

Zeit die mir nöthigen wenigen Gramm vom Gemisch der Phenylpyridine, welches zwischen 265–275° siedete, darzustellen.

Indem ich mich der Bedingungen, welche bei der Oxydation von Benzylpyridinen beschrieben sind, genau bediente, erhielt ich durch Oxydation von 1 g Gemisch in neutraler (alkalischer) Lösung etwa 0.49 g rohe Benzoësäure und nur Spuren von α - und γ -Pyridincarbon-säuren. Dagegen wurden bei der Oxydation von 1 g in saurer Lösung etwa 0.1 g Isonicotinsäure und 0.45 g Picolinsäurekupfersalz erhalten. In derselben Menge des Oxydationsproductes gelang es aber nicht, Benzoësäure nachzuweisen.

Nach dem Gesagten darf man als festgestellt ansehen, dass bei der Oxydation mit Chamäleon bei Verbindungen, welche gleichzeitig den (nicht substituirten und nicht condensirten, wie in Chinolin) Benzol- und Pyridin-Kern enthalten, in sauren Medien der Pyridinkern, in alkalischen der Benzolkern sich standhafter erweist. Diese Erscheinung kann durch den Satz von Vorländer¹⁾ befriedigend erklärt werden, welcher die Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs in alkalischer Lösung für ungesättigt hält, während sie in sauren Medien in gesättigte Körper mit fünfwerthigem Stickstoff übergehen.

Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau, Landwirtschaftliches Institut.

212. J. Zelikow: Ueber den Verlauf der Dehydratation des Menthols durch organische Säuren.

[Aus dem organischen und analytischen Laboratorium der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 24. März 1904.)

Vor einiger Zeit gelang es Prof. N. Zelinsky und mir²⁾, aus den entsprechenden Alkoholen secundären und tertiären Charakters mittels Oxalsäure eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, meist von cyclischer Structur, darzustellen. Um im Weiteren die Methode nach der qualitativen Seite hin zu verbessern, bemühte ich mich zunächst, den Gang der Reaction selbst aufzuklären, was um so mehr geboten schien, als bei der Verwendung von Oxalsäure zur Dehydratation tertiärer Alkohole [Wallach³⁾, Baeyer⁴⁾, Kahlbaum⁵⁾, Krassusky⁶⁾] das Wesen dieser Reaction gar nicht berührt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1637 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 3249 [1901]. ³⁾ Ann. d. Chem. 275, 106.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 448 [1894].

⁵⁾ Friedlaender, Fortschritte d. Theerfarbenfabrication 3, 980.

⁶⁾ Journ. d. Russ. phys. chem. Ges. 33, 3.

Zunächst lag die Vermuthung nahe, dass das Dehydratations-Vermögen nicht der Oxalsäure allein zukommt; darauf weist auch eine Patentschrift Kahlbaum's hin, nach welcher auch Weinsäure, Citronensäure und Phosphorsäure den tertiären Amylalkohol dehydratiren können.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die Dehydratation von Menthol und Caprylalkohol mittels Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Phtalsäure, Terephtalsäure und Camphersäure¹⁾ Es erwies sich, dass alle diese Säuren, mit Ausnahme der Weinsäure, in verschiedenem Grade die Fähigkeit besitzen, die genannten Alkohole in die entsprechenden Aethylenkohlenwasserstoffe überzuführen. Die besten Resultate in qualitativer Hinsicht gab die Camphersäure; das erhaltene Menthen zeigte den Siedepunkt 168—168.5° (B = 758 mm).

$$d_4^{20} = 0.8141; \quad [\alpha]_D = +112.75^{\circ};$$

$$n_D^{20} = 1.4532; \quad \text{Mol.-Refract.} = 45.79; \quad \text{Ber. } C_{10}H_{18} = 45.63;$$

$$\text{Nitrosochlorid: Schmp. } 117^{\circ}; \quad [\alpha]_D = +217.5^{\circ}.$$

Ein Menthen mit obigen Constanten ist bisher nur von L. Tschugajeff mittels der Xanthogen-Methode erhalten worden²⁾.

Somit ist die Fähigkeit der Dehydratation von Alkoholen in der Reihe der mehrbasischen Säuren recht allgemein. Die Reaction selbst besteht in der Bildung eines Zwischenproducts (sauren Esters) und dem Zerfall desselben bei weiterer Temperatursteigerung. Dabei erwies es sich aber, dass eine wesentliche Rolle in diesem Vorgang der freien Säure zufällt: der saure Ester allein gab beim Zerfall weit weniger Aethylen-Kohlenwasserstoff, als bei Anwesenheit der freien Säure erhalten wurde. Dieser chemische Einfluss der freien Säure auf den Verlauf der Spaltung ist wohl folgendermaassen aufzufassen: Der saure Ester kann im allgemeinen (wie sich zum Theil auch aus den angeführten Versuchen ergibt), beim Zerfall gleichzeitig sowohl einen Alkohol, als auch einen neutralen Ester und Kohlenwasserstoff geben, freilich in wechselnden Mengenverhältnissen, je nach der angewandten Säure; diese Eigenschaft ist ihm inhärent. Ist freie Säure vorhanden, so esterificirt sich der neu gebildete Alkohol, und der neutrale Ester geht in den sauren über; damit sind aber Bedingungen gegeben, die ausserordentlich den Zerfall in Kohlenwasserstoff und Säure begünstigen und die Bildung anderer Producte hemmen. Diese Auffassung findet, unserer Meinung nach, ihre Bestätigung in folgendem Umstand: Wenn wir solche Versuchsbedingungen wählen, welche die Alkoholbildung beim Zerfall des sauren Esters erschweren — wenn

¹⁾ J. Zelikow, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 721.

²⁾ L. Tschugajeff, diese Berichte 32, 3332 [1899].

wir z. B. anstatt des Esters seine Salze zersetzen — so ergibt sich als Hauptproduct des Zerfalls der Kohlenwasserstoff.

Eine sehr interessante Einwirkung ebenfalls der freien Säure (vor allem der Essigsäure, weiterhin aber auch der Propion- und Butter-Säure) beobachtete Prof. D. Konowalow¹⁾ bei der Spaltung des tertiären Amylesters der Essigsäure in Amylen und Säure. Diesen Einfluss (der mit dem Gesetze der Massenwirkung nicht in Einklang steht) auf die Menge des entstehenden Amylens erklärt Prof. D. Konowalow durch eine Contactwirkung der Säure, ähnlich der Wirkung eines Kryställchens, das durch seine molekulare Anziehungskraft in einer übersättigten Lösung Ausscheidung des Gelösten hervorruft. Es sei uns gestattet, darauf hinzuweisen, dass hier die Möglichkeit einer Analogie vorliegt zwischen dem Chemismus der Einwirkung freier Essigsäure im Falle der Spaltung essigsaurer Amyls und dem von uns untersuchten Mechanismus der Dehydratation mittels mehrbasischer Säuren. Möglicherweise bildet die freie Säure mit dem Amylester einen labilen Complex, etwa einen sauren Ester (analog den sauren Acetateu), der leichter spaltbar ist als das essigsäure Amyl selbst.

Experimentelles.

Die Dehydratation des Menthols²⁾ wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: das Gemisch von Menthol und der betreffenden organischen Säure wurde in einer kleinen Retorte auf dem Luftbade erhitzt, wobei die Temperatur, bei der die Reaction vor sich ging, fortlaufend gemessen wurde. (Das Gemisch enthielt meist etwas mehr Säure als Menthol.) Der abdestillierte Kohlenwasserstoff wurde für sich mit Wasserdampf über Soda destillirt und schliesslich über Natrium fractionirt.

Bernsteinsäure³⁾ dehydratirt Menthol bei 200 - 220° fast quantitativ. Bei wiederholter Zugabe von Menthol zum Rest der Bernsteinsäure bildet sich auf's neue Menthen etc. Das auf diesem Wege erhaltene Menthen destillirt glatt bei 166—168° über. $[\alpha]_D = +11.83^\circ$.

Citronensäure dehydratirt schon bei 160—180°, wobei sie selbst zerfällt. Das erhaltene Menthen siedet zwischen 166—170°; $[\alpha] = +8.3^\circ$. Die Ausbeute aus 15 g Menthol beträgt 11 g Menthen. Bei der Zugabe von Menthol zu den nach der Einwirkung von Citronensäure verbliebenen Producten wurde weiter kein Menthen erhalten.

Mittels Phtalsäure erhielt ich Menthen bei langsamer Steigerung der Temperatur bis 240° und nicht über 270°. Sdp. 165—168°,

¹⁾ D. Konowalow, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 18, 346; 20, 586, 594.

²⁾ Menthol von Schimmel, Schmp. 42°, $[\alpha]_D = -50^\circ$.

³⁾ J. Zelikow, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 732.

$[\alpha]_D = + 52.55^\circ$. Die Ausbeute betrug 70 pCt. Bei schneller Temperatursteigerung destillierten Menthol und Phtalsäureanhydrid über.

Terephthalsäure dehydratirt bei langsamer Temperatursteigerung bis 270° . Die Ausbeute an Menthen vom Sdp. $167-170^\circ$ und $[\alpha]_D = + 41.12^\circ$ beträgt 50 pCt.

Camphersäure dehydratirt bei ca. 280° , das erhaltene Menthen destillirt — nach dem Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr — bei $168-168.5^\circ$ (B = 758 mm). (Gesammte Menge). Seine Constanten sind:

$$d_4^{16} = 0.8141. \quad n_D^{16} = 1.4532. \quad [\alpha]_D = + 112.75^\circ.$$

$$\text{Mol.-Refract.} = 45.79. \quad \text{Berechnet für } C_{10}H_{18} = 45.63.$$

Die Ausbeute betrug ca. 80 pCt. der Theorie. Zur Charakterisierung dieses Menthens wurde sein Nitrosochlorid dargestellt, unter Einhaltung der von L. Tschugajeff¹⁾ empfohlenen Bedingungen. Der Schmelzpunkt dieses Products war $117-118^\circ$ (gefunden bei langsamer Temperatursteigerung von 110° an). $[\alpha]_D = + 217.5^\circ$. Die Ausbeute aus 8 g Menthen beträgt ca. 4 g Nitrosochlorid.

Bei wiederholter Zugabe von Menthol zur im Kölbchen verbliebenen Camphersäure wurde das gleiche Menthen erhalten.

Diese Resultate veranlassten mich, die Einwirkung der Camphersäure auf einen anderen Alkohol, das β -Methylcyclohexanol vom Sdp. $172-173^\circ$ und $[\alpha]_D = -4.2^\circ$ zu erproben. Unter den oben angegebenen Bedingungen wurden beim Erhitzen mit Camphersäure bis $270-280^\circ$ aus 100 g dieses Alkohols 60 g Methylcyclohexen erhalten, das folgende Constanten aufwies:

$$\text{Sdp. } 102^\circ \text{ (B = 757 mm). } d_4^{16} = 0.8002. \quad [\alpha]_D = + 107.05^\circ.$$

$$n_D^{16} = 1.4443. \quad \text{Mol.-Refract.} = 31.85. \quad \text{Berechnet für } C_7H_{12} = 31.82.$$

Ein Kohlenwasserstoff mit obigen Daten ist von Prof. W. Markownikoff nur mittels der Xanthogen-Reaction dargestellt worden²⁾.

Weinsäure dehydratirt das Menthol auch bei $160-165^\circ$ nicht; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich selbst.

Dem Caprylalkohol wurden die Elemente des Wassers auf ähnlichem Wege entzogen mit dem Unterschiede, dass der Alkohol tropfenweise zu der geschmolzenen Säure (Oxalsäure, Bernsteinsäure etc.) gegeben wurde. Es destillirte zunächst Caprylen mit einem geringen Gehalt an Alkohol über; das über Natrium destillirte Caprylen zeigte den Sdp. $122-124^\circ$.

¹⁾ L. Tschugajeff, Untersuchungen in der Terpenreihe, S. 37, Moskau.

²⁾ W. Markownikoff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 720.

Zur Anflärung des Reactionsverlaufs wurden zunächst die Zwischenproducte (Ester) isolirt, die sich beim Erwärmen der Säure mit dem Alkohol bilden.

Menthol und Oxalsäure. 50 g Menthol wurden mit 150 g Oxalsäure am Rückflusskühler mehrere Stunden hindurch auf 110–115° erhitzt, dann wurde Wasser hinzugegeben und das obenauf schwimmende Product der Reaction bei ca. 40° abgehoben, in Aether gelöst und mit Soda ausgeschüttelt; der ätherische Auszug wurde darauf mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und bei 17 mm Druck fractionirt.

Es ergaben sich zwei Hauptfraktionen: I. 13 g zwischen 110° und 120° (Hauptmenge bei 110°), und II. 40 g zwischen 223° und 225°. Die Erstere erwies sich, nach allen Eigenschaften, als Menthol, die Letztere als der neutrale Mentholester der Oxalsäure vom Schmp. 68¹⁾.

0.2962 g Sbst.: 0.7799 g CO₂, 0.2760 g H₂O.

C₂₂H₃₈O₄. Ber. C 72.12, H 10.88.

Gef. » 71.83, » 10.30.

Aus der sodahaltigen Lösung schied verdünnte Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.060) den sauren Ester als dicke Flüssigkeit aus, die specifisch schwerer war als Wasser. Der ätherische Auszug ergab nach dem Trocknen eine Masse von Syrup-Consistenz, in der nach einiger Zeit die charakteristischen Krystalle des neutralen Esters (Schmp. 68°) und der Oxalsäure erkennbar wurden; der saure Ester ist somit auch bei niedriger Temperatur äusserst unbeständig²⁾. Die Analyse des frisch bereiteten und im Vacuum getrockneten Präparates ergab:

0.4437 g Sbst.: 1.0372 g CO₂, 0.3800 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63.15, H 8.77.

Gef. » 63.93, » 9.51.

Beim Erhitzen der Oxalsäure mit Menthol nicht über 120° ergeben sich also keine anderen Producte (Ester der Ameisensäure u. a.), als die Ester der Oxalsäure. Bei Temperaturen über 130° tritt Ameisensäure auf, die am Geruch und an den charakteristischen Reactionen erkennbar ist. Durch die reducirende Wirkung der so gebildeten Ameisensäure erklärt sich wohl am ehesten der Umstand, dass Prof. J. Konkadow bei der Dehydratation des Borneols durch

¹⁾ L. Tschugajeff, diese Berichte 35, 2474 [1902].

²⁾ Es wurde der Versuch gemacht, den sauren Mentholester aus dem neutralen darzustellen; aber bei der Verseifung des Letzteren durch die theoretische Menge alkoholischen Kalis wurde nur äthyl-oxalsaures Kalium erhalten.

Einwirkung der Oxalsäure einen gesättigten Kohlenwasserstoff (Schmp. 105.5°) erhielt¹⁾.

Obige Angaben weisen ferner darauf hin, dass im Verlauf der Menthenbildung der neutrale Menthol-Ester nicht das Zwischenproduct darstellen kann, da die Dehydratation bei 120° vor sich geht, während der neutrale Ester bei 225° destillirt, ohne sich zu zersetzen; die Spaltung tritt erst bei 240° ein, wobei sich aber vorzüglich Menthol, nicht etwa Menthen, bildet. Ist ein grosser Ueberschuss von Oxalsäure vorhanden, so giebt die Destillation zwar Menthen, aber in geringerer Menge als bei directer Einwirkung von Oxalsäure auf Menthol.

Weiterhin wurde der saure Ester untersucht. 10 g vom frisch bereiteten Oxalester des Menthols gaben bei der Destillation ausschliesslich flüssige Producte, die zwischen 190—225° siedeten; es gelang nicht, aus diesen Fractionen das Menthen zu isoliren. Aus der höchsten Fraction schieden sich Krystalle (Menthol und neutraler Ester vom Schmp. 68°) aus. Bei der Zersetzung des — gleichfalls frisch bereiteten — sauren Oxalesters in Gegenwart freier Oxalsäure destillirt bei ca. 130° fast die theoretische Menge Menthen (Sdp. 164—169°; $[\alpha]_D = +7.73^\circ$) über. Somit bilden der saure Ester und die freie Säure die wesentlichen Factoren im Process der Dehydratation durch Oxalsäure.

Analoge Versuche wurden mittels Bernsteinsäure, Citronensäure, Phtalsäure und Camphersäure angestellt.

Bernsteinsäure (50 g) esterificirt bereits bei 150—180° im Laufe von 3 Stunden fast die gesammte Menge des Menthols (40 g) zu saurem Ester. Letzterer wurde auf die gewöhnliche Weise — mittels verdünnter Schwefelsäure aus der Sodalösung — abgeschieden. Angesichts seiner geringen Fähigkeit zur Krystallbildung in den gebräuchlichen Solventien wurden die aus der Aetherlösung erhaltenen Krystalle unter die Presse gebracht; mehrfache Wiederholung dieser Manipulation ergab absolut reinen, sauren Ester vom Schmp. 59°.

Dieser Ester ist von Arth²⁾ untersucht worden, der als Schmp. 62° angiebt; die von uns — auf dem gleichen Wege, wie von Arth — erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmp. 59°.

0.1796 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.1488 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₄. Ber. C 65.62, H 9.37.

Gef. » 65.75, » 9.25.

¹⁾ J. Kondakow, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 237.

²⁾ Arth, Ann. d. chim. [6] 7, 479.

Dieser saure Ester (25 g) zersetzt sich merklich erst bei ca. 300°. Die Destillations-Producte bestehen fast ausschliesslich aus krystallisierenden Substanzen. Sie wurden mit Aether bearbeitet; der unlösliche Rückstand erwies sich als das Anhydrid der Bernsteinsäure vom Schmp. 117° (aus Chloroform umkrystallisirt). Aus der Aetherlösung wurde auf gewöhnliche Weise der saure Ester vom Schmp. 59° (10 g) gewonnen, sowie das Menthol (2 g). Menthen fehlte. Ein vollkommen anderes Bild bietet sich uns, wenn wir zum sauren Ester der Bernsteinsäure die freie Säure hinzufügen und die Mischung erwärmen. Bei 200–220° geht die theoretische Menge Menthen über; der Siedepunkt der gesammten Menge ist 166–168°; $d_4^{20} = 0.8138$; $[\alpha]_D = +35.15^\circ$.

Citronensäure zeigt analoge Wirkung. Wiederum bildet sich als Zwischenproduct (beim Erwärmen auf 140°) der saure Citronensäureester des Menthols, der gleich dem Bernsteinsäureester abgeschieden wird. Der saure Citronensäureester des Menthols ist eine dicke Flüssigkeit; er erstarrt zu einer glasartigen Masse, die sich im Laufe der Zeit sehr wenig verändert. Die Analyse ergibt, dass der Monomethyl-Ester vorliegt.

0.2933 g Sbst.: 0.6173 g CO₂, 0.2140 g H₂O.

C₁₆H₂₆O₇. Ber. C 58.10, H 7.88.

Gef. » 57.55, » 8.11.

Dieser Ester zersetzt sich unter Bildung gasförmiger Producte bei der Destillation sowohl unter Normaldruck, als auch im Vacuum (15 mm): gleichzeitig mit dem Menthol destillirte eine hochsiedende, dicke Flüssigkeit über, während Menthen nicht erhalten wurde. Der saure Ester (6 g) giebt beim Erhitzen mit der freien Citronensäure (7 g) auf 160–180° Menthen (2 g) vom Sdp. 165–169° und $[\alpha]_D = +6.25^\circ$.

Phtalsäure, im Ueberschuss genommen (oder ihr Anhydrid), führt bei 200° das Menthol ohne Rest in den sauren Ester über. Der saure Phtalsäureester ist von Arth¹⁾ beschrieben worden. Ich erhielt ihn durch Abscheidung aus der Sodalösung in Form eines feinkrystallinischen Pulvers (wie ihn auch Arth beschreibt) vom Schmp. 110°. Er zersetzt sich bei 220–270°; aus den Zersetzungsproducten liess sich Menthen nur in geringer Menge gewinnen. Aus 15 g des sauren Esters gewann ich nur ca. 1 g Menthen vom Sdp. 166–170°. Den Hauptantheil des Destillats bildeten Menthol und Phtalsäureanhydrid vom Schmp. 128° in charakteristischen Nadeln. Wurde zum sauren Phtalsäureester vor dem Erhitzen die gleiche

¹⁾ Arth, Ann. d. chim. [6] 7, 485.

Menge freier Säure hinzugegeben, so lieferte die Zersetzung fast die theoretische Menge Menthen vom Sdp. 165—168° und $[\alpha]_D = +25.8^\circ$.

Analoge Resultate ergab auch der saure Menthol-Ester der Camphersäure. Er wurde durch Einwirkung des Säureanhydrids auf das Alkoholat des Menthols dargestellt. Zur heissen Toluollösung des Ersteren wurde eine Toluollösung des Letzteren in äquivalenter Menge gegeben.

Nach dem Erhitzen wurde das Toluol im Vacuum abdestillirt; der Rückstand wurde successive mit Aether und Wasser behandelt, und aus der wässrigen Lösung durch Verdunstung im Vacuum das Natriumsalz des sauren Campheresters in Form eines Teiges gewonnen und auf der Thonplatte getrocknet. Die Analyse (1.0475 g abgewogen) ergab 5.25 pCt. Na, während die Theorie für $C_{20}H_{33}O_4Na$ 5 pCt. verlangt.

Der freie Mentholester stellt eine glasähnliche Masse dar; die Analyse ergab:

0.4110 g Sbst.: 1.0620 g CO_2 , 0.3716 g H_2O .
 $C_{20}H_{34}O_4$. Ber. C 71.00, H 10.05.
 Gef. » 70.51, » 10.02.

Beim Erhitzen auf 310° zersetzt er sich merklich; anfangs geht Camphersäure-Anhydrid über (Schmp. 216°), dann ein Gemisch von Menthol und Menthen und schliesslich wieder dasselbe Anhydrid. 20 g des sauren Esters ergaben bei der Zersetzung ca. 1 g Menthen vom Sdp. 166—171°. Wurde der saure Ester in Gegenwart der freien Säure zersetzt, so ergab sich fast die theoretische Menge Menthen vom Sdp. 166—169° und $[\alpha]_D = +102.2^\circ$.

Somit sehen wir, dass in allen Fällen die Anwesenheit der freien Säure die Bildung des Aethylen-Kohlenwasserstoffs bei der Zersetzung des sauren Esters begünstigte. Bei den Versuchen mit Bernsteinsäureester wurde die freie Säure in wechselnder Menge hinzugefügt. Auf je 10 g des sauren Esters nahm ich 10—12 g Bernsteinsäure; in allen Fällen ergab sich fast die theoretische Menge Menthen, woraus geschlossen werden kann, dass die Menge der freien Säure von geringem Einfluss ist. Ersatz der Bernsteinsäure durch eine andere aus der Zahl der oben genannten Säuren ändert nichts an diesem Resultat. Beim Versuch, den sauren Ester mittels der einbasischen Benzoëssäure zu zerlegen, die für sich nicht im Stande ist, das Menthol unter analogen Bedingungen zu dehydratiren, wurde kein Menthen erhalten. Wurde aber der Benzoëssäureester des Menthols (vom Sdp. 184° bei 16 mm Druck und 301° bei 748 mm Druck)¹⁾, der

¹⁾ Beschrieben von Arth (loc. cit.). Die obigen Angaben sind gemacht, da sie bei Arth fehlen.

bei Normaldruck fast ohne Zersetzung siedet, mit Bernsteinsäure erhitzt, so ergab sich wiederum fast die theoretische Menge Menthen vom Sdp. 165—167° und $[\alpha]_D = + 57.5^{\circ}$. — Es wurde ferner der Versuch gemacht, den sauren Bernsteinsäureester in Gegenwart von Wasser zu zersetzen; das Ergebniss war das frühere, wie bei der Spaltung des Esters für sich allein.

Wie bekannt, zersetzen sich die Ester der einbasischen¹⁾ und einige neutrale Ester von mehrbasischen Säuren²⁾ bei erhöhtem Druck unter Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen. Das gleiche Verhalten gegen Druckerhöhung zeigen auch saure Ester: der Ester der Phtalsäure z. B. ergab beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 220° fast die theoretische Menge Menthen und Phtalsäure vom Schmp. 185°.

Die Mitwirkung der freien Säure im Dehydratations-Process macht es auch verständlich, weshalb die Weinsäure Menthol nicht dehydratirt: sie verändert sich selbst beim Erhitzen auf 160—165° (60 g) mit Menthol (20 g) so durchgreifend unter Zersetzung, dass die Ausbeute an scheinbar saurem Ester nur 2 g betrug (durch Sodalösung, wie gewöhnlich, extrahirt); bei niedriger Temperatur ergab sich noch weniger. Daraus folgt, dass bei unserem Versuche, das Menthol durch Weinsäure zu dehydratiren, Letztere sich durchwegs zersetzte, noch bevor sie auf den Ester einwirken konnte; mit anderen Worten, im Moment, wo der Ester sich zersetzte, war keine freie Säure anwesend.

Die Zersetzung von Salzen saurer Ester.

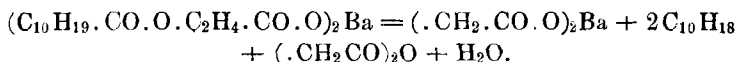
Das Calcium- und Baryum-Salz des sauren Bernsteinsäureesters wurden durch Fällung einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes bereitet; nach gründlichem Trocknen wurden 15 g Calciumsalz und 12 g Baryumsalz, jedes für sich, der trocknen Destillation unterworfen. Die Destillationsproducte wurden mittels Wasserdampf gereinigt. Es ergaben sich aus beiden Salzen je ca. 4 g Flüssigkeit, die mehr als 1½ g Menthen vom Sdp. 166—169° und $[\alpha]_D = + 57.55^{\circ}$ für den Kohlenwasserstoff aus dem Calciumsalz, bezw. vom Sdp. 167—169° und $[\alpha]_D = + 89.52^{\circ}$ für das Product aus dem Baryumsalz enthielten. Der saure Bernsteinsäureester (s. o.) gab bei der Zersetzung gar kein Menthen; seine Mischung mit geglühtem Baryumoxyd lieferte, wie zu erwarten war, Menthen vom Sdp. 165—168° und $[\alpha]_D = + 98.55^{\circ}$. Trockne Destilla-

¹⁾ Krafft, diese Berichte 16, 3018 [1883]; D. Konowalow, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. (loc. cit.), Engler und Löw, diese Berichte 26, 1414 [1893] u. A.

²⁾ Arth (loc. cit.); Wislicenus, diese Berichte 33, 771 [1900].

tion des Natriumsalzes vom camphersauren Menthol gab gleichfalls Menthen vom Sdp. 165—171° und $[\alpha]_D = +100.12^\circ$.

Die höheren Fractionen der Destillation von Salzen saurer Ester enthielten Menthol; diese gleichzeitige Mentholbildung erklärt sich durch die Einwirkung von Wasser oder schliesslich auch des Calcium- resp. Baryum-Hydroxyds, das sich bei der trocknen Destillation bildet:



Im Moment, wo das bernsteinsaure Baryum entsteht, kann es auch durch das Wasser zersetzt werden:



Die Fähigkeit mehrbasischer Säuren zur Dehydratation der Alkohole ist, wie ersichtlich, im Resultat durch die Bildung und den weiteren Zerfall der betreffenden sauren Ester bedingt; daher würde es von grossem Interesse sein, die wasserentziehende Wirkung der Oxalsäure auf Verbindungen von anderem chemischen Charakter zu untersuchen, wie z. B. die Umwandlung von Pseudo-Harnsäure in Harnsäure beim Zusammenschmelzen mit Oxalsäure¹⁾. Es ist möglich, dass diese Reaction nur der Oxalsäure zukommt, als dem ersten Repräsentanten der homologen Reihe.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium von Prof. N. Zelinsky ausgeführt.

213. Knut T. Ström: Polymere Cumarsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. März 1904.)

Schon im Jahre 1895, als ich noch im Pharmakologischen Institut der Universität Kristiania mit der Darstellung und Untersuchung einiger Derivate der Cumarsäure (der von mir zuerst dargestellten Propyl-, Isopropyl- und Allyl-Cumarsäuren) beschäftigt war, wurde ich darauf aufmerksam, dass die schön krystallisirenden Säuren, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, ihre Krystallform verloren und in anscheinend amorphe Pulver übergingen, die nicht mehr die physikalischen Eigenschaften der ursprünglichen Säuren (Löslichkeit, Schmelzpunkt, Krystallform u. s. w.) besaßen.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 28, 2473 [1895].