
*) Graebe und Juillard, Liebig's Annalen 242, 246.

**) Roser, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1770; 18, 802.

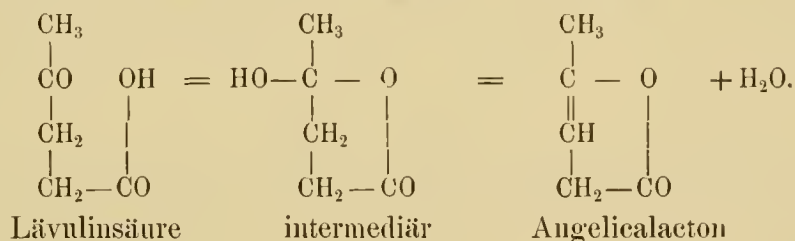
†) Graebe und Juillard, Liebig's Annalen 242, 229.

***) Volhard, Liebig's Annalen

Hier gehen die beiden Carbonyle in C(OH) über und die zwei Hydroxyle wirken dann gegeneinander unter Abscheidung von Wasser und Hinterlassung eines Sauerstoffatoms, das wie im Aethylenoxyd oder in den Glycidsäuren die beiden Kohlenstoffatome verbindet:



Wieder anders verläuft die Reaction bei den einbasischen Ketonensäuren; da tritt das Hydroxyl mit dem Wasserstoff eines benachbarten Methylens oder Methenyls als Wasser aus unter Erzeugung eines ungesättigten Lactons:



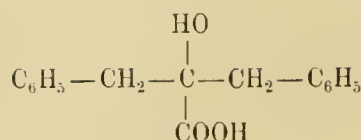
In dieser Weise lässt sich die Bildung der Acetoxylactone aus den Ketonensäuren ohne Voraussetzung eines alkoholischen Hydroxyls in der Säure sehr einfach erklären. Es wird weiterhin an der Lävulinsäure, der zumeist untersuchten γ -Ketonensäure, dargethan werden, dass auch ihr gesamtes chemisches Verhalten sich einfacher und ungezwungener erklärt, wenn man sie als Ketonensäure auffasst, als unter der Annahme sie sei ein Hydroxylacton.

Vorerst aber scheint es nothwendig, die Constitution derjenigen Säure zu erörtern, die, wo immer man die Ketonensäuren als Hydroxylactone darstellt, als ein Beispiel citirt zu werden pflegt, für welches die Hydroxylactonconstitution unwiderleglich dargethan sei, nämlich die der Vulpinsäure.

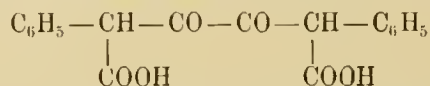
Die Vulpinsäure ist, wie Spiegel*) gezeigt hat, Methylester der Pulvinsäure; ihre Constitution also von der der letzteren abhängig. Für die Constitution der Pulvinsäure ist ganz besonders ihr Verhalten gegen Alkalien in Betracht zu ziehen; sie geht durch Alkalien unter gewissen Umständen in Oxatolylsäure**) über, die von Spiegel als Dibenzylglycolsäure

*) Liebig's Annalen 219, 1.

**) Möller und Strecker, Liebig's Annalen 113, 69.

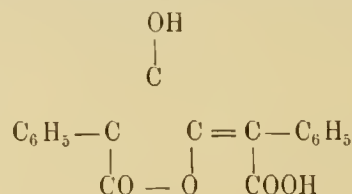


gekennzeichnet wurde. Die Entstehung der Dibenzylglycolsäure setzt, wie Spiegel*) erörtert, voraus, dass sich die Pulvinsäure zuerst in die Diketonsäure

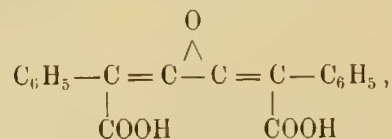


verwandle, deren Uebergang in Dibenzylglycolsäure sodann, abgesehen von der Abspaltung der Kohlensäure, ganz der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure analog wäre, sonach als eine für solche Diketone gewöhnliche Reaction erscheinen würde.

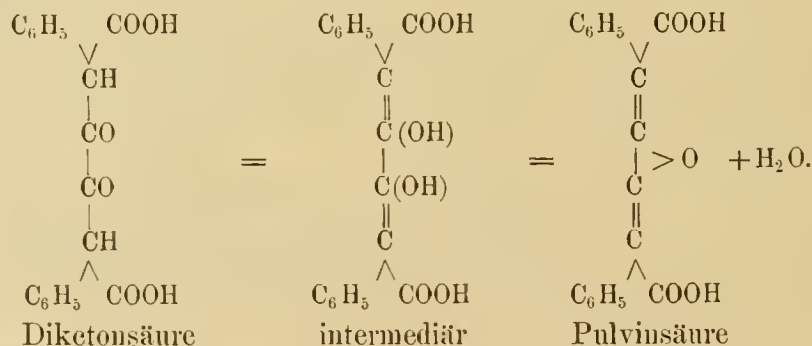
Wenn man andererseits die Spiegel'sche Auffassung der Pulvinsäure, die durch die Formel



ausgedrückt wird, derart umgestaltet dass sie einer richtigen zweibasischen Säure entspricht, also zweimal das Radical Carboxyl enthält, so bekommt man den Ausdruck



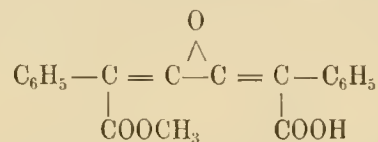
wonach die Pulvinsäure eine ungesättigte zweibasische Glycidsäure wäre, ein Anhydrid der oben formulirten Diketonsäure, gebildet durch Wechselwirkung der beiden Carbonyle untereinander und mit dem Wasserstoff der benachbarten Methenyle, gemäss der Gleichung:



*) A. a. O. S. 44.

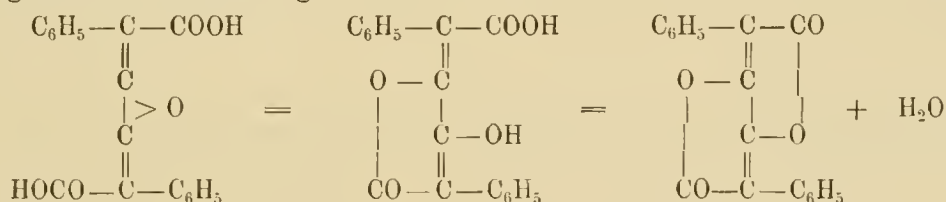
Dass ein solches Anhydrid durch Wasseraufnahme leicht in jene Diketonsäure übergehen kann, ist selbstverständlich. Ebenso harmonirt die hier entwickelte Auffassung mit dem gesammten chemischen Verhalten der Pulvinsäure und ihrer Derivate.

Vor allem findet damit der entschiedene Säurecharakter der Vulpinsäure, für die wir den Ausdruck



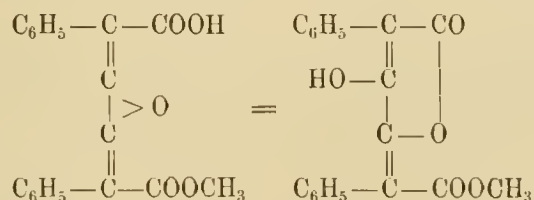
erhalten, eine befriedigende Erklärung, indem er auf die gewöhnlichste landläufige Ursache der Säurenatur, auf einen Carboxylgehalt zurückgeführt wird, während der Pulvinsäure als einer richtigen zweibasischen Säure zwei Carboxyle zugetheilt sind.

Durch Erhitzen mit Wasser entziehenden Mitteln geht die Pulvinsäure in ein Anhydrid über; nach obigen Erörterungen über das Verhalten der Ketonsäuren würde diese Umsetzung gemäss der Gleichung



zu einem Dilacton führen und als solches ist das Anhydrid von Spiegel auch aufgefasst worden.

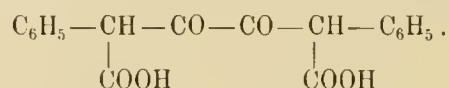
Die Vulpinsäure dagegen gibt mit Essigsäureanhydrid ein neutrales Acetoxylacton; auch diese Verschiedenheit des Verhaltens wird aus obiger Formel verständlich. Die Einwirkung des Carboxyls drängt von dem zu ihm in γ -Stellung befindlichen Kohlenstoffatom den Sauerstoff ab unter Herstellung einer Lactonbindung



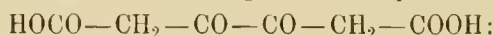
Das so entstandene Hydroxyl kann aber an seinem neuen Platze weder mit einem zweiten Hydroxyl, noch mit dem Wasserstoff eines benachbarten Radicals in Wechselwirkung treten, weil der Wasserstoff des Carboxyls durch Methyl ersetzt und ausserhalb des Phenyls kein weiterer Wasserstoff vorhanden ist, es unterliegt daher der directen Einwirkung des Essigsäureanhydrids, indem es seinen Wasserstoff gegen Acetyl

austauscht; die letzte Phase dieser Reaction würde also ganz so verlaufen, wie sich Spiegel die Bildung des Acetylderivates vorstellt. Diese Auffassung der Pulvinsäure und ihrer Derivate stimmt sohin mit dem chemischen Verhalten derselben aufs beste überein.

Alle diese Körper leiten sich demnach ab von der Diketonsäure



Denkt man sich in dieser Diketonsäure die zwei Phenyle durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, so hat man die Zusammensetzung der Oxalyldiessigsäure oder Ketipinsäure



die Diketonsäure wäre also zu bezeichnen als symmetrische Diphenylketipinsäure.

Die Ketipinsäure ist bis dahin nur synthetisch erhalten worden. Fittig und Daimler*) haben sie aus Monochloressigester mit Oxalester und Zink dargestellt, W. Wislicenus**) aus Essigäther und Oxaläther mittelst Natrium oder Natriumaethylat. Es drängt sich sofort der Gedanke auf, dass die nämlichen Reactionen, wenn statt Essigsäure- oder Chloressigsäureester die entsprechenden Derivate der Phenylessigsäure angewendet werden, Diphenylketipinsäure liefern müssten.

So lässt der Versuch, jene Diketonsäure zu benennen, ohne weiteres Beziehungen zu bekannnten Verbindungen zu Tage treten, zugleich weist er auf mehrere schon begangene Wege hin, die zu einer Synthese der Diketonsäure zu führen versprechen und damit die Möglichkeit eröffnen, die oben entwickelte Constitution der Pulvinsäure der experimentellen Prüfung zu unterziehen.

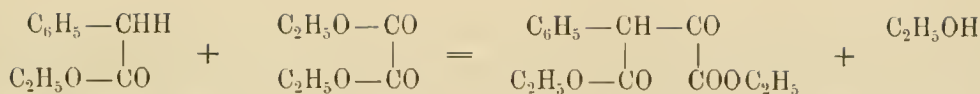
Von weitem scheinen diese Wege so eben und fahrbar, dass man glaubt, man habe nur einzusteigen, um bei der Station Diphenylketipinsäure abzuspringen. In Wirklichkeit ging es nicht so glatt; es waren immerhin einige Joche zu übersteigen; auch kam man unversehens vom Wege ab in Seitenthäler, deren amuthende Scenerie zur Verfolgung des Abweges lockte und es bedurfte angestrenzter Märsche, um den richtigen Weg zu gewinnen. Bei diesen Wanderungen wurde ich durch einen unermüdlichen Begleiter unterstützt, meinen Assistenten Dr. Fr. Henke, dessen Sorgfalt und Ausdauer die Erreichung des Zieles wesentlich erleichterte.

Nach W. Wislicenus***) verbindet sich Oxalsäureaethylester bei Einwirkung von Natrium oder Natriunaethylat mit einem Molekül Phenylessigester unter Abscheidung von einem Mol. Alkohol gemäss der Gleichung

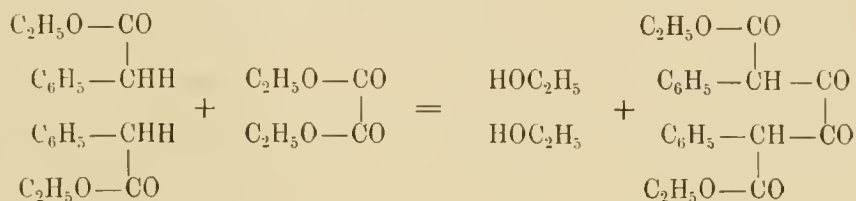
*) Liebig's Annalen 249, 184.

**) *ibid.* 246, 328.

***) Liebig's Annalen 246, 340.

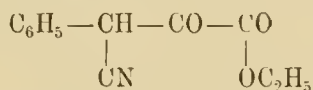


zu Phenyl-oxal-essigester. Würde sich ein zweites Molekül Phenyl-essigester in gleicher Weise mit dem Produkt jener ersten Reaction combiniren lassen, so müsste der Diaethylester der Diphenylketipinsäure entstehen:



Diese Reaction zu verwirklichen ist mir jedoch bis jetzt noch nicht gelungen; aus Phenyl-essigäther und Oxaläther entstehen mehrere und je nach den Umständen verschiedene Produkte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Die Reaction verläuft so wenig glatt, dass die Hoffnung, durch sie das Ziel zu erreichen, bald aufgegeben wurde.

Leichter als im Phenyl-essigester sind die Methylen-Wasserstoffatome des Benzylcyanürs in Reaction zu ziehen, wie die zahlreichen von V. Meyer*) und seinen Schülern mit Benzylcyanür ausgeführten Synthesen beweisen. Da nun die Cyanüre in der Regel leicht in Carbonsäuren übergeführt werden können, so wurde versucht vom Benzylcyanür aus zu der gesuchten Diphenylketipinsäure zu gelangen. Auch mit Oxalsäureaethylester ist, was ich anfänglich übersehen hatte, das Benzylcyanür schon combinirt worden, und zwar von E. Erlenmeyer jr.**), der aus diesen Componenten den Cyanphenylbrenztraubensäureester



dargestellt hat. Ich wendete 2 Molgew. Benzylcyanür auf 1 Molgew. Oxalester an und gleich der erste Versuch ergab ein Produkt, dessen prächtige hochgelbe Farbe auf eine Beziehung zu dem gesuchten gelben Farbstoff hinwies, daher als Marke des richtigen Weges gelten durfte.

Man löst 23 g Natrium in 250 g absolutem Alkohol, gibt nach dem Erkalten 73 g Oxalsäureaethylester zu und lässt dann langsam 120 g Benzylcyanür eintropfen, wobei die Flüssigkeit sich erwärmt, eine gelbe Farbe annimmt und trübe wird. Nach-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 534, 2944. 21, 1291 u. ff. Liebig's Annalen 250, 118 ff.

**) Ber. d. chem. Ges. 22, 1483.

dem alles Benzyleyanür eingetragen ist, wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; die Flüssigkeit wird dabei dunkler und scheidet ein Natronsalz als gelben Niederschlag ab; beim Erkalten vermehrt sich der Niederschlag derart, dass die Masse zu einem steifen Brei gesteht, während er zugleich krystallinische Beschaffenheit annimmt. Auf Zusatz von Wasser geht das Natronsalz fast ganz in Lösung. Man setzt jetzt etwas mehr Essigsäure zu als zur Absättigung des angewendeten Natriums nöthig ist und verdünnt reichlich mit Wasser. Der sehr copiöse, hochgelbe, flockige Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe ohne Rückstand verbrennt, und auf der Pumpe möglichst abgesaugt; um unverändertes Benzyleyanür und ein wenig entstandener Cyanphenylbrenztraubensäure zu entfernen, reibt man die gelbe Masse mit Weingeist an und wäscht mit wenig Weingeist nach.

Der gelbe Körper ist das Dinitril der Diphenylketipinsäure. Die Ausbeute ist ziemlich gut, aus 73 g Oxaläther wurden 87,25 g Dinitril erhalten statt berechnet 144 g, das ist 60,6 Proc. der berechneten Ausbeute.

In Wasser und den leichtflüchtigen Lösungsmitteln ist das Dinitril nur sehr wenig löslich; etwas mehr in Amylalkohol oder Eisessig; sehr leicht wird es in der Wärme von Nitrobenzol oder Anilin aufgenommen. Aus Amylalkohol krystallisirt der Körper in olivengrün glänzenden Schüppchen, die unter dem Mikroskop deutliche Krystallformen nicht erkennen lassen: wurmartig gekrümmte, sägeförmig gezackte Formen. Sehr gut lässt sich das Dinitril aus Nitrobenzol oder einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und Nitrobenzol unkrystallisiren; man erhält so ein gelbbraunes, glänzendes Pulver, jedoch auch ohne deutliche Krystallformen.

Das reine Dinitril fängt bei 250° an, sich dunkler zu färben und wird bei 270° unter Gasentwicklung und Schwärzung flüssig.

0,2287 g gaben 0,6299 CO₂ entspr. 0,17179 C und 0,0879 H₂O entspr. 0,0098 H
0,1966 g gaben 16,8 cbem feuchtes Stickgas bei 15° und 748 mm Druck entspr. 0,019346 g N

Ber. für	Gefunden
C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂	
C 75.00	75.11
H 4.17	4.27
N 9.72	9.89

Von wässerigen Flüssigkeiten wird das Dicyanür sehr schwer benetzt; nach dem Befeuchten mit etwas Weingeist löst es sich leicht in Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser, kohlensaurem Natron. Diese Lösungen reagiren auch bei Ueberschuss von

Dicyanür alkalisch; aus denselben wird das Dicyanür durch alle Säuren abgeschieden, selbst Kohlensäure schlägt es zum grössten Theile nieder. Der hochgelbe, anscheinend amorphe Niederschlag lässt sich gut abfiltriren. Mit den Schwermetallsalzen geben die alkalischen Lösungen Niederschläge, die jedoch, wie es scheint, nur Gemenge von Basis und Dicyanür sind.

Durch Kochen mit Kalilauge wird das Dicyanür nicht zersetzt; erst beim Schmelzen mit Kali entwickelt es Ammoniak. Auch durch concentrirte Salzsäure wird es nur bei tagelangem Kochen unvollständig verseift. Rascher erfolgt die Verseifung durch concentrirte Salzsäure in zugeschmolzenen Rohre bei 130°. Nach zwei Stunden ist die Umsetzung beendet; nach dem Abkühlen durch Eiswasser öffnet sich das Rohr fast ohne Druck. Der Inhalt besteht aus einer klaren, schwach gelben Flüssigkeit und einer braungelben bis braunen gesinterten Masse. Aus dem auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachten Reactionsprodukte nimmt Wasser den gebildeten Salmiak auf, dessen Menge der für vollständige Umsetzung des Dicyanürs berechneten sehr nahe kommt, z. B. statt 1,75 wurde erhalten 1,5 g Salmiak.

Der in Wasser unlösliche Rückstand wiegt nach dem Trocknen eine Kleinigkeit mehr als das angewendete Dicyanür. Er besteht zum grösseren Theile aus einem gelben, neutralen Körper, der alle Eigenschaften des von Spiegel^{*)} beschriebenen Pulvinsäuredilactons hat; dieses Dilacton bleibt mit sehr wenig unverseiftem Dicyanür gemengt zurück, wenn das von Salmiak befreite Reactionsprodukt in Aether aufgenommen wird (17,3 g Dicyanür gaben 11,9 g Dilacton).

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Eindunsten einen braunen von Krystallkörnern durchsetzten Rückstand; dieser besteht der Hauptmasse nach aus Pulvinsäurehydrat, das, auch aus der Flechte dargestellt, in Aether keineswegs so schwer löslich ist, wie Spiegel angibt; ausserdem enthält er ein wenig unzersetztes Dicyanür und in geringen Mengen das Lacton einer Dibenzylloxalmonocarbonsäure, sowie gelbe krystallinische Körper, deren Trennung noch nicht gelungen ist, endlich ein dunkles, sprödes Harz. Mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron angerieben, geht der fragliche Rückstand grösstentheils in Lösung; aus der alkalischen Lösung scheidet Essigsäure die erwähnten Stoffe unbekannter Natur in gelben Flocken ab; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus grössere durchsichtige Tafeln, die mit undurchsichtigen Körnern besetzt sind. Die essigsäure Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure

*) Liebig's Annalen 219, 9.

einen reichlichen flockigen Niederschlag von Pulvinsäure fallen, die man durch Krystallisiren aus Alkohol reinigt. Von 24,5 g Rückstand waren 4,6 g in Soda unlöslich; der Niederschlag durch Essigsäure betrug 3,0 g.

Handelt es sich hauptsächlich um die Darstellung von Pulvinsäuredilacton, so lässt man den Rückstand vom Verdunsten der ätherischen Lösung einige Zeit am Rückflusskühler mit Acetylchlorid kochen, verdampft das überschüssige Chlorid und nimmt in Aether auf; das Dilacton bleibt zurück; aus 32,7 g Aetherextract wurden so noch 20 g Dilacton erhalten. Die hierbei erhaltene ätherische Lösung lieferte das oben erwähnte Lacton der Dibenzylaloxalymonocarbonsäure.

Das Dilacton der Pulvinsäure, sei es durch Verseifung des Dicyanürs unmittelbar oder durch nachfolgende Behandlung mit Acetylchlorid gewonnen, löst sich nicht in Wasser oder wässrigen Alkalien, wenig in kochendem Benzol, aus dem es beim Erkalten in sehr feinen Nadelchen krystallisirt; etwas reichlicher wird es von kochendem Toluol oder Chloroform aufgenommen; am besten krystallisirt man es aus Eisessig um, der es bei langsamem Erkalten in glänzenden, durchsichtigen, gelben Nadeln abscheidet. Sein Schmelzpunkt wurde völlig übereinstimmend mit Spiegel's Angabe bei 220—221° gefunden. Zur Analyse war das Dilacton nacheinander aus Toluol, Chloroform, Eisessig umkrystallisirt worden.

1. 0,1899 g gaben 0,5148 CO₂ entspr. 0,1404 C und 0,0595 H₂O entspr. 0,00661 H
2. 0,1688 g gaben 0,4607 CO₂ „ 0,1256 C und 0,0534 H₂O „ 0,00593 H

Berechnet für	Gefunden	
C ₁₅ H ₁₀ O ₄	1.	2.
C 74,48	73,93	74,43
H 3,45	3,48	3,51

Eine Lösung von Kali in Methylalkohol nimmt das Dilacton reichlich auf. Die mit Wasser verdünnte Lösung lässt auf Zusatz von Säuren einen gequollenen Niederschlag von hellgelben Flocken fallen. Derselbe wurde abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisirt, von dem er selbst beim Kochen nicht reichlich aufgenommen wird. Beim Erkalten schiessen glänzende Blättchen und Nadeln an, von schön gelber Farbe, unter dem Mikroskop anscheinend quadratische Tafeln. In Eigenschaften und Zusammensetzung stimmt die Substanz mit der Vulpinsäure aus *Evernia vulpina* überein. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 146—148°, Spiegel gibt 148° an; ein von Schuchardt in Görlitz bezogenes Muster der Flechtensäure fing bei 145° an zu sintern und schmolz bei 147—148°.

1. 0,1910 g gaben 0,4935 CO₂ entspr. 0,1346 C und 0,0749 H₂O entspr. 0,00832 H
 2. 0,2365 g gaben 0,6073 CO₂ „ 0,1656 C und 0,0930 H₂O „ 0,0103 H

Berechnet			Gefunden	
C ₁₉	228	70,81	70,46	70,03
H ₁₄	14	4,35	4,35	4,37
O ₅	80	24,84	—	—
100,00				

Mit Essigsäureanhydrid wurde aus der synthetischen Vulpinsäure das von Spiegel beschriebene Acetylderivat erhalten, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist fast farblose, glänzende Nadeln bildete und bei 153—155° schmolz. Spiegel gibt den Schmelzpunkt zu 156° an. 1 g Vulpinsäure liefert 0,95 g umkrystallisirte Acetylverbindung statt berechnet 1,13 g.

Mit alkoholischem Kali wurde das Dilacton in den sauren Aethylester der Pulvinsäure übergeführt: canariengelbe, glänzende Schuppen, unter dem Mikroskop durchsichtige, sechsseitige Blättchen und Prismen; nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz die Substanz bei 125—127°. Spiegel gibt den Schmelzpunkt der Aethylpulvinsäure zu 127—128° an.

Das Dilacton wurde durch eine Mischung von Aceton und Kalilauge, die aus ersterem erhaltene Vulpinsäure durch Kochen mit Kalkmilch verseift; aus den so bereiteten Salzlösungen fällt auf Zusatz von Salzsäure die Pulvinsäure in gelben Flocken aus, die beim Erwärmen ölig zusammenschmelzen, um beim Kochen nach kurzer Zeit zu festen krystallinischen, orangegelben Bröckchen zu erstarren. Sehr ekarakteristisch für die Pulvinsäure ist ihr Verhalten gegen Alkohol. Mit wenig Alkohol angerieben geht sie leicht in Lösung; nach einigen Augenblicken scheidet diese Lösung die Säure in Verbindung mit Alkohol als gelbes Krystallpulver wieder ab. Von heissem Alkohol wird die Säure in grosser Menge aufgenommen; beim Stehen über Nacht krystallisirt sie zum weitaus grössten Theil wieder aus in glänzenden, durchsichtigen Prismen, sehr ähnlich dem Natriumplatinchlorid, nur etwas heller in der Farbe. Die Krystalle enthalten, wie Spiegel angibt, Krystallalkohol:

0,318 g verloren bei 100° unter Blindwerden 0,0417 g entspr. 13,11 Proc. Alkohol, berechnet für C₁₈H₁₂O₅ + C₂H₆O 13,00 Proc.

Die getrocknete Pulvinsäure schmilzt bei 215—216° unter Gasentwicklung, Spiegel gibt 214—215° an.

Pulvinsaures Silber, C₁₅H₁₀O₅Ag₂ + H₂O. — Sehr charakteristisch ist nach Spiegel die Zusammensetzung des pulvinsauren Silbers, das ganz gegen die Ge-

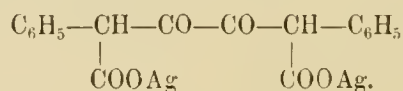
pflogenheit der Silbersalze ein Mol. Krystallwasser enthält. Das Salz wurde nach den Angaben Spiegels dargestellt nur unter Zusatz von etwas Alkohol, um die Löslichkeit der Pulvinsäure zu erhöhen.

1. 0,2090 g gaben 0,0844 Silber;

2. 0,1563 „ „ 0,0615 „ ;

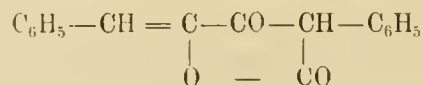
Berechnet für	Gefunden
$C_{15}H_{10}O_5Ag_2H_2O$	1. 2.
Ag 40,00	40,38 40,05.

Höchst wahrscheinlich ist dieses Salz ein Salz der Diphenylketipinsäure von der Zusammensetzung



Dibenzyloxalylmonocarbonsäurelacton.

Unter den Producten der Verseifung des Dinitrils der Diphenylketipinsäure ist oben das Lacton einer Dibenzyloxalylmonocarbonsäure erwähnt. Nachdem das Pulvinsäurehydrat durch Erhitzen mit Acetylchlorid in Dilacton übergeführt war, wurde das Product mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterlässt ein schwarzes, weiches Harz, das durch wiederholtes Auskochen mit kohlensaurem Natron unter Hinterlassung einer schwarzen, spröden, amorphen Masse theilweise in Lösung geht. Säuren fällen aus diesen Lösungen einen gelben, krystallinischen Körper, der mehrfach aus Methylalkohol und aus Eisessig umkrystallisirt werden muss, bis er homogen aussieht: kleine, undurchsichtige, kugelig vereinigte Nadeln von schwachgelber Farbe. Der Körper schmilzt bei 231—233°. Von Sodalösung wird er kalt nicht, wohl aber beim Kochen aufgenommen; mit Zinkoxyd und Wasser gekocht, führt er kein Zink in Lösung. Zu eingehender Untersuchung war die Menge nicht ausreichend; die Analysen führen zu der Formel $C_{17}H_{12}O_3$. Nach Entstehungsweise und Verhalten kann der Körper kaum etwas anderes sein als das oben bezeichnete Lacton.



1. 0,1432 g gaben 0,4044 CO_2 entspr. 0,11029 C und 0,0594 H_2O entspr. 0,00660 H

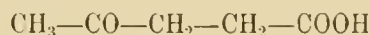
2. 0,1383 g „ 0,3904 CO_2 „ 0,10647 C „ 0,0575 H_2O „ 0,00639 H

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
$C_{17}H_{12}O_3 = 263,37$		
C 77,26	77,02	76,99
H 4,56	4,61	4,62

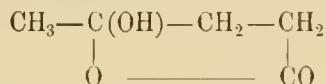
Das Pulvinsäuredilacton (theilweise auch das Dinitril) liefert mit Salpetersäure, Piperidin, Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin schön krystallisirende Derivate; das Hydrat gibt mit Brom eine sehr beständige krystallinische Verbindung; diese Derivate sind noch in Untersuchung.

An der Identität der wie vorstehend beschrieben synthetisch erhaltenen Vulpinsäure mit der Säure aus *Cetraria vulpina* kann nach der durchgehenden Uebereinstimmung von Eigenschaften und Verhalten nicht gezweifelt werden. Durch diese Synthese dürfte die eingangs entwickelte Constitution jener Säure und ihrer Derivate genügend bewiesen sein.

Es erübrigt mir nunmehr, noch den Nachweis zu bringen, dass auch das Verhalten der Lävulinsäure in keiner Weise dazu nöthigt, die gewöhnliche Auffassung dieser Säure als γ -Ketonsäure



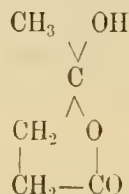
aufzugeben und ihr die Hydroxylactonformel



zuzuschreiben, in der ihre Säurenatur keine Erklärung findet.

Zur Constitution der Lävulinsäure.

Die Lävulinsäure wurde, nachdem Conrad*) ihre Identität mit der durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Acetbernsteinsäure entstehenden Acetopropionsäure nachgewiesen hatte, ganz allgemein als eine wahre γ -Ketonsäure angesehen, bis Bredt**) dieselbe durch Essigsäureanhydrid in eine gegen Wasser ziemlich beständige und nicht saure Acetylverbindung überführte. Um die Bildung dieser Verbindung zu erklären, fasst Bredt in Analogie mit Spiegels Vorstellung von der Constitution der Vulpinsäure die Lävulinsäure als ein γ -Hydroxylacton auf, entsprechend der Formel



*) Liebig's Annalen 188. 217.

**) ibid. 236, 225.

Alles was eingangs gegen die Spiegel'sche Hypothese aufgeführt wurde, spricht ebenso gegen die Bredt'sche Auffassung der Lävulinsäure.

Ob überhaupt derartige γ -Hydroxy lactone existiren können, ist fraglich; mindestens ist die Existenz eines solchen noch in keinem einzigen Falle mit zwingenden Gründen dargethan worden.

Es kann zwar angesichts der neueren Versuche Bredt's *) nicht mehr bezweifelt werden, dass das Acetylderivat der Lävulinsäure eine analoge Constitution hat, wie das Product der Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Angelicalacton **) und wie die sogenannte Cyanlävulinsäure ***), dass es sohin als ein substituirtes Valerolacton aufzufassen ist. Die Constitution dieser Derivate kann aber nicht ohne weiteres massgebend sein für die Säure selbst, da diese sich denn doch in vieler Beziehung unzweifelhaft wie eine wahre Ketonsäure verhält, auch, wie nachstehend gezeigt werden soll, Bildung und Verhalten jener Derivate aus der gebräuchlichen Ketonsäureformel theils ebensogut, theils besser erklärt wird als aus der Bredt'schen Formel.

Von den schon früher für die Lactonnatur aufgeführten Gründen hat Bredt in seiner letzten Mittheilung †) über diesen Gegenstand die folgenden Reactionen als Hauptbeweise nochmals ganz besonders hervorgehoben, nämlich:

1. Die Entstehung der Lävulinsäure aus α -Angelicalacton unter Aufnahme von Wasser;
2. Die Bildung der Lävulinsäure aus γ -Methylglutolactonsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure.
3. Die Umwandlung in ein beständiges und nicht saures Acetylderivat mittelst Essigsäureanhydrid.

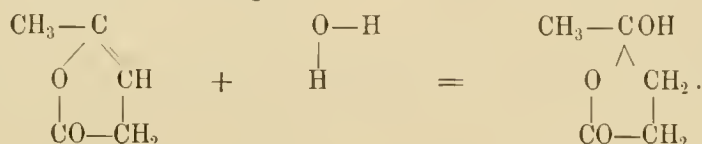
Dazu macht Bredt als bestätigendes Ergebniss seiner neuesten Versuche

4. die Uebereinstimmung im Verhalten gegen Phenylhydrazin zwischen Acetyl-lävulinsäure und Aldehyddiacetaten geltend.

Den letzten Punkt habe ich in einer Notiz über die Phenylhydrazinderivate der Lävulinsäure ††) besonders besprochen; ich habe dort gezeigt, dass aus Bildung, Zusammensetzung und Verhalten dieser Derivate ein Grund gegen die gebräuchliche Ketonsäureformel der Lävulinsäure nicht abgeleitet werden kann. Es bleiben mir hier also noch die drei erst erwähnten Reactionen zu erörtern.

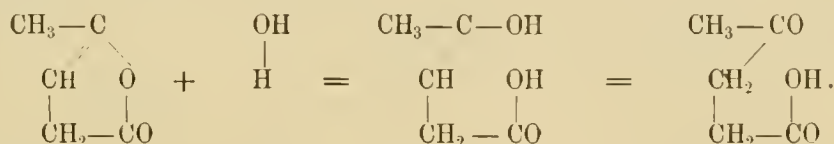
*) Liebig's Annalen 256, 314. **) Wolff, Liebig's Annalen 229, 271. ***) Block, Kreckeler und Tollens, *ibid.* 238, 298. †) *ibid.* 258, 314. ††) *ibid.* 267, 106.

1. Den Uebergang des Angelicalactons in Lävulinsäure stellt sich Bredt derart vor, dass die Elemente des Wassers von dem ungesättigten Kohlenwasserstoffradical der Angelicasäure aufgenommen würden, während die Lactonbindung erhalten bliebe, entsprechend der Gleichung:



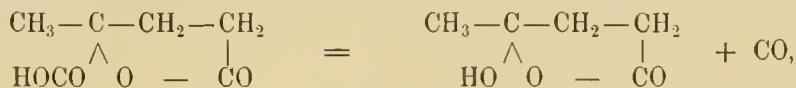
Diese Vorstellung nimmt einen ganz ungewöhnlichen chemischen Vorgang an, für den kaum eine Analogie beizubringen sein dürfte. Die Verbindungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffradicalen pflegen zwar Halogene, Halogenwasserstoff, wohl auch andere Säuren zu addiren, dass sie aber bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung irgend eines andern Agens Wasser, blosses Wasser aufnehmen, dürfte ohne Beispiel sein.

Es wird daher sehr viel wahrscheinlicher, dass die Bildung von Lävulinsäure aus Angelicalacton, worauf auch schon von anderer Seite hingewiesen wurde*), nichts anderes ist als der Uebergang von Lacton in Oxysäure; die so entstehende γ -Hydroxysäure lagert sich dann nach der so vielfach bewährten Erlenmeyer'schen Regel in die Ketonsäure um:



Die Bildung von Lävulinsäure aus Angelicalacton kann also keinen Grund abgeben, die Lävulinsäure als ein Hydroxylacton anzusehen.

2. Für die Bildung der Lävulinsäure aus Methylglutolactonsäure stellt Bredt**) die Gleichung auf



wonach das Carboxyl der Säure einfach Kohlenoxyd abspalten und das Hydroxyl zurücklassen würde. Das wäre aber wiederum eine sehr ungewöhnliche Reaction.

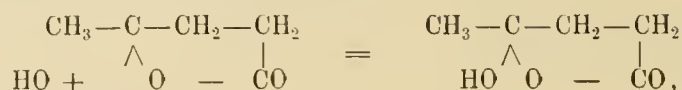
Wenn Michael hierzu bemerkt***), dass das vom Carbonyl getrennte Hydroxyl

*) Wolff L. A. 229, 280; Michael, J. f. pr. Ch. (2) 44. 124.

**) A. a. O. 314.

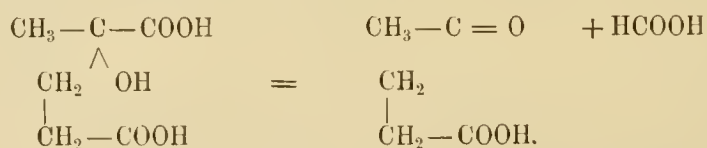
***) Z. f. pr. Ch. (2) 44, 124.

im Entstehungszustande wie Wasser auf das Lacton einwirken und so Lävulinsäure erzeugen könne, entsprechend der Gleichung

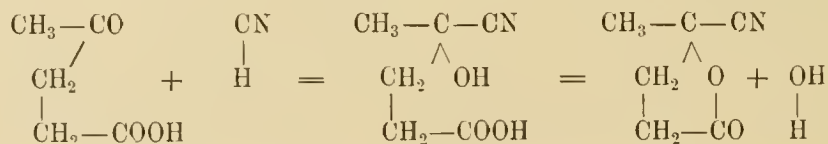


so mag die Möglichkeit eines solchen Vorganges dahingestellt bleiben, denn die Hauptsache scheint mir zu erklären, warum die Methylglutolactonsäure jene Zersetzung erleidet. Es ist denn doch nichts weniger als gewöhnlich, dass Carbonsäuren oder Lactonsäuren bei Einwirkung von Schwefelsäure einfach Kohlenoxyd verlieren. So verhalten sich nur die α -Hydroxysäuren: für diese ist es allerdings eine charakteristische Reaction, dass sie beim Erwärmen mit Schwefelsäure Ameisensäure oder deren Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Wasser abspalten, während ihr mit Hydroxyl verbundenes α -Kohlenstoffatom in Carbonyl übergeht.

Da nun die Methylglutolactonsäure das Anhydrid einer α -Hydroxysäure ist, und jene Spaltung ganz der Umsetzung entspricht, welche die α -Hydroxysäuren unter gleichen Umständen zu erfahren pflegen, so darf man als höchst wahrscheinlich, ja als sicher voraussetzen, dass die Lactonsäure gar nicht als solche, sondern hydratisirt, d. h. als Methylhydroxyglutarsäure in die Hauptreaction eintritt und dabei, wie andere α -Hydroxysäuren, eine Carbonylverbindung, in unserem Falle also eine Ketonsäure liefert, entsprechend der Gleichung



Damit in bester Uebereinstimmung steht die Bildung des Cyanvalerolactons aus Lävulinsäure und Cyanwasserstoff; dieselbe erscheint zwar nicht ausschliesslich als Addition, da auch Wasser abgespalten wird, es kann jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass der Wasserabspaltung die Addition von Cyanwasserstoff voraufgeht:

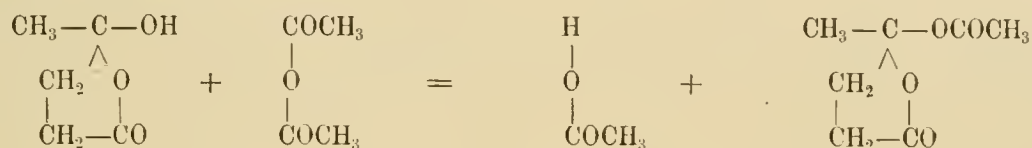


Von einer Addition der Blausäure an Lactone oder Hydroxylactone weiss man aber nichts; dagegen ist diese Reaction charakteristisch für das Carbonyl der Alde-

hyde, Ketone, Ketonsäuren: es ist denn auch Bredt*) selbst nicht entgangen, dass diese Blausäureaddition mit seiner Auffassung der Lävulinsäure in Widerspruch steht.

In Summa die Ueberführung von Lävulinsäure in Methylglutolactonsäure und ihre Wiederabspaltung aus dieser erklären sich aus der Ketonsäurenatur der Lävulinsäure vollkommen ungezwungen, während sie als ungewöhnliche und seltsame Vorgänge erscheinen würden, wenn die Lävulinsäure ein Hydroxylacton wäre.

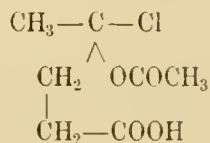
3. Veranlassung und Hauptstütze der Bredt'schen Hydroxylactonformel ist die Bildung einer beständigen Acetylverbindung aus Lävulinsäure und Essigsäureanhydrid, welchen Vorgang Bredt als einfachen Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen Acetyl auffasst:



Dass der Vorgang in dieser einfachen Weise verlaufe, wird höchst unwahrscheinlich, wenn man damit das Verhalten der Lävulinsäure gegen Acetylchlorid zusammenhält. Der Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen Acetyl sollte hier noch leichter erfolgen, man erhält aber, wie Bredt selbst nachgewiesen und ausdrücklich hervorgehoben hat**), kein Acetoxyvalerolacton, sondern Chlorvalerolacton.

Michael***) will diese Reactionen dahin erklären, dass hier in erster Linie additionelle Verbindungen entstanden, Analoga der aus Aldehyden mit Säureanhydriden oder -chloriden entstehenden Alkylidendiacetate oder -chloracetate, die weiterhin durch Abspaltung von Essigsäure in Acetoxy- bzw. Chlorvalerolacton übergehen würden.

Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit der supponirten Additionen, auf die schon Bredt†) aufmerksam gemacht hat, scheint mir auch die Umsetzung, der Michael die Bildung des Chlorvalerolactons zuschreiben will, ganz undenkbar. Denn da in dem von Michael vorausgesetzten Product der Vereinigung von Chloracetyl und Lävulinsäure



*) Liebig's Annalen 236, 227. **) ibid. 256, 335. ***) Journ. f. pr. Ch. (2) 37, 480. 44, 127.
 †) A. a. O. 256, 336.

das Chlor und das Acetoxyl in vollkommen gleichheitlicher γ -Beziehung zu dem Carboxyl stehen, so ist durchaus nicht einzusehen, warum das Chlor trotz seiner unzweifelhaft grösseren Anziehung den Wasserstoff des Carboxyls dem Acetoxyl überlassen sollte, statt nach seiner sonstigen Gepflogenheit mit dem Wasserstoff abzufahren und das Acetoxyl zurückzulassen.

Die Erklärung dieser Vorgänge wird, wie mir scheint, sehr einfach, wenn man dieselbe, absehend von allen aussergewöhnlichen und *ad hoc* erdachten Reactionen, lediglich aus dem gewöhnlichen Verhalten der in Betracht kommenden Körper und aus feststehenden Thatsachen ableitet.

Die Lävulinsäure spaltet leicht Wasser ab, um in ein ungesättigtes Lacton überzugehen. Unter der Einwirkung wasserentziehender Substanzen wie Essigsäureanhydrid oder -chlorid wird sie sich also in Angelicalacton verwandeln, während das Anhydrid in Säurehydrat, das Chlorid in Chlorwasserstoff und Essigsäure übergeht. Angelicalacton verbindet sich aber mit Chlorwasserstoff (nach Wolff*) zu Chlorvalerolacton und mit Essigsäure, wie Bredt**) gezeigt hat, zu der sogenannten Acetyl-lävulinsäure. Dass ein Körper mit ungesättigtem Kohlenwasserstoffradical Chlorwasserstoff aufnimmt, bedarf keiner weiteren Erklärung. Ob die Addition der Essigsäure mit der Anlagerung von Chlorwasserstoff in eine Kategorie gehört, mag dahingestellt bleiben; sie könnte auch analog der Einwirkung des Wassers, die schon oben besprochen wurde, verlaufen. Jedenfalls steht die Thatsache ausser Zweifel und so wird nicht nur der Uebergang der Ketonsäure in substituirte Lactone, sondern auch die Verschiedenheit der Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid ohne jegliche hypothetische Voraussetzung in einfacher Weise erklärt.

Ich glaube damit dargethan zu haben, dass das chemische Verhalten der Lävulinsäure das einer wahren Ketonsäure ist und keinen Grund bietet, diese Säure als ein Hydroxylacton aufzufassen.

*) Liebig's Annalen 229, 249.

**) A. a. O. 256, 322.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Halle](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [17](#)

Autor(en)/Author(s): Volhard Jakob

Artikel/Article: [Ueber die Synthese der Vulpinsäure und die Constitution der j - Ketonsäuren 257-278](#)