

14. Morphin. Berechnet 4.62 pCt. Stickstoff.

0.2441 g ergaben 0.0119 g Stickstoff = 4.50 pCt.

15. Indigotin aus Propiolsäure. Berechnet 10.68 pCt. Stickstoff.

0.341 g ergaben 0.03598 g Stickstoff = 13.55 pCt.

Die in dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate sprechen für eine allgemeine Anwendbarkeit der Methode sowohl bei organischen wie bei anorganischen Stickstoffverbindungen. Nur bei Diazoverbindungen sind die Resultate noch unbrauchbar. Nach den Methoden A, B und C wurde bei diesen Verbindungen keine Spur Ammoniak gebildet, bei Methode C jedoch wurde für Diazosalicylsäure eine 3.45 pCt. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak erhalten. Wahrscheinlich lassen sich auch hier bei Anwendung längerer Röhren noch befriedigende Resultate erzielen. Dass Indigo, Morphin und ähnliche Verbindungen, bei welchen man die Will-Varrentrapp'sche Methode bisher als nicht anwendbar betrachtete, schon mit dieser befriedigende Resultate geben, wenn man die Entstehung eines Kanals möglichst vermeidet, hat bereits Kjeldahl (l. c.) gezeigt. Schliesslich will ich noch erwähnen, dass einige neue Versuche, bei denen ein Gemenge von 1 Theil Zucker mit 20 Theilen Natronkalk als Vorlegemasse diente, gleichfalls sehr befriedigend ausfielen. Den HHrn. Prof. W. von Miller, Privatdozent Dr. Zimmermann, Dr. Gattermann und vor allem Hrn. Dr. Goldberg, welcher mir das ganze bei seinen Versuchen erübrigte Material überliess, spreche ich für die gütige Zuwendung chemisch reiner Verbindungen meinen herzlichsten Dank aus.

Hannover. Chem. Laborat. der königl. Thierarzneischule.

#### 161. Carl Hell und R. Rempel: Ueber einige Derivate der Normalkorksäure.

(Eingegangen am 13. März.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Derivate der normalen Korksäure, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit Fr. Gantter<sup>1)</sup> schon früher veröffentlicht hatte, theilen wir weitere Beobachtungen mit, welche wir bei der Einwirkung wässriger und alkoholischer Alkalilösungen auf die Mono- und Dibromkorksäure gemacht haben.

Als Ausgangsmaterial diente uns eine grössere Menge reiner Korksäure, welche wir in der bekannten Weise durch Oxydation des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 142.

Ricinusöls mittelst Salpetersäure dargestellt hatten. Wir haben bei dieser Gelegenheit auch noch andere Oele, namentlich eine grössere Menge Rüböl oxydirt, um zu erfahren, ob dasselbe nicht als Ersatz für das theurere Ricinusöl dienen könnte, haben aber keine günstigen Resultate dabei erzielt. Während aus 2 kg Rüböl nur etwa 15 g reine Korksäure erhalten wurden, gab dieselbe Quantität Ricinusöl bei genau in gleicher Weise eingehaltenen Versuchsbedingungen mehr als das 10fache, über 150 g reiner Korksäure. Die Bromirung der Korksäure geschah in der schon früher beschriebenen Weise. Geschmolzene und fein gepulverte Korksäure wurde mit  $\frac{1}{1000}$  ihres Gewichts amorphen Phosphors innig zusammengerieben und in Mengen von je 10 g mit 4.5—5 ccm Brom in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade erhitzt. Nachdem die Farbe des Broms verschwunden, wurden die Röhren geöffnet und ihr Inhalt mit warmem Wasser behandelt, wobei der grösste Theil in Lösung ging, während ein schweres schlammiges Pulver von Dibromkorksäure zurückblieb, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser vollends ganz rein erhalten werden konnte. Der in dem heissen Wasser gelöst gebliebene Theil schied sich beim Erkalten zunächst als schweres Oel ab, das bald erstarrte. Die fest gewordene leicht zu zerdrückende Masse wurde durch Ausbreiten auf Filtrirpapier getrocknet, fein zerrieben und mit Aether behandelt, wobei unveränderte Korksäure zurückblieb. Die ätherische Lösung hinterliess einen krystallinisch erstarrenden Rückstand, welcher beim Behandeln mit warmem Wasser wieder etwas Dibromkorksäure ungelöst zurückliess, während durch theilweises Erstarrenlassen der sich beim Erkalten der wässrigen Lösung ölarartig abscheidenden Produkte und Trennung des fest gewordenen von dem flüssig gebliebenen mittelst des Saugfilters eine weitere Menge von Dibromkorksäure und Korksäure abgeschieden werden konnte. Die flüssig gebliebenen Antheile liess man wieder erstarren, was jetzt bedeutend längere Zeit erforderte, und behandelte sie in der angegebenen Weise successive mit Aether und Wasser, und dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich keine Dibromkorksäure und Korksäure mehr ausschied und ein nach Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten einheitliches Produkt vorzuliegen schien. Wie unsere Beobachtungen bei der Darstellung der Oxykorksäure jedoch gezeigt haben, ist es auf diese Weise schwer, zu einem ganz reinen Präparat zu gelangen. Wird die successive Behandlung mit Aether und Wasser nicht sehr häufig wiederholt, so enthält dasselbe stets noch beträchtliche Mengen von Korksäure und Dibromkorksäure, wie es scheint in ziemlich gleichem molekularem Verhältniss, so dass die Verunreinigung durch die Analyse nicht erkannt werden kann. Wir haben daher nach einem besseren Trennungsmittel gesucht, und in dem Chloroform, worin die Korksäure fast nicht, und auch die Dibromkorksäure schwer löslich ist,

wenigstens theilweise ein solches gefunden. Die Analyse der durch wiederholte Chloroformbehandlung gereinigten Monobromkorksäure entsprach jedoch auch nur sehr annähernd den berechneten Werthen. Es wurde jetzt bedeutend zu viel Brom und zu wenig Kohlenstoff erhalten. Das Chloroform hatte wohl die Korksäure, nicht aber die Dibromkorksäure zu beseitigen vermocht. Durch wiederholtes Behandeln des mit Chloroform gereinigten Präparats mit lauwarmem Wasser (höchstens 35°) wodurch die Monobromkorksäure in ein Oel verwandelt wurde, das durch Absaugen von der pulverig bleibenden Dibromkorksäure getrennt werden konnte, gelang es ein auch den Ansprüchen der Analyse genügendes Präparat zu erhalten.

Eine Brombestimmung ergab 31.9 pCt. Brom, während die Formel 31.6 pCt. Brom verlangt. Die reinste auf diese Weise erhaltene Monobromkorksäure ist eine weisse krystallinische Substanz, die bei 100—101° schmilzt und beim Erkalten langsam zu einer paraffinartigen Masse erstarrt. In Aether und Alkohol ist sie äusserst leicht, in Chloroform beträchtlich und vollständig, in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. In kaltem Wasser löst sie sich wenig, in heissem dagegen in jedem Verhältniss und beim Erkalten scheidet sie sich als schweres Oel ab, das erst nach Verdunsten des überschüssigen Wassers zu einer krystallinischen Masse zu erstarren beginnt. In Berührung mit Wasser wird sie schon bei 30—35° in ein Oel verwandelt. Bei 140—150° fängt sie an, sich unter Bromwasserstoffabspaltung zu zersetzen.

Bezüglich der Dibromkorksäure haben wir den früheren Angaben nur wenig hinzuzufügen. Wir erhielten sie in glasglänzenden, zu Büscheln vereinigten schönen Nadeln, die bei 173° schmelzen, in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, in Chloroform, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Wenig über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobromkorksäure erhielten Gantter und Hell eine kleine Menge einer bei 165 bis 170° schmelzenden Säure, welche sie als Suberconsäure  $C_8H_{12}O_4$  ansprachen, von welcher jedoch wegen der ungenügenden Menge keine Analysen gemacht werden konnten. Wir haben diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt, und zunächst auch eine zwischen 150—170° schmelzende schwerlösliche Säure erhalten. Als wir jedoch diese Säure wiederholt umkrystallisirten, stieg der Schmelzpunkt immer höher und schliesslich wurde eine kleine Menge eines Körpers erhalten, welcher bei 225—230°, ohne vollkommen zu schmelzen, in Nadeln sublimirte und der sich in vielem Wasser erst nach längerem Kochen löste. Aus den vereinigten Mutterlaugen dagegen wurde wieder eine Säure vom Schmelzpunkt 150—170° erhalten. Als dieselbe aus star-

ker Salpetersäure umkrystallisirt wurde, erhielt man durch Zerstörung der höher schmelzenden Säure, reine Korksäure. Die letztere durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser aus dem Säuregemenge zu isoliren, gelang dagegen nicht, und auch ein Versuch durch Ueberführen in das Baryumsalz und Umkrystallisiren des letzteren eine Trennung herbeizuführen hatte, vielleicht wegen Mangel an Substanz, nur theilweisen Erfolg. Wir konnten jedoch soviel constatiren, dass die aus den letzten Mutterlaugen des Baryumsalzes abgeschiedene Säure bei  $180-195^{\circ}$  schmolz, während die aus dem auskrystallisirten Baryumsalz erhaltene Säure, in ihrem Schmelzpunkt  $145-150^{\circ}$  dem der Korksäure sich näherte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Korksäure mit der erwähnten hochschmelzenden Säure eine sehr schwierig zu trennende Mischung vielleicht eine Molekülverbindung eingeht, wenn nicht, und dies darf noch keineswegs als ausserhalb der Grenzen der Möglichkeit liegend betrachtet werden, noch eine dritte Säure vom Schmelzpunkt  $170-180^{\circ}$  existirt, welche wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins der Korksäure und der höher schmelzenden Säure nicht isolirt werden konnte. Die Thatsache, dass beim Umkrystallisiren dieses Säuregemenges aus starker Salpetersäure reine Korksäure erhalten werden konnte, darf hier nicht als die Nichtexistenz einer dritten Säure beweisend angeführt werden, denn ebenso gut wie die über  $225^{\circ}$  schmelzende Säure konnte auch eine andere ungesättigte Säure von niedrigerem Schmelzpunkt oxydirt worden sein.

Wir hielten diese am höchsten schmelzende Säure anfänglich für die Suberconsäure, doch belehrten uns ihre Analysen und die ihrer Salze, sowie die weitere Untersuchung, dass sie nicht zwei, sondern vier Wasserstoffatome weniger als die Korksäure enthielt, und dass sie daher nicht aus der Mono-, sondern aus der Dibromkorksäure entstanden sein musste. In der That ergaben denn auch die schon früher beschriebenen Reinigungsversuche der Monobromkorksäure, dass dieselbe ausserordentlich schwierig von Dibromkorksäure zu befreien ist, und dass die zu der Behandlung mit alkoholischem Kali angewandte Monobromkorksäure noch bis zu 20 pCt. Dibromkorksäure enthielt.

Das Hauptprodukt der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromkorksäure war jedoch eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure, welche sich durch Zersetzen des im alkoholischen Filtrat enthaltenen Kaliumsalzes nach dem Abdampfen des Alkohols mittelst Schwefelsäure frei machen und durch weitere Concentration und Ausziehen mit Aether isoliren liess. Nach dem Auflösen in Wasser und Eindampfen hinterbleibt sie als gelblicher Syrup, der stark sauer reagirte, und der nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat einen weissen, voluminösen Niederschlag

gab, dessen Silbergehalt zu 51.7 pCt. Silber bestimmt wurde, während oxykorksaures Silber 53.4 pCt. äthoxykorksaures Silber 50.0 pCt. Silber verlangt.

Dieses Resultat liess schon vermuthen, dass die abgeschiedene Säure ein Gemenge von Oxykorksäure und Aethoxykorksäure sei, und nach vielen vergeblichen Versuchen, gelang uns die Trennung der beiden Säuren durch Ueberführung in das Zinksalz in recht befriedigender Weise. Das oxykorksaure Zink ist in Wasser schwer löslich, und bleibt daher beim Neutralisiren des sauren Syrups mit Zinkcarbonat neben dem Ueberschuss des letzteren grösstentheils ungelöst zurück, während das Filtrat, aus welchem sich im Laufe der Concentration noch weitere Mengen von oxykorksaurem Zink ausscheiden, welche durch Filtriren entfernt werden können, schliesslich zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, aus der durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Extraktion mit Aether die reine Aethoxykorksäure erhalten werden kann.

Alkoholisches Kali wirkt somit im wesentlichen derartig auf Monobromkorksäure ein, dass sich ein Gemenge von Aethoxykorksäure und Oxykorksäure und zwar die erstere in vorwiegender Menge bildet.

Die Aethoxykorksäure,  $C_6H_{11}(OC_2H_5)(COOH)_2$ , ist ein schwach gelb gefärbter Syrup in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, unkrystallisirbar selbst bei Temperaturen von unter  $-40^\circ$ , bei der Destillation beginnt sie sich gegen  $130^\circ$  unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung und Bildung eines gegen  $230-300^\circ$  siedenden, auch mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels von penetrantem nicht unangenehmen Geruch zu zersetzen. Die Elementaranalyse ergab

55.19 pCt. Kohlenstoff; 8.16 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_{10}H_{18}O_5$  verlangt:

55.05 pCt. Kohlenstoff; 8.26 pCt. Wasserstoff.

Ihre Salze hinterbleiben meist als gummiartige Massen, die allmählich krystallinisch werden.

Das Silbersalz ist ein voluminöser, schlammiger Niederschlag, der getrocknet eine spröde hornartige schwach gelbliche Masse bildet. Silbergehalt: Gefunden 49.8 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_5Ag_2$  50.0 pCt. Silber.

Das Bariumsalz hinterbleibt beim Eindampfen als gummiartige Masse die bei längerem Stehen über Schwefelsäure in ein feines Krystallpulver zerfällt. Bariumgehalt: gefunden 38.6 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_5Ba$  = 38.8 pCt. Barium.

Das Bleisalz fällt in der Kälte als käsiger weisser Niederschlag heraus, der sich beim Erwärmen zu einer pflasterähnlichen Masse zusammenballt, die in der Kälte krystallinisch wird. In Wasser ist

es etwas, in Aether nicht löslich. Bleigehalt: gefunden 51.2 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_5Pb = 51.4$  pCt. Blei.

Das Zinksalz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung scheidet sich aber ein grosser Theil des Salzes als schweres Oel wieder aus, das sich beim Erkalten wieder löst. Die beim Verdunsten hinterbleibende gummiartige Masse wandelt sich im Exsiccator in ein krystallinisches Pulver um. Zinkgehalt: gefunden 22.8 pCt.; berechnet für  $C_{10}H_{16}O_5 \cdot Zn = 23.1$  pCt. Zn.

Das Kupfersalz scheidet sich beim Versetzen der Zinksalzlösung mit Kupfervitriol als dunkelgrüner Niederschlag ab, der sich beim Auswaschen wieder löste.

Die Oxykorksäure lässt sich, wie oben erwähnt, neben Aethoxykorksäure bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobromkorksäure erhalten und mittelst ihres schwer löslichen und krystallisirbaren Zinksalzes von dieser trennen. Einfacher und ohne Nebenprodukte erhält man dieselbe bei der Einwirkung wässriger Alkalien auf Monobromkorksäure. Man kocht Monobromkorksäure mit Kali- oder Natronlauge einige Zeit, zersetzt mit Schwefelsäure und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine syrupförmige Säure, welche allmählich krystallinisch erstarrt. Zu ihrer Reinigung verfahren wir in folgender Weise. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und diese Lösung durch eine gesättigte Lösung von Zinksulfat gefällt. Das auf dem Saugfilter gesammelte Zinksalz wird dann in einer Porzellanschale mit der erforderlichen Menge mässig concentrirter Schwefelsäure zersetzt, und die in der Zinksulfatlösung schwer lösliche und sich darin als fein krystallinischer Niederschlag ausscheidende Oxykorksäure abgesaugt, getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Nachdem diese Operation noch einmal wiederholt wurde, war die Säure vollkommen rein.

Die Oxykorksäure  $C_6H_{11}(OH)(COOH)_2$  bildet blendend weisse, warzige Krystallkrusten von reinem, stark saurem Geschmack. Sie schmilzt zwischen  $110$  und  $112^\circ$ , erstarrt jedoch erst nach längerer Zeit und schmilzt dann schon zwischen  $90$ — $95^\circ$ , was wohl auf eine theilweise Anhydridbildung zurückzuführen ist. Erhitzt man sie längere Zeit bei  $110$ — $120^\circ$ , so verliert sie ein Molekül Wasser und verwandelt sich in ein gummiartiges, zähflüssiges Anhydrid von schwach saurem, adstringirendem Geschmack. Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich bei  $190$ — $200^\circ$  in Kohlensäure, Wasser und flüchtige, eigenthümlich riechende Oele. In kaltem Wasser löst sie sich langsam, in heissem schnell und krystallisirt beim Eindampfen in feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen, die wiederum unter sich zusammenhängen und so harte Krusten bilden. Demnach ist kein Zweifel, dass die in der Abhandlung von Gantter und Hell erwähnte,

bei 139° schmelzende Säure keine Oxykorksäure, sondern Korksäure ist, ein Irrthum, welcher auf die der Monobromkorksäure anhaftende und damals noch nicht erkannte Beimengung von Korksäure zurückzuführen ist.

Die Elementaranalyse ergab:

50.48 pCt. Kohlenstoff; 9.50 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_8H_{14}O_5$  verlangt:

50.53 pCt. Kohlenstoff; 7.37 pCt. Wasserstoff.

Ihre Salze krystallisiren gut.

Das Zinksalz fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus; die heiss gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten das Salz in feinen zu federförmigen Flocken vereinigten Nadelchen ab, welche  $2\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthalten. Gewichtsverlust bei 110° 14.4 pCt.; berechnet für  $C_9H_{12}O_5 \cdot Zn \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  15.1 pCt.; Zinkgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 25.67 pCt.; berechnet 25.69 pCt. Zink.

Das Magnesiumsalz scheidet sich als voluminöses fein krystallinisches schön weisses Pulver mit 1 Molekül Krystallwasser ab, das in viel Wasser löslich ist. Gewichtsverlust bei 110° 7.4 pCt. berechnet für  $C_8H_{12}O_5 \cdot Mg \cdot H_2O = 7.8$  pCt.; Magnesiumgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 11.00 pCt.; berechnet für  $C_8H_{12}O_5 \cdot Mg = 11.32$  pCt. Magnesium.

Das Silbersalz ist ein weisser krystallinischer wasserfreier ziemlich beständiger Niederschlag. Silbergehalt: gefunden 53.26 pCt. berechnet für  $C_8H_{12}O_5 \cdot Ag_2 = 53.39$  pCt. Silber.

Das Kupfersalz fällt in der Siedehitze als dunkelgrünes aus sehr feinen Blättchen bestehendes Pulver heraus. Kupfergehalt: gefunden: 24.80 pCt.; berechnet für  $C_8H_{12}O_5 \cdot Cu = 25.19$  pCt. Kupfer.

Das Nickelsalz ist ein grüner Niederschlag, das Calcium- und Bariumsalz sind leichtlösliche in feinen Blättchen krystallisirende Salze. Das Kaliumsalz krystallisirt aus der heissgesättigten alkoholischen Lösung in federförmigen Krystallen.

In analoger Weise wurde von uns die Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure untersucht. Beim Kochen von Dibromkorksäure mit etwas überschüssiger Kalilauge wurde nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdampfen des letzteren eine geringe Menge einer braunen syrupförmigen Säure erhalten, welche ein ausserordentlich unbeständiges unter Reduktion zu metallischem Silber zersetzt werdendes Silbersalz und ein gummiartiges Bariumsalz lieferte, dessen Analyse jedoch keine brauchbaren Werthe ergab.

Greifbarere Resultate erhielten wir bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure. Bei dem nach längerem

Kochen ausgeschiedenen Bromkalium findet sich auch das Kaliumsalz der schon früher erwähnten hochschmelzenden Säure, während in dem Alkohol ein leicht lösliches Kaliumsalz gelöst blieb, welches nach Entfernung des Alkohols durch Abdestilliren, Verdünnen mit Wasser und Abdampfen auf dem Wasserbad bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erst nach dem Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad allmählich eine braune ölige Schichte abschied, welche abgehoben und durch Auflösen in Aether von beigemengten Salztheilchen befreit, einen gelbbraunen Syrup bildete, der stark sauer schmeckte, nicht flüchtig war, sich aber bei 120—130° vollständig zersetzte. Ein daraus durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber dargestelltes Silbersalz ergab 48.9 pCt. Silber, was auf ein Gemenge von dioxykorksaurem Silber (51.4 pCt. Silber) und diäthoxykorksaurem Silber (45.4 pCt. Silber) hinzudeuten scheint.

Unsere Versuche, unter Anwendung der gleichen Methoden, welche eine Trennung der Oxykorksäure von der Aethoxykorksäure ermöglicht hatten, eine Scheidung der Dioxy- und Diäthoxykorksäure herbeizuführen, erwiesen sich hier erfolglos. Dagegen gelang es uns durch wiederholtes Lösen des Syrups in Wasser und Ausschütteln mit wenig Aether, die Diäthoxykorksäure in reinem Zustand zu isoliren.

Die Diäthoxykorksäure  $C_6H_{10}(OC_2H_5)_2(COOH)_2$  ist der Aethoxykorksäure sehr ähnlich; sie bildet wie diese einen gelblichen, nicht krystallisirenden Syrup, der noch etwas zähflüssiger ist, und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst, in konzentrirten Salzlösungen aber unlöslich ist.

Die Elementaranalyse ergab:

55.17 pCt. Kohlenstoff; 8.12 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_{12}H_{22}O_6$  verlangt:

54.96 pCt. Kohlenstoff; 8.39 pCt. Wasserstoff.

Ihre Salze krystallisiren sehr schlecht.

Das Silbersalz erhielten wir als weissen voluminösen schlammigen Niederschlag, der beim Trocknen in eine gelbe spröde zusammenhängende Masse überging. Silbergehalt: gefunden 45.3 pCt.; berechnet für  $C_{12}H_{20}O_6 Ag_2 = 45.4$  pCt. Silber.

Das Zinksalz ist in Wasser leicht löslich, in heissem jedoch weniger als in kaltem, so dass beim Erhitzen der heiss gesättigten Lösung ein Theil des Salzes als gelbes Oel ausgeschieden wird. Beim Verdunsten hinterbleibt eine gummiartige Masse, die im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt.

Wichtiger und interessanter ist jedoch die bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Dibromkorksäure, bezw. auf die damit unreinigte Monobromkorksäure, gleichzeitig, leider jedoch nur in sehr ge-



ringer Menge, entstehende hochschmelzende ungesättigte Säure,  $C_8H_{10}O_4$ , für welche wir den Namen Subercolsäure in Vorschlag bringen wollen.

Das Kaliumsalz dieser Säure ist neben Bromkalium in den in Alkohol unlöslichen Produkten der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromkorksäure enthalten, aus welchem sich durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Wasser die freie Säure verhältnissmässig leicht rein erhalten lässt.

Die Subercolsäure bildet ein weisses, feines, staubartiges Pulver, das gegen  $225-230^{\circ}$  ohne vorher vollkommen zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung eines aromatischen Geruchs in langen haarförmigen Nadeln sublimirt. Mit Brom verbindet sie sich beim Erwärmen zu einem nicht erstarrenden angenehm riechenden Oel, das in heissem Wasser und Aether löslich ist, dessen Zusammensetzung wegen Mangel an Material bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte. Die Ausbeute an der Subercolsäure ist überhaupt eine so geringe, dass wir relativ grosse Mengen von Dibromkorksäure verarbeiten mussten, um nur die zu einer oberflächlichen Untersuchung genügende Quantität zu erhalten.

Die Elementaranalyse ergab:

56.61 pCt. Kohlenstoff; 6.03 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $C_8H_{10}O_4$  verlangt:

56.47 pCt. Kohlenstoff; 5.88 pCt. Wasserstoff.

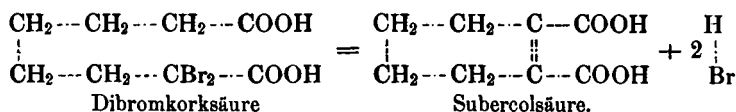
Das Silbersalz wird durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säure mit Silbernitrat als schneeweisser, lichtbeständiger, sehr feiner und dichter Niederschlag erhalten. Silbergehalt: gefunden 58.6 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4Ag_2 = 58.8$  pCt. Silber.

Das Bariumsalz scheidet sich beim Abdampfen der mit kohlen-saurem Baryt neutralisirten freien Säure beim Abdampfen in feinen blätterigen Krystallen aus. Bariumgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 44.8 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4 \cdot Ba = 44.9$  pCt. Barium.

Das Calciumsalz analog wie das Bariumsalz dargestellt, ist diesem ähnlich, nur etwas weniger leicht in Wasser löslich. Calciumgehalt: gefunden 18.9 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4 \cdot Ca = 19.2$  pCt. Calcium.

Das Magnesiumsalz krystallisirt beim Eindampfen der durch Sättigen der Säure mit Magnesiumcarbonat bereiteten Lösung in breiten Blättern, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser. Gewichtsverlust bei  $110^{\circ}$  15.2 pCt.  $C_8H_8O_4Mg \cdot 2H_2O$  verlangt 15.8 pCt. Magnesiumgehalt des getrockneten Salzes: gefunden 12.9 pCt.; berechnet für  $C_8H_8O_4Mg = 12.5$  pCt. Magnesium.

Ueber die Constitution dieser eigenthümlichen mit der Tetrahydrophthalsäure isomeren Säure müssen spätere Untersuchungen Aufklärung schaffen. Durch ihre Unschmelzbarkeit und Sublimirbarkeit nähert sie sich den aromatischen Dicarbonsäuren, und es ist für uns durchaus nicht unwahrscheinlich, dass bei dem Heraustreten des Bromwasserstoffs aus dem Molekül der Dibromkorksäure eine ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome eingetreten ist, etwa wie es folgende Gleichung ausdrücken soll:



Mit der bis jetzt bekannten aus der Pyromellithsäure dargestellten Tetrahydroorthophthalsäure ist die Subercolsäure nicht identisch. Ob sie es mit einer der drei übrigen möglichen ist, bleibt der zukünftigen Forschung vorbehalten.

Zum Schlusse wollen wir noch einige Oxydationsversuche erwähnen, welche wir mit der Monoxykorksäure und ihrem Aethylderivat angestellt haben, um womöglich Aufschluss über die Stellung der Hydroxylgruppe in derselben zu erhalten.

Während die Korksäure von Salpetersäure sehr schwierig weiter oxydirt wird, tritt die Einwirkung der Salpetersäure bei ihrem Oxyderivat schon bei gelindem Erwärmen mit ziemlicher Heftigkeit ein. Nachdem die Reaktion beendet und der Ueberschuss der Salpetersäure auf dem Wasserbade verjagt war, hinterblieb eine klebrige Krystallmasse, welche mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt, einen unlöslichen Rückstand von oxalsäurem Kalk und ein lösliches Calciumsalz lieferte, aus welchem nach dem Zersetzen mit Salzsäure Krystallkörner sich abschieden.

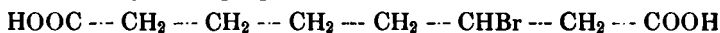
Dieselben wurden geschmolzen, gepulvert und mit Aether, der nur wenig auflöste, behandelt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Erst nach einigen Stunden schieden sich warzenförmige Krystallaggregate ab, welche denen der unreinen Adipinsäure durchaus ähnlich sehen, und welche auch in ihrem Schmelzpunkt 146—148° der Adipinsäure entsprechen.

Zur weiteren Bestätigung wurde aus einem Theil der Krystalle das Silbersalz dargestellt, das beim Verbrennen 59.7 pCt. Ag hinterliess, während die Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$  60.0 pCt. Ag verlangt. Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass als wesentliche Oxydationsprodukte der Oxykorksäure nur Adipinsäure und Oxalsäure auftreten.

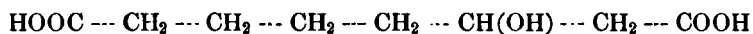
Zu ganz ähnlichen Resultaten führt auch die Oxydation der Aethoxykorksäure, nur dass, wie zum Voraus anzunehmen war, die Oxalsäure in grösserer Menge sich bildete.

Die Bildung der Adipinsäure und Oxalsäure aus der Oxykorksäure könnte dafür sprechen, dass das Bromatom nicht an dem einer Carboxylgruppe zunächst liegenden Kohlenstoffatom — an dem  $\alpha$ -Atom — eingetreten sei, sondern an dem etwas entfernteren  $\beta$ -Atom.

Unter Zugrundelegung der Formeln



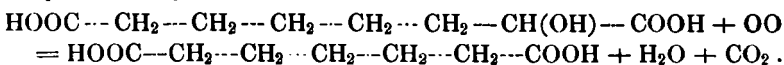
für die Monobromkorksäure und



für die Oxykorksäure erklären sich die beobachteten Resultate höchst einfach.

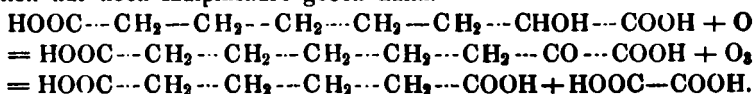
Allein gegen diese Auffassung lassen sich doch einige Bedenken erheben. Einmal ist die Thatsache, dass bei der direkten Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom in den Carbonsäuren, das Brom in das der Carboxylgruppe zunächst befindliche Kohlenstoffatom tritt, eine so allgemeine und erst wieder in der letzten Zeit bei der Monobromcapronsäure und  $\gamma$ -önanthylsäure bestätigte, dass es schwer fällt bei den Dicarbonsäuren andere Verhältnisse anzunehmen. Man könnte allerdings in dem Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen, von denen jede eine anziehende Wirkung auf das Bromatom ausüben kann, einen Einfluss erblicken, der den Eintritt des Bromatoms an das einer Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom verhindert, sondern dasselbe zwingt an einer der Resultante dieser beiden Kräfte entsprechenden Stelle sich anzulagern. Dies wäre aber die Mitte des Moleküls. Es müsste dann eine  $\gamma$ -Bromkorksäure entstehen.

Zweitens ist die oxydirende Wirkung der Salpetersäure noch keineswegs aufgeklärt. Wenn man den Oxydationsvorgang so auffasst, dass durch denselben die Carboxylgruppe abgespalten und dadurch das zunächst liegende Kohlenstoffatom in die Carboxylgruppe übergeführt wird, ist es allerdings schwer das Auftreten von Adipinsäure durch Oxydation einer  $\alpha$ -Oxykorksäure zu begreifen, denn bei dieser Annahme müsste, wie dies die folgenden Formeln zeigen, Normalpimelinsäure entstehen, die als solche jedenfalls sehr schwierig weiter zu Adipinsäure oxydirt würde.



Allein die Sache liegt doch etwas anders. Die Neigung der Salpetersäure bei der Oxydation complicirterer Kohlenstoffverbindungen nicht Kohlensäure sondern Oxalsäure abzuspalten ist bekannt, und wenn man diese Thatsache auf die Oxydation der Oxykorksäure durch Salpetersäure anwendet, erklärt sich das Auftreten der Adipinsäure

auch bei vorhandener  $\alpha$ -Stellung der Hydroxylgruppe ohne Zwang. Jedenfalls wird zunächst die alkoholische Gruppe,  $\text{---CH(OH)}$ , in die CO-Gruppe verwandelt, und diese spaltet sich nun zugleich mit der Carboxylgruppe als Oxalsäure ab, während der Rest bei der Oxydation nur noch Adipinsäure geben kann.



Jedenfalls ist diese Oxydation der Oxykorksäure zu Adipinsäure ein weiterer Beweis für die normale Constitution der Oxydationskorksäure, denn die Adipinsäure muss wegen ihrer Synthese aus  $\beta$ -Jodpropionsäure als eine normale Säure angesehen werden.

Stuttgart. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums  
(organisch-synthetische Abtheilung). März 1855.

## 162. L. Chasanowitz und Carl Hell: Ueber die Einwirkung des Broms auf Eugenol.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. März.)

Das Verhalten des Eugenols gegen Brom ist bis jetzt von Cahours<sup>1)</sup> und Wassermann<sup>2)</sup> näher untersucht worden, ohne dass es den beiden gelang, bei dieser Reaktion fassbare Produkte zu erhalten. Cahours giebt an, dass sowohl das Eugenol als auch das Aethyleugenol mit Brom klebrige, zähe, nicht flüchtige Produkte, welche nicht gereinigt werden konnten, bilden. Von Wassermann wurde zwar aus Aethyleugenol und Brom eine krystallisirte Verbindung dargestellt, welche als das Dibromid des einfach gebromten Aethyleugenols,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$ , betrachtet werden muss. Dagegen gelang es ihm unter keinen Umständen aus dem Eugenol, auch nicht mittelst der von Ladenburg<sup>3)</sup> bei der Darstellung eines krystallisirten Bromids des Anethols erfolgreich angewandte Methode — Eintröpfeln von Brom in die abgekühlte ätherische Lösung des Eugenols — eine krystallisirte Verbindung zu erhalten. Es resultirte stets eine dunkelbraune, dickflüssige Masse, welche weder entfärbt noch bei der stärksten Abkühlung krystallisirt erhalten werden konnte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 108, 320.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 383.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 94.