

Lage durch die doppelte Bindung fixirt ist. Auch die Maleinsäure verliert ja beim Erhitzen viel leichter Wasser als die Bernsteinsäure.

Aus obiger Zusammenstellung der Reactionscurven ist weiter ersichtlich, dass die substituierenden Alkyle auch hier die Reaction begünstigen. Zum Beispiel 50 pCt. der Säuren werden in folgenden Zeiten (bei + 3°) in Cumarine übergeführt:

Cumarinsäure	in ungefähr	60	Minuten.
Methylcumarinsäure	»	7	»
Isopropylcumarinsäure	»	19	»

Methyl erhöht die Geschwindigkeit hier ganz in demselben Maasse wie in den früher untersuchten Fällen. Auch Isopropyl wirkt erhöhend, aber auffallend wenig, während es bei den gesättigten Lactonen und Lactonsäuren einen enormen Einfluss ausübt. Dieses Verhalten scheint mir darauf zu deuten, dass die Wirkung dieses Radicals in der Art stattfindet, dass es — wie auch Bischoff anzunehmen scheint — durch seine Configuration das Eintreten der Cis-Lage begünstigt, eine Einwirkung, die bei den Cumarinsäuren, wo diese Lage schon vorhanden ist, wegfallen muss. Dass die Alkyle zugleich in anderer Richtung eine Annäherung der auf einander reagirenden Gruppen beeinflussen, geht aus den angeführten Versuchen hervor.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

#### 612. O. Best: Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols (Carvons) mit Permanganat. (Erwiderung).

(Eingeg. am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In einem der letzten Hefte<sup>1)</sup> dieser Zeitschrift veröffentlichte Hr. Prof. Dr. J. Wislicenus kurz die Resultate meiner, unter seiner Leitung im dortigen I. chemischen Laboratorium ausgeführten Arbeit.

In einem späteren Hefte<sup>2)</sup> erschien dann eine Erwiderung von Wallach, in welcher er mich der Verletzung des Prioritätsrechtes, sowie einiger Ungenauigkeiten zeigt.

Folgende Daten werden Hrn. Wallach über den ersten Punkt leicht Aufschluss geben. Die Untersuchungen über die Oxydation des Carvols wurden, soviel ich mich erinnere, im Winter 1891/92 begonnen, im Januar 1893 beendet und der dortigen philosophischen Facultät zur Promotion eingereicht<sup>3)</sup>. Die einschlägigen Arbeiten Wallach's<sup>4)</sup> erschienen erst einige Monate später. Es war mir also

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1218.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1495.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss., Leipzig 1893.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 275, 145; diese Berichte 26, Ref. 530.

unmöglich, auf die noch zu veröffentlichende Arbeit des Hrn. Wallach zu verweisen.

Was den zweiten Punkt, die Reindarstellung der Säure  $C_8H_{12}O_5$  und ihres Silbersalzes anbelangt, so war es für mich allerdings nicht ganz leicht, dieselben »vollständig«<sup>1)</sup> rein zu bekommen, besonders da mir Anfangs wenig von der Säure zur Verfügung stand und ich durch vieles Probiren und Umkrystallisiren nicht zuviel von der Säure verlieren wollte. Später gelang es mir (wie auch in der Original-Arbeit erwähnt) sehr leicht, sogar die aus den Mutterlaugen erhaltene unreine Säure durch nur einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure fast vollständig rein darzustellen. Die Darstellung des reinen Silbersalzes machte dann selbstverständlich auch keine Schwierigkeiten.

Hr. Wallach sagt dann weiter wie folgt: »Während Best die Ueberführung der Säure  $C_8H_{12}O_5$  in Terpenylsäure gelungen ist, ist ihm das Auftreten einer mit Terpenylsäure isomeren Säure entgangen.«

Die folgenden Betrachtungen, welche mich bei den Untersuchungen über die Reduction der Säure  $C_8H_{12}O_5$  zu Terpenylsäure leiteten, mögen über die Wallach'sche Behauptung entscheiden.

In dem neuen Oxydationsproduct des Carvols, der Säure  $C_8H_{12}O_5$ , vermuthete ich aus theoretischen Gründen eine Oxyssäure, und zwar eine Oxyterpenylsäure. Der experimentelle Nachweis dieser Vermuthung war deshalb sehr interessant und wichtig, weil mit der Feststellung der Constitution der einen der beiden Säuren auch die der anderen bekannt sein musste. — Unter der obigen Voraussetzung musste bei der Reduction der Säure  $C_8H_{12}O_5$  mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Eliminirung der freien Hydroxylgruppe Terpenylsäure entstehen. — Durch die gleichzeitig in demselben (Leipziger) Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von H. Schryver<sup>2)</sup> über Terpenylsäure war mir bekannt, dass dieselbe durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 180 — 200° C. weiter zu einer zweibasischen Säure reducirt werden kann, während unterhalb dieser Temperatur eine Reaction in diesem Sinne nicht stattfindet.

Um also möglichst nur Terpenylsäure zu erhalten (die weitere Reduction wollte und durfte ich nicht ausführen), andererseits sicher zu sein, dass alle Oxyssäure reducirt werde, erhitze ich unter sonst

<sup>1)</sup> Die zweimal aus Wasser umkrystallisirte Säure war analysenrein, aber nicht ganz farblos:

Analyse: Ber. Proc.: C 51.06,	H 6.39.
Gef. » » 50.72, 50.76,	» 6.07, 6.20.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 1327.

gleichen Bedingungen auf 120—130° C., wobei ich »fast quantitativ« Terpenylsäure erhielt.

Ob nun die bei der Reduction neben Terpenylsäure aus der Oxyterpenylsäure,  $C_8H_{12}O_5$ , erhaltene Wallach'sche<sup>1)</sup> bei 94—95° C. schmelzende zweibasische Säure mit der Schryver'schen<sup>2)</sup> aus Terpenylsäure erhaltenen zweibasischen, bei 99—100° schmelzenden und durch Synthese als  $\beta$ -Isopropylglutarsäure erkannten Säure identisch ist oder nicht, kann ich um so weniger entscheiden, als mir die näheren Bedingungen, unter welchen W. seine Reductionen ausführte, nicht bekannt sind. — Jedenfalls aber entsteht nach der oben beschriebenen Methode nur Terpenylsäure.

Die Versuche sollen übrigens wiederholt und nach anderer Richtung hin vervollständigt werden.

Ueber die wahrscheinliche Constitution der Lactonsäure  $C_8H_{12}O_5$  und ihres Lactons, des Dilactons  $C_8H_{10}O_4$  (Schmp. 129°) ist an anderer Stelle<sup>3)</sup> schon berichtet worden. Eine ausführliche Interpretation des ganzen Oxydationsvorganges sowie der Ueberführung der Säure in das Dilacton und umgekehrt gedenke ich in einer späteren Abhandlung, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, zu geben. Einstweilen sei nur erwähnt, dass die Reactionen der Säure und des Dilactons sich nicht durch die gewöhnlichen Structurformeln erklären lassen. Die bis jetzt bekannten Thatsachen finden vielmehr nur dann eine befriedigende Erklärung, wenn man die Stereoisomerie zu Hülfe nimmt, d. h. das Dilacton als das Anhydrid der im freien Zustande nicht beständigen Isomeren der Lactonsäure  $C_8H_{12}O_5$  betrachtet.

Brooklyn, N. Y., 20. Nov. 1894.

**613. P. Jannasch: Ueber die Trennung des Arsens, des Zinns oder des Antimons von Blei, Kupfer, Silber, Cadmium, Kobalt, Nickel u. s. f.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Vor einiger Zeit habe ich in der Zeitschrift für anorgan. Chem., Bd. VI, 303 eine Methode mitgetheilt, das Arsen in Sulfiden (nach vorausgegangener Oxydation derselben) durch schliessliches Erhitzen in einem trocknen Salzsäuredampf-Strome quantitativ zu bestimmen, und den hierzu benutzten Apparat ausführlich beschrieben. Seit geraumer Zeit schon bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Schmitt be-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 145; diese Berichte 26, Ref. 530.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> loc. cit.