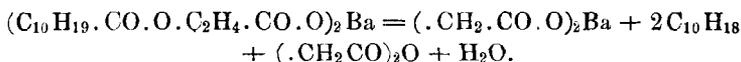
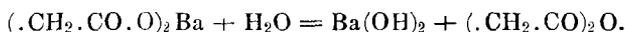


tion des Natriumsalzes vom camphersauren Menthol gab gleichfalls Menthen vom Sdp. 165—171° und  $[\alpha]_D = +100.12^\circ$ .

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 Oxalsäure<sup>1)</sup>. 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.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 28, 2473 [1895].

Auch mit Cumarsäure selbst war dies der Fall. Eine vorläufige Untersuchung zeigte mir, dass die Säuren sich polymerisirt hatten.

Ich machte darauf in einem Vortrag: »Studien über Cumarsäuren« auf der skandinavischen Naturforscherversammlung in Stockholm 1898 kurz aufmerksam:

»Höchst interessant war es, dass die trocknen Säuren, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, sich polymerisirten, indem zwei Moleküle der ungesättigten Säure in ein Molekül gesättigte Säure übergingen«<sup>1)</sup>.

Bei Durchsicht der Literatur fand ich später, dass Bertram und Kürsten<sup>2)</sup> beinahe gleichzeitig mit mir an der  $\beta$ -Methylcumarsäure dieselben Veränderungen bemerkt hatten, wie ich bei den oben erwähnten Säuren, ohne dass sie jedoch eine genauere Untersuchung ausführten.

Ich wurde damals gezwungen, die eingehendere Untersuchung aufzuschieben, und erst jetzt bin ich im Stande gewesen, diese wieder aufzunehmen.

Die ausführlichen Resultate werden in der nächsten Zeit publicirt werden.

#### Bis-cumarsäure.

Die pulverisirte *o*-Cumarsäure wurde im photographischen Copirahmen in dünner Schicht der Einwirkung des Lichtes 14 Tage ausgesetzt. Das schwach gelb gefärbte Pulver wurde dann in kochendem Wasser aufgelöst und das zuerst Auskrystallisirte mehrmals umgelöst, bis die Krystalle mit Ammoniak nicht mehr die Farbenreaction der Cumarsäure erkennen liessen. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, dass die neue Säure bismolekular ist:

0.2313 g Sbst.: 0.5585 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O. — 0.2329 g Sbst.: 0.5620 g CO<sub>2</sub>, 0.1029 g H<sub>2</sub>O. — 0.1788 g Sbst. (in 10.12 g Aceton): 0.094<sup>o</sup> Sdp.-Erhöch. (nach Landsberger). — 0.2337 g Sbst. (in 9.17 g Aceton): 0.141<sup>o</sup> Sdp.-Erhöhung.

(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	Ber. C 65.85,	H 4.88,	Mol.-Gew. 328.
	Gef. » 65.85, 65.81,	» 4.99, 4.91,	» 323, 311.

Die Säure ist, wie die Analysen der Salze und Ester zeigen, zweibasisch; sie schmilzt noch nicht bei 275<sup>o</sup>. Bei höherer Temperatur schmilzt sie unter Spaltung in Cumarin und einen in Blättern sublimirenden Körper, der später untersucht werden soll.

<sup>1)</sup> Ref. Tarm. Lid. Kristiania 1898, No. 10, S. 161.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 51, 323.

Mit Eisessig gekocht, spaltet sie zwei Moleküle Wasser ab und geht in ein Biscumarin über, welches sich beim Kochen mit Carbonaten nicht verändert. Bei Behandlung mit Alkalien wird die Säure leicht regeneriert.

Das Biscumarin ist schwer löslich im Eisessig und krystallisiert aus der concentrirten Lösung entweder in kleinen, nadelförmigen Krystallen oder in Blättchen, die bei 275° noch nicht schmelzen.

Eine Lösung von Kaliumpermanganat wird von Biscumarin in alkoholischer Lösung nicht entfärbt.

Es ist kaum wahrscheinlich, dass das Biscumarin identisch ist mit dem von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> durch Polymerisirung von Cumarin in alkoholischer Lösung erhaltenen Körper (Schmp. 262°), oder mit dem von Fittig und Dyson<sup>2)</sup> dargestellten Hydrodicumarin (Schmp. 256°).

Auch die am Phenolhydroxyl alkylirten Cumarsäuren polymerisiren sich, wie erwähnt, im Licht, und zwar geben beide stereoisomeren Formen dieser Säuren, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säuren oder als Cumar- und Cumarin-Säuren bezeichnet werden<sup>3)</sup>, das gleiche Polymerisationsproduct.

So wurden erhalten und analysirt:

Bis-äthylcumarsäure (Schmp. 273–274°), Bis-propylcumarsäure (Schmp. 254°), Bis-isopropylcumarsäure (Schmp. 264°), Bis-allylcumarsäure (Schmp. 236°).

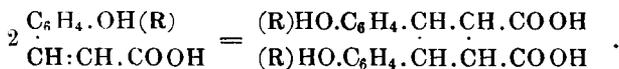
Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist in den stereoisomeren Reihen etwas verschieden. Die  $\alpha$ -Propylcumarsäure war im Laufe von 3 Tagen polymerisirt, während die  $\beta$ -Säure unter denselben Bedingungen 14 Tage brauchte.

In alkoholischer Lösung findet keine Polymerisirung statt.

Es ist sehr leicht, die gebildeten Säuren von dem Ausgangsmaterial zu scheiden, weil sie im Alkohol sehr schwer löslich sind.

Auch diese Säuren sind zweibasisch; sie liefern Calciumsalze, welche mit 5 Molekülen Wasser krystallisiren, und Ester, welche in schönen Nadeln auskrystallisiren. Die Säuren werden beim Kochen mit Eisessig nicht verändert.

Die Untersuchung ist noch nicht völlig abgeschlossen. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass die polymeren Säuren auf folgende Weise entstanden sind:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4130 [1902.]    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 255, 275.

<sup>3)</sup> Vergl. Wislicenus: Ueber die räumliche Anordnung der Atome. Leipzig 1887, S. 50–54.

Das oben erwähnte Biscumarin ist als Doppellacton aufzufassen. Die alkylirten Biscumarsäuren können ein solches nicht liefern; sie werden daher auch durch Eisessig nicht verändert.

Strassburg i. E., 29. Februar 1904. Chemisches Institut der Universität.

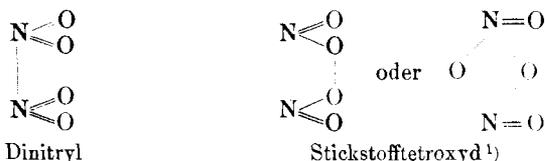
#### 214. W. Neelmeier:

##### Ueber die Einwirkung von Jod auf Silbernitrit.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 12. März 1901.)

Um zu einem Dinitryl zu gelangen, welches mit dem gewöhnlichen Stickstofftetroxyd isomer sein könnte,



habe ich Jod auf Silbernitrit einwirken lassen.

Das Dinitryl sollte sich von dem bekannten Salpetersalpetrigsäureanhydrid, wenn nicht anders, so doch dadurch unterscheiden, dass es gegen Permanganat und vor allem gegen Alkalilauge oder Wasser beständig ist.

Ich fand, dass Jod und Silbernitrit schon bei Zimmertemperatur mit einander reagiren. Das rothbraune Gas, das sich dabei bildet, ist jedoch identisch mit dem bekannten Stickstoff-Tetroxyd bezw. -Dioxyd. Die Reaction verläuft quantitativ.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass trocknes Silbernitrit mit weniger als der berechneten Menge trocknen Jods in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels geschüttelt wurde, bis das Jod aufgebraucht war. Ein aliquoter Theil der durch Stickstoffdioxyd braun gefärbten Lösung wird mit der Pipette herausgenommen und sofort mit überschüssiger verdünnter Natronlauge (aus Natronlauge ex met. dargestellt) geschüttelt. In dieser alkalischen Lösung bestimmte ich den Gesamtstickstoff durch Ueberführung in Ammoniak und das Nitrit durch Titration mit Permanganat, woraus sich

<sup>1)</sup> Ueber die Constitutionsformel vergl. E. Divers, Trans. chem. Soc. 85, 110 [1904].