

gewonnen, welche in braun gefärbten Blättchen krystallisirt und bei  $186^{\circ}$  schmilzt, also jedenfalls ein drittes Isomeres darstellt. Die Entstehung dieser Säure ist wohl darin begründet, dass die angewandte Bromphenyllessigsäure aus einem Gemisch von zwei isomeren Säuren bestand, eine Annahme, die durch die mittlerweile von Loring Jackson<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchungen, eine Bestätigung findet.

Die weitere Untersuchung dieser Substanzen wird noch nähere Aufklärung über die Constitution derselben ergeben.

Bonn, den 15. August 1877.

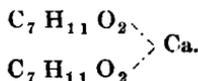
#### 421. Otto Kraft: Ueber Teracrylsäure und diaterpenylsaure Salze.

(Aus der Dissertation des Verfassers.)

(Eingegangen am 18. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die im Laboratorium des Hrn. R. Fittig begonnene Arbeit über „Teracrylsäure“ (s. diese Berichte X, 521) wurde weiter fortgesetzt. Bei Gelegenheit der Untersuchung der Spaltungsprodukte der Teracrylsäure mit schmelzendem Kalihydrat, machte ich die Beobachtung, dass diese Säure unter gewissen Verhältnissen (unter denen das längere Erhitzen des Kaliumsalzes mit conc. Kalilauge auf dem Wasserbade hervorzuhelien ist) sich vollständig ähnlich verhält wie die Isocrotonsäure, indem sie sich wie diese unter obigen Bedingungen in eine isomere Säure umwandelt. Dieselbe riecht in nicht zu verdünntem Zustand schwach nach Cymol und liefert ein in zolllangen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz, das in heissem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. Bringt man eine gesättigte Lösung dieses Salzes im zugeschmolzenen Rohr in Wasser von  $60 - 70^{\circ}$ , so scheidet sich fast momentan ein grosser Theil des Salzes aus. Beim Erkalten findet wieder, wenn auch nicht ganz vollständig, Lösung statt.

Schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade zeigt sich eine Abscheidung des Salzes in fettglänzenden Blättchen. Sowohl das in der Hitze abgeschiedene, als auch das schön krystallisirte Calciumsalz wurden der Analyse unterworfen. Für die Formel:



	Berechnet.	Gefunden.	
Ca	13.60 pCt.	13.27	13.58 pCt.

Das Silbersalz konnte in krystallisirtem Zustand nicht erhalten werden. Bei dem Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kalihydrat wurden 2 Säuren erhalten, von denen die eine sich als Ameisensäure erwies;

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1209.

die andere konnte aus Mangel an Substanz nicht weiter untersucht werden.

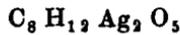
Hempel giebt an (Ann. 180, 81), dass er ein dem diaterebin-sauren Barium analoges diaterpenylsaureres Barium nicht hätte erhalten können, da sich dasselbe beim Eindampfen unter Bildung von kohlen-saurem Baryt in das saure Salz zersetzte. Er fand bei der Analyse 11 pCt. Barium zu wenig.

Um ein diaterpenylsaureres Silber darzustellen, wiederholte ich den Versuch und fand, dass die Salze der „Diaterepenylsäure“ sehr be-ständig sind.

Ich löste 3 Gr. reiner Terpenylsäure in wenig Wasser, setzte in der Wärme einen Ueberschuss von Barythydrat hinzu, leitete durch die kochende Flüssigkeit  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Kohlsäure und filtrirte den kohlen-sauren Baryt ab. Das Filtrat theilte ich in zwei Theile.

Die eine Hälfte wurde in der Kälte mit Silbernitrat versetzt, Es entstand sofort ein weisser, käsiger Niederschlag. Derselbe wurde gewaschen und bei 100° getrocknet. Bei dieser Temperatur bräunt er sich nur wenig und bleibt als eine harte Masse zurück.

Die Analyse ergab die Formel für ein diaterpenylsaureres Silber



	Berechnet.	Gefunden.
Ag	53.46 pCt.	53.47 pCt. bei 0.763 Substanz.

Der diaterpenylsaure Aethyläther, erhalten durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl, riecht in der Wärme eigenthümlich, bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht und ist dann fest.

Die andere Hälfte des Filtrats wurde auf dem Wasserbade ein-gedampft, die Flüssigkeit trübte sich und es entstand ein weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und die Lösung weiter ein-gedampft, wobei sich dicke Krystalle abschieden, die durchaus keinen kohlen-sauren Baryt enthielten. Dieselben wurden in Wasser wieder aufgelöst, mit der neutralreagirenden Mutterlauge vereinigt und ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Nach einigen Tagen schieden sich zum Theil schön gruppirte Nadelchen ab, die anfangs bei 100° später bei 130° getrocknet, annähernd den Bariumgehalt des „Diaterepenyl-sauren Bariums“ zeigten.

	Berechnet für $C_8 H_{12} Ba O_5$	Gefunden.
Ba	42.15 pCt.	41.57 pCt.

Während des Trocknens von 100 — 130° verlor das Salz ein Mol. Krystallwasser.

Die neutrale Mutterlauge brachte ich im zugeschmolzenen Rohr in Wasser von 90 — 95°, wobei Abscheidung des diaterpenyl-sauren Bariums (theilweise in Nadelchen, die sich beim Erkalten fast ganz

wieder auflösten) stattfand. Es ist somit das Verhalten während des Eindampfens erklärt.

Sodann möchte ich noch erwähnen, dass ich bei der Oxydation des Terpentinöls mit saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure ausser Terephtalsäure noch eine andere Säure, mit Eigenschaften ähnlich denen der Isophtalsäure, gefunden habe. Es war nicht möglich sie von der Terephtalsäure zu trennen.

Die zwei Säuren entstehen gleich zu Anfang der Reaction im Oxydationskolben und bilden mit Chromoxyd einen festen, grünlichen, harzigen Körper, der auf dem Oxydationsgemisch schwimmt.

Auffallend ist es, dass die Terephtalsäure, wenn sie mit der oben genannten Säure gemengt ist, sich z. B. in Methylalkohol in nicht unbeträchtlicher Menge mit auflöst, wie dies bei der Darstellung des Methyläthers zu beobachten war.

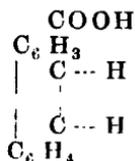
Zürich, den 15. August 1877.

**422. F. E. Japp und G. Schultz: Ueber Phenanthrencarbonsäure.**  
(Eingegangen am 20. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Das von uns benutzte Ausgangsmaterial war ein mehrmals aus Alkohol umkrystallisiertes Phenanthrenpräparat, welches nur noch geringe Mengen von Anthracen enthält. Es wurde zunächst durch längeres Erhitzen mit dem gleichen Gewichte conc. Schwefelsäure bei 100° in die Monosulfosäure und diese in ihr Kalksalz verwandelt.

Auf die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren entstehenden Nebenprodukte werden wir bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Das phenanthrensulfosaure Calcium konnten wir durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht von seinen Beimengungen befreien. Durch Destillation des daraus dargestellten Kaliumsalzes mit Blutlaugensalz erhielten wir ein ölförmiges theilweise erstarrendes Nitril, welches wir mit alkoholischem Kali verseiften. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung konnte aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure eine Säure in weissen, voluminösen Flocken ausgefällt werden, die sich als die erwartete Phenanthrencarbonsäure



erwies.