

330. Rudolph Fittig: Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Ueber die Isomeren der Pyrocinchonsäure.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die nur als Anhydrid existirende Pyrocinchonsäure wird allgemein und gewiss mit Recht als Dimethylmaleinsäure



angesehen. Alle Versuche, sie in die der Fumarsäure entsprechende isomere Säure umzuwandeln, sind bisher erfolglos gewesen, so dass sich mehr und mehr die Meinung befestigt hat, dass diese Umwandlung überhaupt unmöglich und die Dimethylfumarsäure nicht existenzfähig sei. Ja man hat sogar versucht, das theoretisch zu begründen.

Unter diesen Verhältnissen war es für mich von Interesse, die Pyrocinchonsäure etwas genauer kennen zu lernen und sie in den Kreis meiner sich einem vorläufigen Abschluss nähernden Untersuchung über die ungesättigten zweibasischen Säuren hineinzuziehen.

Allerdings liegt schon die ganz bestimmte Angabe von Delisle¹⁾ vor, dass auch Natronlauge keine Umwandlung bewirkt, dass die Pyrocinchonsäure mit 20 proc. Natronlauge 18 Stunden lang erhitzt werden kann, ohne irgend wie verändert zu werden.

Diese Angabe ist indess vollkommen unrichtig. Nach Versuchen, welche Hr. Arthur Kettner auf meine Veranlassung ausführte, geht unter diesen Verhältnissen die Pyrocinchonsäure fast ebenso leicht, wie alle andern von uns untersuchten substituirten Citraconsäuren, in isomere Säuren über.

Wird das Anhydrid der Pyrocinchonsäure in Natronlauge gelöst und mit 10- oder besser 20 proc. Natronlauge 8—10 Stunden gekocht, so lässt sich nach dem Erkalten und Ansäuern durch Aether der Flüssigkeit eine dem angewandten Anhydrid annähernd gleiche Quantität fester farbloser organischer Substanz entziehen, und wenn man aus dieser durch Destillation im Wasserdampf das unveränderte Pyrocinchonsäureanhydrid entfernt, bleibt ein Gemenge von zwei Säuren zurück, welche sich leicht durch Krystallisation aus Wasser, mechanisches Auslesen der ganz verschiedenartigen Krystalle und Umkrystallisiren von einander trennen lassen. Beide sind nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ zusammengesetzt und beide sind gut charakterisirte beständige zweibasische Säuren.

Die in Wasser schwerer lösliche Säure krystallisiert in langen, federförmig gruppierten Nadeln, die bei 240° ohne Zersetzung schmelzen und schon unterhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt sublimiren. Ihr Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus der

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 91.

heissen Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln. Das ist durchaus das Verhalten der von mir studirten Homologen der Mesaconsäure. Ich halte es für zweifellos, dass diese Säure die so lange vergeblich gesuchte Dimethylfumarsäure (Methylmesaconsäure) ist.

Die zweite, in Wasser leichter lösliche Säure krystallisiert in harten, rundum ausgebildeten, leicht messbaren und sehr wahrscheinlich monosymmetrischen Krystallen. Sie schmilzt bei 150—151° und zerfällt schon bei ihrem Schmelzpunkt theilweise, bei der Destillation glatt und vollständig in Wasser und Pyrocinchonsäureanhydrid. Ihr Baryumsalz, $C_6H_6O_2Ba + H_2O$, ist in Wasser sehr schwer und in kaltem leichter löslich, als in heissem. So verhalten sich alle Homologen der Itaconsäure. Es dürfte diese Säure deshalb als Methylitaconsäure aufzufassen sein.

Auch hier existiren also die drei Isomeren

CH_3	CH_3	CH_2
$\overset{\cdot}{C} . CO . OH$	$\overset{\cdot}{C} . CO . OH$	$\overset{\cdot}{C} . CO . OH$
$\overset{\cdot}{C} . CO . OH$	$HO . OC . \overset{\cdot}{C}$	$CH . CO . OH$
CH_3	CH_3	CH_3
Methylcitraconsäure (Dimethylmaleinsäure)	Methylmesaconsäure (Dimethylfumarsäure)	Methylitaconsäure, Schmp. 150°.
Pyrocinchonsäure.	Schmp. 240°.	

Die beiden neuen Säuren sollen eingehend studirt werden. Namentlich dürften ihre Beziehungen zu den beiden Dimethylbernsteinsäuren von Interesse sein.

Strassburg, den 4. Juli 1896.

331. L. Masson und A. Reyhler: Ueber Menthen und tertäres Menthol.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

I. Darstellung von Menthen.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns eine neue Darstellungsweise des Camphens beschrieben. Nach demselben Verfahren haben wir jetzt das Menthen aus Menthylchlorid in guter Ausbeute gewonnen.

Das Ausgangsmaterial wurde aus gewöhnlichem Menthol ($[\alpha]_D = -50.3^\circ$ in 18.5 prozentiger alkoholischer Lösung) mittels Phosphorpentachlorid in bekannter Weise dargestellt und unrectificirt der folgenden Behandlung unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 696.