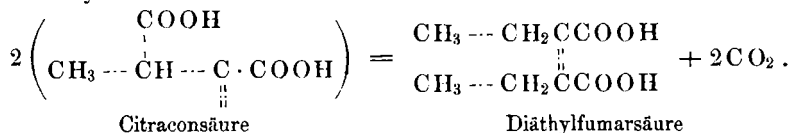


Pyrocinchonsäure, in kaltem Wasser löslicher als in heissem. Man dürfte daher veranlasst sein, ihr auch eine analoge Constitution zuzuschreiben und da sie aus Citraconsäure entsteht, liegt es nahe, sie als Diäthylfumarsäure aufzufassen:



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 Xeronsäure¹⁾ (Diäthylfumarsäure?) und Diphenylfumarsäure²⁾ beobachtet wurde — auch Cinchonsäure gehört hierher — erinnert an das Verhalten der γ -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. Haitinger³⁾ aus Glutaminsäure, einer γ -Amidosäure, erhalten worden und aus diesem bildete sich beim Erhitzen Pyrrol⁴⁾. 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.

¹⁾ Annalen 188, 159.

²⁾ Reimer, diese Berichte XIII, 743.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 1882, 228.

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

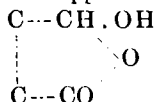
Es scheint, dass jede zu einer Carboxylgruppe in γ -Stellung (vielleicht auch δ -Stellung in Anbetracht, z. B. der Anhydridbildung der Glutarsäure beim Erhitzen und des Pyridins, welches gewissermaassen homolog dem Pyrrol ist) befindliche Hydroxyl- oder Amidgruppe zu mehr oder weniger leicht ¹⁾ erfolgender Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls Veranlassung giebt, ganz abgesehen von Substitutionen innerhalb des Lactonringes.

In diesem Sinne kann man die dem Bernsteinsäureanhydrid näheren Homologen ²⁾ mit den entsprechenden Lactonen vergleichen:



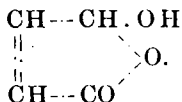
Die Anhydride erscheinen darnach als substituierte Lactone, die ersteren enthalten die Carboxylgruppe CO an Stelle des in den letzteren Methylens, und man gelangt durch eine solche Auffassung zu einem weiteren Gesichtspunkt, betreffend den intramolekularen Wasser-
austritt.

Zwischen den Anhydriden und Lactonen existiren Körper einer mittleren Oxydationsstufe, welche als γ -Oxylactone aufgefasst werden können und in denen die Gruppe



enthalten ist. Ihre Entstehung kann man erwarten durch Wasserabspaltung aus γ -Dioxyssäuren oder aus den diesen entsprechenden Aldehydsäuren durch Umlagerung resp. Aufnahme und Wiederabgabe von Wasser.

Ein Körper dieser Klasse ist wahrscheinlich der von Limpricht dargestellte sogenannte Halbaldehyd der Fumarsäure, nämlich Oxycrotonlacton:



Dieser Halbaldehyd, das Bromprodukt $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_2$ und die durch Reduktion aus ihnen entstehenden Verbindungen sollen auf ihre Lactonnatur geprüft werden.

¹⁾ Nicht jede γ -Oxysäure spaltet freiwillig Wasser ab, wie z. B. die Zuckersäure und die aus Chlorhydrin mit Cyankalium entstehende β - γ -Dioxybuttersäure.

²⁾ Man unterscheidet passend Homologe der Malonsäure und der Bernsteinsäure.