

Es vereinigt sich leicht mit Jodmethyl und bildet damit aus heissem Alkohol in kleinen Prismen sich ausscheidende Krystalle. Schmelzpunkt  $151^{\circ}$ . Diese werden wieder durch Alkali unter Abspaltung von Mercaptan und Jodwasserstoff in das *o*-Tolylcarbamin-

thioäthylen,  $O:::C \begin{array}{l} \nearrow N_7H_7 \\ \searrow S \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} CH_2 \text{---} CH_2$ , durch *o*-Toluidin in die ursprüngliche *o*-Aethylenbase verwandelt, verhalten sich also analog der in der Parareihe näher beschriebenen Verbindung.

## 262. W. Roser: Ueber Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinöl.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

{(Eingegangen am 2. Juni.)}

In diesen Berichten XV. 283 habe ich in einer Anmerkung kurz einer Säure von der Zusammensetzung der Acrylsäure erwähnt, welche ich aus den Oxydationsprodukten des Terpentinöls, wie sie bei der Darstellung der Terebinsäure erhalten werden, gewann. Die weitere Untersuchung derselben legte Beziehungen zu anderen schon bekannten Verbindungen klar, welche wohl eine vorläufige Mittheilung nicht uninteressant machen. —

Zur Darstellung der Säure wurde die Mutterlauge der Terebinsäure, eine dicke, gelbe Masse, welche noch freie Salpetersäure enthielt, der Destillation unterworfen; nach dem Abdestilliren des Wassers und der Salpetersäure schäumt die Masse sehr und unter gleichzeitiger Entwicklung von viel Kohlensäure und etwas Stickoxyd destillirt ein hellgelbes Oel, welches bei guter Kühlung öfter schon in der Kühlröhre krystallisirt. Die Destillation wurde bis zur Erweichung der Retorte fortgesetzt und ziemlich viel Kohle als Rückstand erhalten. Aus dem Destillat, welches aus einer öligen, schweren und einer wässerigen Schicht bestand, werden die in Aether löslichen Bestandtheile vereinigt. Diese wurden mit Natronlauge neutralisirt und die indifferenten Körper durch Ausziehen mit Aether entfernt. Die durch Salzsäure wieder ausgeschiedenen, sauren Produkte wurden sodann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wodurch man die oben erwähnte saure Verbindung im Destillat, zum grossen Theil schön krystallisirt, erhält; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sie passend gereinigt.

So dargestellt besteht die Verbindung aus grossen, farblosen, weichen, perlmutterglänzenden Blättern; sie sublimirt sehr leicht, langsam sogar schon beim Liegen an der Luft; in kaltem Wasser ist sie

wenig löslich, in heissem leichter, in Alkohol oder Aether sehr leicht löslich. Bei langsamer Ausscheidung aus Wasser bildet sie rautenförmige Tafeln. Sie schmilzt bei  $96^{\circ}$  und destillirt bei  $223^{\circ}$  ohne merkliche Zersetzung. Elementaranalysen und eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf (gefunden 4.22, berechnet 4.33 pCt.) ergaben die molekulare Zusammensetzung  $C_6H_6O_3$ .

In wässriger Lösung reagirt der Körper stark sauer und zersetzt kohlen-saure Salze. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Das Calciumsalz,  $C_6H_6O_4Ca$ , ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem, beim Erwärmen der Lösung scheidet es sich in kleinen Nadeln ab. Das Baryumsalz,  $C_6H_6O_4Ba$ , verhält sich wie das Calciumsalz. Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber wird das Silbersalz,  $C_6H_6O_4Ag_2$ , ein voluminöser, leichtbeständiger, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen des Silbersalzes bildet sich nach der Gleichung



die ursprüngliche Verbindung zurück.

Mit Eisenchlorid giebt die Lösung des Natronsalzes eine dunkelrothe Färbung, mit salpetersaurem Blei und Quecksilberchlorid voluminöse, krystallinische Niederschläge. Bei Behandlung der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure bildet sich der bei  $235^{\circ}$ — $240^{\circ}$  siedende Aethyläther. Der Methyläther aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt, ist flüssig. Phosphor-pentachlorid im Kolben mit der Verbindung erhitzt, ist ohne Einwirkung.

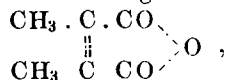
Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird die Verbindung nicht angegriffen, durch das Oxydationsgemisch, chromsaures Kali und Schwefelsäure aber wird sie glatt in 2 Moleküle Essigsäure und Kohlensäure zerlegt.



0.600 g der Verbindung ergaben 0.7290 g essigsäures Calcium, entsprechend 96 pCt. der nach der Gleichung berechneten Menge.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass der fragliche Körper das Anhydrid  $C_6H_6O_3$  einer zweibasischen Säure  $C_6H_8O_4$  ist, welche selbst nicht beständig aus ihren Salzen freigemacht in Anhydrid und Wasser zerfällt.

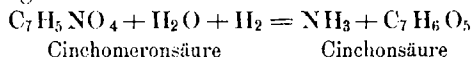
Das lactonartige Verhalten (die spontane Anhydridbildung) des Körpers, auf welches ich in der folgenden Mittheilung zurückkomme, und die Spaltung des Körpers bei der Oxydation machen nun sehr wahrscheinlich, dass er nach folgender Formel constituirt



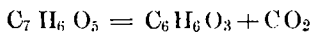
also das Anhydrid der Dimethylfumarsäure ist. Ein weiterer Beweis hierfür wird wohl durch Ueberführung in Dimethylbernsteinsäure zu geben sein. Die diesbezüglichen Versuche sind im Gange und ich werde über die Resultate später Mittheilung machen.

Die Constitution eines Dimethylfumarsäureanhydrid für die Verbindung  $C_6H_6O_3$  hatte ich aus meinen Versuchen abgeleitet, als ich auf die von Weidel beschriebene Pyrocinchonsäure aufmerksam wurde. Durch eine Dampfdichtebestimmung ermittelte Weidel<sup>1)</sup> für diese die Zusammensetzung  $C_6H_6O_3$ , während er früher<sup>2)</sup> die Molekülgrösse  $C_{10}H_{10}O_5$  annahm. Die wenigen Angaben, welche Weidel über die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze macht, stimmen mit meinen Beobachtungen überein, abgesehen von Abweichungen, welche wohl auf geringe Verunreinigungen in Weidel's Säure zurückzuführen sind, so der Schmelzpunkt  $91^0$  statt  $96^0$  und der Siedepunkt  $213-215^0$  statt  $223^0$ . Bei den charakteristischen Merkmalen ist kein Zweifel an der Identität der Verbindungen möglich. Auch die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation hat Weidel beobachtet, über die Natur der Pyrocinchonsäure und ihre Basicität hat er sich auf Grund der Molekulargrösse  $C_6H_6O_3$  nicht geäußert, nach dem oben Gesagten ist sie das Anhydrid einer zweibasischen Säure, für welche man zweckmässig die Bezeichnung Pyrocinchonsäure beibehält.

Der empirische Zusammenhang der Pyrocinchonsäure mit Cinchonsäure und Cinchomeronsäure lässt sich nach Weidel durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Cinchomeronsäure                      Cinchonsäure



Cinchonsäure    Pyrocinchonsäure.

Die Cinchomeronsäure ist zweibasisch. Aus Weidel's Analysen der Salze der Cinchonsäure  $C_7H_6O_5$  ( $C_7H_6O_5 \cdot Ag_2O$  gefunden Ag. 52.62, berechnet 53.73;  $C_7H_6O_5 \cdot CuO$ , gefunden Cu 25.02 und 25.11, berechnet 25.45;  $C_7H_6O_5 \cdot CaO$  Ca. gefunden 17.80 und 17.68, berechnet 17.69) ergibt sich, dass auch diese das Anhydrid einer zweibasischen Säure ist, da die Salze ganz analog denen der Pyrocinchonsäure gebildet sind.

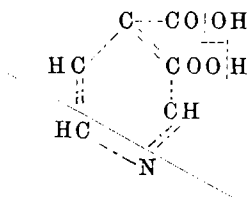
In welcher Form die bei dem Uebergang der Cinchonsäure in Pyrocinchonsäure austretende Kohlensäure oder deren Elemente in ersterer Säure enthalten sind, muss vorläufig unentschieden bleiben. Die Entstehung eines Carboxyl in Gegenwart von nascirendem Wasser-

1) Diese Berichte XII, 1147.

2) Ann. Chem. Pharm. 173, 107.

stoff, sei es in der gewöhnlichen Form, oder wie in den Lactonen, oder in dem Lactid gebunden, ist gleich unwahrscheinlich, und wir kennen keine anderen Bindungsformen, welche unter irgend welchen Reaktionsbedingungen eine Kohlensäureabspaltung voraussehen lassen.

Nimmt man die von Skraup<sup>1)</sup> aufgestellte Formel für die Cinchomeronsäure<sup>2)</sup> an, so lässt sich, mit Uebergang von dem noch wenig untersuchten Zwischenprodukt der Cinchonsäure, ihre Spaltung in dem folgenden Schema andeuten:



Auch die von Schwanert<sup>3)</sup> unter dem Namen Metacamphresinsäure unvollkommen beschriebene Säure, für welche die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$  aufgestellt ist, dürfte, namentlich in Anbetracht des dem Terpentingöl nahe stehenden Ausgangsprodukts, des Camphers, und der gleichen Entstehungsweise kaum etwas anderes sein, als Pyrocinchonsäureanhydrid. Ebenso ist wohl die neben Metacamphresinsäure nach Schwanert entstehende Pyrocampphresinsäure nur unreines Pyrocinchonsäureanhydrid. Ob die Camphresinsäure, die Muttersubstanz der oben genannten beiden Säuren, welche nach Kachler kein einheitlicher Körper ist, vielleicht Cinchonsäure enthält, hoffe ich demnächst entscheiden zu können.

Die von Fittig<sup>4)</sup> untersuchte Xeronsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , ist das vollkommene Analogon der Dimethylfumarsäure (Pyrocinchonsäure). Sie selbst ist nicht beständig, sondern zerfällt aus ihren Salzen abgeschieden in Wasser und Anhydrid, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist; die Calcium- und Baryumsalze der Xeronsäure sind, wie die der

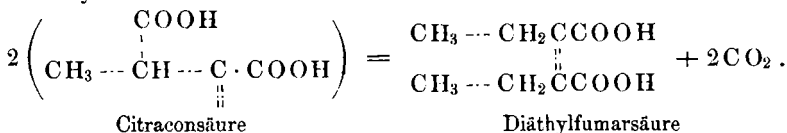
<sup>1)</sup> Monatsh. für Chemie 1880, 806.

<sup>2)</sup> Die Bibasicität der Cinchomeronsäure erhält sich in den aus ihr entstehenden beiden Säuren, auffallend aber ist, dass in jener keine Neigung zur Anhydridbildung vorhanden sein soll. Skraup giebt für sie den Schmelzpunkt 158—159° und beobachtet bei dem Schmelzen lebhaft Gasentwicklung, während die anderen Beobachter einen viel höheren Schmelzpunkt (249—251°) fanden. Haben die Letzteren den Schmelzpunkt des Anhydrids beobachtet und beruht die beobachtete Gasentwicklung auf Wasserabspaltung, oder liegt ein Druckfehler vor?

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 128, 85.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 59.

Pyrocinchonsäure, in kaltem Wasser löslicher als in heissem. Man dürfte daher veranlasst sein, ihr auch eine analoge Constitution zuzuschreiben und da sie aus Citraconsäure entsteht, liegt es nahe, sie als Diäthylfumarsäure aufzufassen:



Bei der Oxydation müsste die Xeronsäure dann 2 Moleküle Propionsäure liefern.

### 263. W. Roser: Ueber die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. Juni.)

Die freiwillige Abspaltung von Wasser aus einer zweibasischen Säure, wie sie bei der in der vorliegenden Mittheilung erwähnten Dimethylfumarsäure stattfindet und auch schon früher bei Xeronsäure<sup>1)</sup> (Diäthylfumarsäure?) und Diphenylfumarsäure<sup>2)</sup> beobachtet wurde — auch Cinchonsäure gehört hierher — erinnert an das Verhalten der  $\gamma$ -Oxysäuren, welche Wasser abspalten und in Lactone übergehen. Diese sind nach ihrer Constitution »innere Säureäther«, welche Benennung der noch gebräuchlichen »inneren Anhydride« unbedingt vorzuziehen ist. Ihnen an die Seite stellen sich die »inneren Amide«, als welche man z. B. Oxindol, Isatin bezeichnen kann; ein dahin gehöriger Körper der Fettreihe ist kürzlich von L. Haitinger<sup>3)</sup> aus Glutaminsäure, einer  $\gamma$ -Amidosäure, erhalten worden und aus diesem bildete sich beim Erhitzen Pyrrol<sup>4)</sup>. Die »inneren Anhydride« der vier oben erwähnten Säuren gehören einer dritten Classe von Verbindungen an, für deren bestimmte Abgrenzung von den Anhydriden, welche aus mehrbasischen Säuren bei der Destillation entstehen, wir vorläufig keine Merkmale kennen; auf die leichte Anhydridbildung der Citraconsäure, Brom und Chlorcitraconsäure will ich nur hiiweisen.

<sup>1)</sup> Annalen 188, 159.

<sup>2)</sup> Reimer, diese Berichte XIII, 743.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 1882, 228.

<sup>4)</sup> Auch die von Pinner (diese Berichte VV, 584) dargestellte Mesitylsäure ist nach seinen Untersuchungen ein inneres Amid.