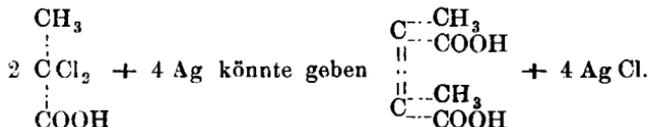


aus der  $\beta$ -Jodpropionsäure beim Erhitzen mit fein vertheiltem Silber, sowie durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hydromuconsäure entstehenden Adipinsäure zu sein.

Bei Einwirkung von 2 Atomen Silber auf je 1 Molekül  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure resultirt eine dickflüssige, vermuthlich der Reihe der Säuren  $C_n H_{2n-4} O_4$  angehörende mit der Hydromuconsäure ( $C_6 H_8 O_4$ ) identische oder wahrscheinlicher isomerische Säure:



Die nähere Untersuchung dieser Säuren behalten wir uns vor.

### 382. J. Piccard: Ueber das Cantharidin und ein Derivat desselben.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Ausser den physiologischen Wirkungen, den physikalischen Eigenschaften und der empirischen Formel  $C_5 H_6 O_2$  weiss man über das Cantharidin kaum mehr, als dass es sich zu Basen wie eine Art Anhydrid von sehr schwacher Acidität verhält.

Unter einigen von mir angestellten Versuchen etwas weiter in die chemische Kenntniss dieses interessanten Körpers zu dringen, will ich nur zwei, die ein positives Resultat hatten, heute mittheilen.

1) Drei von Hrn. F. Krafft bereitwilligst ausgeführte Dampfdichtebestimmungen nach der V. Meyer'schen Methode — bei welchem Anlass es sich zeigte, dass das reine Cantharidin die Temperatur des siedenden Schwefels ohne Zersetzung erträgt — haben ergeben: 6.36, 6.60 und 6.41. Die gewöhnlich angenommene Molekularformel, welche zur Dampfdichte 3.38 führt, muss daher zu  $C_{10} H_{12} O_4$  verdoppelt werden.

Im Uebrigen stimmen meine Elementaranalysen mit denjenigen von Regnault, Lavini und Sobrero vollkommen überein. Dagegen habe ich die von Dragendorff und Masing beschriebenen salzartigen Verbindungen des hypothetischen Cantharidinsäurehydrates nicht analysirt und muss mich daher vor der Hand jeden Urtheils darüber enthalten.

Ich füge hier nur gelegentlich bei, dass ich übereinstimmend mit allen älteren Angaben Erweichung bei  $210^\circ$ , vollständige Schmelzung bei  $218^\circ$  (corrigirt) beobachtet habe, und dass ich nicht weiss, ob die Angabe von  $250^\circ$ , die sich in einigen Lehrbüchern findet (Richter, Fittig, Wislicenus, Schorlemmer) auf einem Druckfehler oder auf neueren mir unbekanntem Bestimmungen beruht.

2) Durch Jodwasserstoffsäure wird das Cantharidin in einen neuen mit scharf ausgeprägten Eigenschaften begabten Körper umgewandelt, den ich im Folgenden Cantharsäure nennen werde.

Die Einwirkung wird am besten — nicht des Druckes, sondern der sauren Dämpfe wegen — in zugeschmolzener Glasröhre bei 100° vorgenommen; sie erfordert je nach Concentration der Jodwasserstoffsäure (1.9 oder 1.7) drei bis acht Stunden. Jedenfalls muss darauf gesehen werden, dass etwas Cantharidin unangegriffen zurückbleibt. Der Röhreninhalt wird alsdann zur Verjagung des überschüssigen Jodwasserstoffs auf dem Wasserbade soweit als möglich zur Trockne eingedampft und mit kalter Ammonflüssigkeit behandelt, welche das unzersetzte Cantharidin grösstentheils zurücklässt, alles andere mit der grössten Leichtigkeit auflöst. Versetzt man die so erhaltene Lösung mit Salz- oder Salpetersäure, so wird zunächst ein öliger, durch etwas Jod braun gefärbter Körper ausgeschieden, den man mechanisch beseitigt, und nach einigen Stunden krystallisirt die neue Cantharsäure in hübschen, aber noch stark verunreinigten Nadeln heraus. Anstatt deren Abscheidung abzuwarten, ist es zweckmässiger die saure Lösung gleich mit etwas Silbernitrat und Bleiacetat zu versetzen und nach Filtration mit Schwefelwasserstoff auszufällen; die überdies noch mit etwas Thierkohle geschüttelte Flüssigkeit ist dann farblos und liefert nach dem Eindampfen ein viel reineres Produkt. Dasselbe wird scharf getrocknet, mit Benzol ausgekocht, welches das Oel aufnimmt, wiederum mit Thierkohle, Schwefelblei und nach dem Umkrystallisiren nochmals mit Benzol behandelt. Bei diesem Reinigungsverfahren steigt der anfangs unter 100° liegende Schmelzpunkt rasch in die Höhe und bleibt definitiv bei 278° (corr.) stehen. Ausbeute circa 50 pCt. des angewandten Cantharidins.

Abgesehen vom höheren Schmelzpunkt unterscheidet sich die neue Cantharsäure vom ursprünglichen Cantharidin durch ihre Löslichkeit in Wasser (sie erfordert davon circa 12 Theile in der Siedehitze und 120 in der Kälte) und andererseits durch ihre Unlöslichkeit in Benzol. Sie ist in Alkohol ausserordentlich leicht, in Aether schwer löslich. Ihre Lösung in Glycerin zeigt, auf die Haut gebracht, keine blasenziehende Wirkung.

Die Cantharsäure krystallisirt wasserfrei und kann bei vorsichtiger Erhitzung im Capillarröhrchen vollkommen unzersetzt geschmolzen werden; wenn sie rein ist, erstarrt sie darin beim geringsten Abkühlen sogleich krystallinisch. Bei der Temperatur des siedenden Schwefels wird sie dagegen zersetzt unter Verflüchtigung einer klaren, aromatischen Flüssigkeit. Diese letztere Erscheinung, welche dem Cantharidin abgeht, dürfte über die Constitution dieser Körpergruppe Aufschluss verschaffen und soll womöglich weiter verfolgt werden.

Ein weiterer Punkt, wodurch sich beide Körper in auffallender

Weise unterscheiden, ist ihr Verhalten gegen Basen. Cantharidin löst sich in Alkalien nur mit ausgesprochener Trägheit auf und wird durch die schwächsten Säuren daraus abgeschieden. Der neue Körper hingegen ist eine sehr starke Säure, sogar eine der stärksten organischen Säuren. Sie löst sich in Alkalien, Erdalkalien und Ammon augenblicklich auf und neutralisirt sie vollkommen; die Neutralität der Flüssigkeit ist mittelst Lackmus ebenso scharf wie an Oxalsäure zu beobachten. Sie zersetzt die Carbonate unter Aufbrausen. Durch Essigsäure wird sie entweder nicht oder nur sehr unvollkommen aus ihren Salzen abgeschieden.

Ihre Salze enthalten nicht wie diejenigen des Cantharidins 2 Atome Metall auf 10 Atome Kohlenstoff, sondern nur Eins, und die Verbindung findet unter Ausschluss von Wasser statt, die Cantharsäure ist also ein einbasisches Hydrat. (Siehe weiter unten die Zusammensetzung des Baryt- und des Bleisalzes.)

In einem Punkte aber sind Cantharidin und Cantharsäure identisch, nämlich in ihrer Elementarzusammensetzung: sie sind isomer im weiteren Sinne des Wortes. Zwei unter verschiedenen Umständen ausgeführte Verbrennungen der neuen Säure gaben im Mittel:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{10}H_{12}O_4$ .
C	61.13	61.22
H	6.18	6.12
O	(32.69)	32.66.

Die Salze der Alkalien, welche sehr leicht löslich sind, entsprechen der Formel  $C_{10}H_{11}O_3 \cdot OM$ .

Eine Titration der Cantharsäure mit Barytwasser und Lackmus führte scharf zum Aequivalentgewicht 196 (krystallisirte Oxalsäure = 63). Das Salz ist ebenfalls löslich.

Damit ganz übereinstimmend ist die Zusammensetzung des Bleisalzes. Dasselbe entsteht nach dem Erkalten zusammengemischter heisser Lösungen von cantharsaurem Ammon und essigsäurem Blei in Form langer Nadeln. Dieselben wurden aus essigsäurehaltigem, heissem Wasser umkrystallisirt. Sie enthalten Krystallwasser, welches unter Verwitterung, zum Theil schon an trockener Luft, vollständig erst gegen  $120^{\circ}$  entweicht.

	Gefunden.	Berechnet nach $2(C_{10}H_{11}O_3 \cdot O)Pb$ .
C	40.28	40.20
H	3.84	3.69
Pb	34.17	34.67
O	(21.71)	21.44

Ueber die neue Säure, sowie über das Cantharidin selbst, hoffe ich später — sofern das kostspielige Material es zulässt — Weiteres mittheilen zu können.

Basel, Universitäts-Laboratorium, 6. Juli 1877.