

krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser ausgewaschen und stellen, aus Alkohol umkrystallisirt, den *m*-Toluyglycocolläthyläther dar; er bildet flache, beiderseitig abgestumpfte (sechseckige) Platten, die bei 68° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Salzsäure, dagegen sehr schwer in heissem Wasser lösen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Theorie für $\text{CH}_2 \cdot \begin{matrix} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$		Gefunden
C	68.39	68.11 pCt.
H	7.77	8.04 »
N	7.25	7.43 »

Lässt man den *m*-Toluyglycocolläther in absolutem Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt, 24 Stunden stehen, so scheidet sich, wenn die Lösung langsam verdunstet, das Amid des Toluyglycocolls in zolllangen, speerförmigen Nadeln aus; es soll später genauer untersucht werden.

#### 408. W. Roser: Zur Kenntniss der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure.

[Aus dem chemischen Institute zu Marburg.]

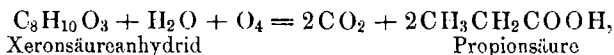
(Eingegangen am 15. August.)

In diesen Berichten XV. 1321 wies ich auf die Aehnlichkeit der Pyrocinchonsäure mit Xeronsäure hin und sprach die Ansicht aus, dass den beiden Verbindungen auch eine analoge Constitution zukomme. Das lactonähnliche Verhalten und die Bildung der Essigsäure bei der Oxydation der Pyrocinchonsäure machten für diese die Constitution einer Dimethylfumarsäure wahrscheinlich. In der Xeronsäure vermuthete ich dem entsprechend die Diäthylfumarsäure; »bei der Oxydation müsste die Xeronsäure dann 2 Moleküle Propionsäure liefern.«

Inzwischen war es mir möglich, den Oxydationsversuch auszuführen; 0.66 g xeronsaures Calcium (eine Calciumbestimmung ergab 17.83 pCt., berechnet 17.54 pCt.) wurden mit 2 g Kaliumbichromat und mit durch 3 Volume Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Bald färbte sich die Flüssigkeit grün, es entwickelte sich Kohlensäure und es trat der Geruch nach einer Fettsäure auf. Nach zwei Stunden waren die Oeltropfen des Xeronsäureanhydrids vollkommen verschwunden; es wurde wiederholt mit Wasser auf ein kleines Volum abdestillirt und das Destillat nach der Neutralisation mit Calciumcarbonat eingedampft. Der Rückstand bestand aus 0.43 g eines leicht

löslichen Calciumsalzes. Durch Umsetzung mit Silbersalpeter wurde ein Silbersalz erhalten, welches 60.57 pCt. Silber enthielt (propionsaures Silber enthält 59.64 pCt. Ag). Die durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewonnene Fettsäure gab mit Bleiglätte behandelt ein Salz, welches die Eigenschaften des von Linnemann<sup>1)</sup> beschriebenen basisch propionsauren Bleis besitzt.

Auf Grund dieser, wenn auch mit sehr wenig Substanz gemachten Beobachtungen, glaube ich die Oxydation der Xeronsäure durch folgende Gleichung ausdrücken zu können:



und damit eine Stütze für die Ansicht gewonnen zu haben, dass Pyrocinchonsäure und Xeronsäure homologe Verbindungen sind.

Nebenbei will ich bemerken, dass die Xeronsäure, wie die Pyrocinchonsäure zuerst süsse und später bittere Geschmacksempfindung hervorruft.

Aus der Pyrocinchonsäure entsteht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Zu ihrer Darstellung wurde Pyrocinchonsäure mit 52 pCt. Jodwasserstoffsäure 4—5 Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt; die durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, zur Wiedergewinnung unveränderter Pyrocinchonsäure, und der Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Nach dem Kochen mit Thierkohle erhält man die aus Wasser leicht in mikroskopisch kleinen Prismen krystallisirende Säure ganz rein (gefunden 49.08 pCt. Kohlenstoff, 7.08 pCt. Wasserstoff, berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ : 49.31 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff). Die Säure schmilzt bei  $190^\circ$  unter Zersetzung; es spaltet sich Wasser ab.

Die vorliegende Säure hat die Zusammensetzung einer Dimethylbernsteinsäure; sie theilt mit der von Pinner erhaltenen asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure<sup>2)</sup> die Eigenschaft, sich bei  $190^\circ$  unter Wasserabspaltung zu zersetzen, während sie sich von der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure<sup>3)</sup> durch ihre grössere Krystallisationsfähigkeit unterscheidet. Eine weitere Untersuchung ist noch nothwendig, jedoch ist die Identität mit der ersteren wahrscheinlich.

Während man aus dem Verhalten der Pyrocinchonsäure bei der Oxydation (2 Moleküle Essigsäure) auf eine symmetrische Constitution schliessen musste, ergiebt sich für deren Reduktionsprodukt mit Wahrscheinlichkeit eine asymmetrische Constitu-

1) Ann. Chem. Pharm. 160, 223.

2) Pinner, diese Berichte XV, 582.

3) Hardtmuth, Ann. Chem. Pharm. 192, 143.

tion. Bei einer der Reaktionen — Oxydation oder Reduktion — hätte dann eine Umlagerung stattgefunden, ähnlich derjenigen, welche von Fumarsäure zu Maleinsäure (von Diphenyl(Diphenylen)äthan- zu (Diphenylen)methan-derivaten — Hydrobenzöine, Benzophenon; Benzil, Diphenylglycolsäure; Phenantrenchinon, Diphenylenglycolsäure —, von Pinakonen zu Pinakolinen) führt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und es ist auch eine Vergleichung des Verhaltens mehrbasischer ungesättigter Säuren gegen verschiedene Oxydationsmittel schon in Angriff genommen.

#### 409. L. Czimatis: Ueber gemischte, aromatische, tertiäre Phosphine und die Verbindungen derselben mit Schwefelkohlenstoff.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 18. August.)

Nachdem von Panek und dem einen von uns<sup>1)</sup> eine bequeme Methode zur Darstellung der Homologen des Phosphenylchlorids gefunden war, konnte die Darstellung der entsprechenden, alkylirten, aromatischen Phosphine keine Schwierigkeit mehr bieten. In der That ist es uns leicht gelungen, durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die aromatischen Phosphorchlorüre diese Verbindungen zu erhalten. Die Einwirkung von Zinkmethyl und -äthyl auf Tolylyphosphorchlorür ist noch eine sehr heftige, so dass eine Verdünnung mit Benzol und Abkühlen nöthig ist, während das Xylylyphosphorchlorür viel träger gegen die Zinkalkyle reagirt. Nachdem das Verdünnungsmittel abdestillirt, wurde die Zinkdoppelverbindung in bekannter Weise mit Natronlauge<sup>2)</sup> zersetzt und die abgeschiedene Base getrocknet und fraktionirt.

*p*-Dimethyltolylphosphin,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ P(CH_3)_2 \end{matrix}$ . Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 210° siedet und bei -10° nicht erstarrt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	71.05	71.48 pCt.
H	8.55	8.60 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 203.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung käuflichen Zinkalkyls trat zuweilen eine Abscheidung von zwei nicht mischbaren Schichten ein, von denen die untere dickflüssige sich mit Wasser (nicht mit Natronlauge) mischen liess und wahrscheinlich aus Phosphinoxyd bestand, herrührend von einem Gehalt des Zinkalkyls an Zinkalkylat.