

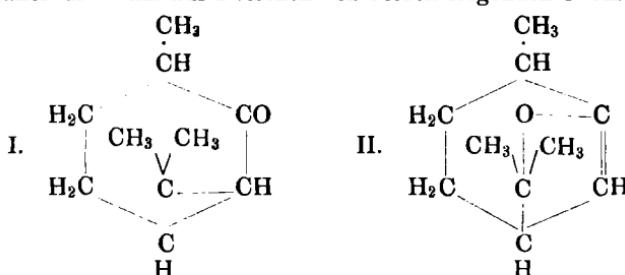
sich etwas Essigsäure verflüchtigte. Der Trockenrückstand wurde mit Aether extrahirt und das Extract durch Behandlung mit Kalkmilch von der reichlich gebildeten Oxalsäure befreit. Das Filtrat vom Calciumoxalat hinterliess beim Eindampfen ein in Prismen von rechtwinkligen Umrissen krystallisirendes Calciumsalz, aus welchem die Säure durch Anröhren mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether isolirt werden konnte. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt bei  $139-141^{\circ}$ , krystallisiert in schießen Prismen und zeigte sich bei der Vergleichung vollständig identisch mit der *αs*-Dimethylbernsteinsäure. Namentlich stimmte das Verhalten des Calciumsalzes und des Bleisalzes vollständig überein. Hierdurch ist also der Beweis geliefert, dass die Dimethyltricarballylsäure, und demnach auch die Isocamphoronsäure und die Isoketocampher-säure zwei Methylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, woraus folgt, dass dasselbe für die Pinsäurerreihe gilt.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Villiger für die treffliche Unterstützung bei der Ausführung dieser umfangreichen Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

**527. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.**  
 [Zwanzigste vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie  
 der Wissenschaften zu München.]  
 (Eingegangen am 3. December.)

**Adolf Baeyer und Wladimir Ipatiew: Ueber die Caronsäure.**

Das Caron entsteht aus dem Hydrobromidihydrocarvon durch Bromwasserstoffabspaltung. Wenn man nun annimmt, dass das Brom in der ersten Substanz in der Stellung 8 steht, so lässt sich, unter der Voraussetzung, dass bei der Caronbildung keine Umlagerung eintritt, beweisen, dass im Caron ein Trimethylenring enthalten sein muss. Zunächst hat Baeyer gezeigt, dass das tertiäre Wasserstoffatom in 1 wegen der Bildung einer tertiären Bisnitrosoverbindung im Caron noch vorhanden ist. Zweitens ist es unzweifelhaft, dass die Carbonylgruppe dieses Körpers die Ringbildung veranlasst; es kann daher die Wahl nur zwischen den beiden folgenden Formeln sein:



Georg Wagner hat sich zuerst für die Formel I ausgesprochen, später aber die Formel II bevorzugt<sup>1)</sup>, bei der die doppelte Bindung die angegebene Stellung haben muss, weil der neben dem Methyl befindliche tertäre Wasserstoff nachgewiesen worden ist im Caron noch existiert, während Baeyer die Formel I für die einzige mögliche erklärte<sup>2)</sup>, sobald man das Brom in der Stellung 8) annimmt. In der That müsste ein Körper, dem die Formel II zukommt, sehr leicht von Permanganat angegriffen werden, während das Caron sich grade durch eine aussergewöhnliche Beständigkeit diesem Reagens gegenüber auszeichnet. Da nun der Trimethylenring in alkalischer Lösung grosse Beständigkeit besitzt, liess Baeyer Permanganat auf das Caron einwirken in der Erwartung, eine Säure mit einem solchen Ringe zu erhalten. Es wurde auch wirklich eine noch unbekannte Säure gewonnen, deren Studium wir gemeinschaftlich unternommen haben. Das Resultat war das vorausgesehene: die neue Säure, die wir Caronsäure nennen wollen, ist eine dimethylirte Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure und tritt dementsprechend auch in einer *cis*- und einer *trans*-Form auf.

#### Caronsäuren.

Da das Caron sehr beständig gegen Permanganat ist, muss die Oxydation bei Wasserbadtemperatur ausgeführt werden. Je 20 g Caron wurden mit 200 g Wasser in einem mit umgekehrtem Kühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, und eine Lösung von 140 g Permanganat in 3.5 L Wasser durch den Kühler allmählich hinzugesetzt. Als nach 36 Stunden die Farbe des Permanganats vollständig verschwunden war, wurde eine kleine Menge unangegriffenen Carons — 2 g — mit Wasserdampf abgeblaseu, und die filtrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom bis zu einem kleinen Volum eingedampft. Die aus 80 g Caron auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wurde zur Entfernung der reichlich gebildeten Oxalsäure erst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt, und das Filtrat zehnmal mit Aether extrahirt um die in gerüger Menge gebildeten neutralen Oxydationsproducte zu entfernen. Durch Ansäuern mit Salzsäure, Sättigen mit Kochsalz und sechzehnmaliges Extrahiren mit Aether wurde darauf ein syrupartiges Extract gewonnen, welches nach dem Verjagen der flüchtigen Säuren auf dem Wasserbade 46 g wog, und nach einem Tage zu einem Krystallbrei erstarre. Die Krystalle, welche sich auf Zusatz von etwas Wasser nach längerem Stehen noch vermehrt hatten, wogen nach dem Absaugen und Trocknen 13 g, und sind *cis*-Caronsäure im noch unreinen Zustande. Die in geringerer Menge gebildete *trans*-Säure findet sich in der syrupösen Mutterlauge. Da diese auch nach langem Stehen keine Krystalle ab-

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 95.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 6.

schied, wurde sie zur Entfernung etwa gebildeter schwacher und harzartiger Säuren nach dem Uebersättigen mit Ammoniak zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Thierkohle behandelt. Die darauf wieder eingeengte Flüssigkeit lieferte nach dem Stehen 2.3 g Krystalle von dem Ammoniaksalz einer von der obigen verschiedenen Säure, welche als *cis*-Caronsäure erkannt wurde.

*cis*-Caronsäure.

(*cis*-Dimethyltrimethylen-1.2-dicarbonsäure).

Die *cis* Rohsäure wurde zur Reinigung durch Uebersättigen mit Ammoniak und Eindampfen zur Trockne in das leicht krystallisirende Ammoniaksalz verwandelt, welches aus alkoholischer Lösung durch Aether in nabezu reinem Zustande gefällt wird. Die reine Säure erhält man daraus leicht durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Sättigen mit Kochsalz, zwölffmaliges Extrahiren mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser. Aus 80 g Caron wurden auf diese Weise 8 g Caronsäure erhalten, also etwa 11 pCt. der Theorie. Die *cis*-Caronsäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisiert daraus in Tafeln, die bei 174—175° schmelzen. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt entwickelt sie Wasserdämpfe. Sie ist in Aether ziemlich schwer, in Ligroin schwer und in Chloroform fast gar nicht löslich. Die Analyse führt zu der Formel C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef.      »      » 52.79,      » 6.44.

Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Säure nur bis zur Bildung eines einbasischen Salzes scharf titriren, nach Bredt<sup>1)</sup> bei —2° titriert, lieferte sie dagegen für eine zweibasische Säure stimmende Zahlen. 0.0735 g Säure brauchten 8.5 ccm 1/10 Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure ber. 9.3 ccm.

Von den Salzen ist das Ammoniaksalz am meisten charakteristisch. Es krystallisiert auf dem Wasserbade beim Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Lösung; die Krystalle lösen sich in heissem Alkohol und werden daraus durch Aether in schönen Nadeln gefällt. Das Calciumsalz, durch Sättigen der Säure mit Calciumhydroxyd bereitet, ist amorph und sehr leicht löslich; es giebt mit Silbernitrat einen in Wasser schwer löslichen, amorphen und voluminösen Niederschlag.

Caronsäure ist gegen Permanganat in neutraler und alkalischer Lösung äusserst beständig; erhitzt man sie im Reagenzrohr, so werden die gebildeten Producte ebenfalls nicht von Permanganat angegriffen, zum Unterschied von der Terebinsäure. Brom, Natriumamalgam und heiße verdünnte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung darauf.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 292, 83.

### Anhydrid der *cis*-Caronsäure.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert die *cis*-Caronsäure Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid, welches aus Aether umkristallisiert den Schmelzpunkt  $54-56^{\circ}$  zeigt. Da dasselbe beim Erhitzen mit Wasser die ursprüngliche Säure vom Schmp.  $174-175^{\circ}$  zurückbildet, ist es als ein Anhydrid der *cis*-Säure zu betrachten.

### Umlagerung in Terebinsäure.

Wenn man *cis*-Caronsäure einen Tag mit bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen lässt, so ist keine Veränderung zu bemerken. Erhitzt man sie aber mit einem Ueberschuss derselben sieben Stunden auf  $100^{\circ}$ , so wird sie vollständig in die isomere Terebinsäure verwandelt. Nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs hinterbleibt eine Säure, die zwar denselben Schmelzpunkt wie die ursprüngliche besitzt — gefunden wurde  $172-174^{\circ}$ , Terebinsäure und *cis*-Caronsäure zeigen den gleichen Schmp.  $174^{\circ}$  —, sich aber ganz verschieden davon verhält. Unveränderte Caronsäure konnte nicht nachgewiesen werden, da die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes von Aether nicht gefällt wurde. Die Identifizierung mit Terebinsäure wurde folgendermaassen ausgeführt. Die Säure zeigt bei dem Umkristalliren aus Wasser die charakteristische Krystallform der Terebinsäure — würfelförmige Prismen —, sie giebt mit Silberoxyd ein in Wasser leicht lösliches in Nadeln krystallisirendes Silbersalz, mit kohlensaurem Baryt ein amorphes Salz, nach dem Kochen mit Barytwasser das charakteristische krystallisirende diaterebinsaure Baryum. Zum Ueberfluss wurde noch die Titration ausgeführt: 0.0930 g Substanz erforderten in der Kälte 5.65 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge ber. 5.87 ccm, nach dem Kochen mit überschüssiger Kalilauge 11.0 ccm ber. 10.57 ccm.

Endlich sei noch erwähnt, dass die Säure beim Erhitzen im Reagenzrohr den Geruch nach Brenzterebinsäure zeigt, und dass das Product Permanganat-Lösung entfärbt, was bei der Caronsäure nicht der Fall ist.

### *trans*-Caronsäure.

Das oben erwähnte rohe Ammoniaksalz ist in Alkohol sehr schwer löslich und enthält daher nicht das Salz der *cis*-Säure; dagegen konnte mittels Aether ein in Nadeln krystallisirendes Salz extrahirt werden, welches wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde.

Das mit Aether ausgezogene Ammonsalz wurde aus Wasser, in welchem es sehr viel schwerer löslich ist, als das Salz der *cis*-Säure, umkristallisiert. Seine Menge betrug 1.2 g. Zur Isolirung der Säure wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Lösung desselben 8 Mal mit Aether extrahirt, und das Pro-

duct aus Wasser umkristallisiert. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich und kristallisiert daraus in Prismen vom Schmelzpunkt  $212^{\circ}$ , Erstarrungspunkt  $205^{\circ}$ . Bis  $245^{\circ}$  erhitzt, entwickelt sie keine Gasbläschen und bildet daher kein Anhydrid. In Aether ist sie schwer löslich. Die Analyse führte zu derselben Formel, wie die der zuerst beschriebenen Säure,  $C_7H_{10}O_4$

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.33.  
Gef. » » 52.52, 52.59, » 6.33, 6.53.

Titration: 0.0989 g Substanz erforderten 12.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge, berechnet für eine zweibasische Säure 12.5 ccm.

Das oben erwähnte, in Prismen aus Wasser kristallisirende Ammonsalz ist ein saures Salz und besitzt die Formel  $C_7H_{13}NO_4$ :

Analyse: Ber. Procente: N 8.0.  
Gef. » » 8.14.

Silbernitrat gibt mit dem Ammonsalz eine kristallinische Fällung eines schwer löslichen Silbersalzes. Im Uebrigen zeigt die Säure dieselbe Beständigkeit gegen oxydirende und reducirende Agentien wie die *cis*-Säure.

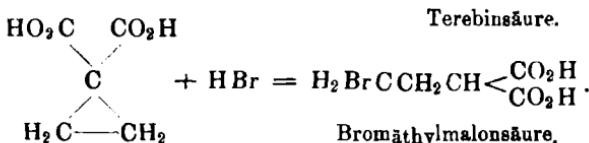
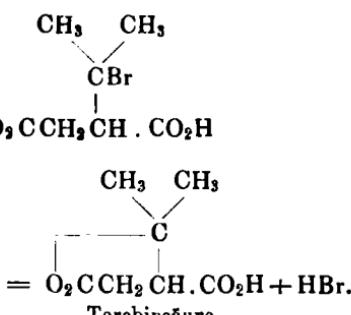
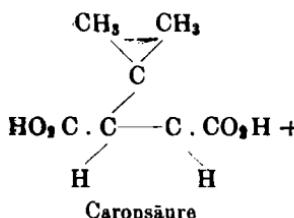
#### Umlagerung der *trans*-Säure in Terebinsäure.

Die *trans*-Säure lieferte beim 8-stündigen Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf  $100^{\circ}$  ebenfalls Terebinsäure. Das Rohproduct schmolz bei  $167-170^{\circ}$  und zeigte alle Eigenschaften der Terebinsäure. Weiter gereinigt konnte es wegen der geringen Menge nicht werden.

#### Theoretisches.

Da die beiden isomeren Säuren unter denselben Bedingungen in die isomere Terebinsäure übergehen, ist bewiesen, dass sie nichts anderes als Dimethyltrimethylendicarbonsäuren sein können. Dementsprechend tritt die Säure in zwei geometrisch-isomeren Formen auf; die eine giebt beim Erhitzen ein Anhydrid und wird deshalb als *cis*-Säure bezeichnet, die andere, welche sich dabei nicht verändert, als *trans*-Säure. Höchst bemerkenswerth ist die Leichtigkeit mit der der Ring in beiden Säuren gesprengt wird. E. Buchner<sup>1)</sup> konnte die *cis*-Trimethylen-1.2-dicarbonsäure mit Salzsäure auf  $180^{\circ}$  erhitzen, ohne dass eine Veränderung eintrat, während dieselbe zweimal methyllirte Säure schon bei  $100^{\circ}$  gesprengt wird. Es liegt dies offenbar an der Gegenwart eines quaternär gebundenen Kohlenstoffatoms im Ring, da z. B. die 1.1-Dicarbonsäure des Trimethylens schon in der Kälte von concentrirter Bromwasserstoffsäure in Bromäthylmalonsäure verwandelt wird.

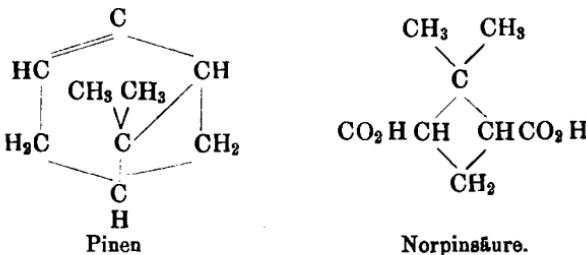
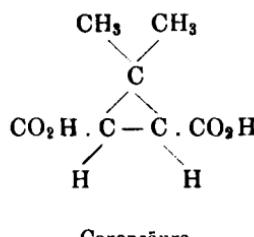
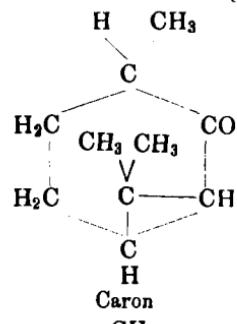
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 200.



Interessant ist ein Vergleich zwischen den beiden Trimethylen-1,2-dicarbonsäuren und den Dimethyllderivaten derselben.

	cis-Carons.	trans-Carons.	cis-Trimethylen-1,2-Dicarbons.	trans-Trimethylen-1,2-Dicarbons.
Schmelzpunkt:	174—175°	212°	139°	175°
Beim Erhitzen	Anhydrid	kein Anhydrid	Anhydrid	kein Anhydrid

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Caronsäure zum Caron in derselben Beziehung steht, wie die Norpinsäure zum Pinen:



In beiden Fällen ist es gelungen, einmal den Trimethylen- und einmal den Tetramethylen-Ring in Form einer Dicarbonsäure aus der complicirten Verbindung herauszuschälen.

**528. C. Graebe: Ueber die Frage, ob die Phtalsäure in zwei Modificationen existirt.**

(Eingegangen am 1. December.)

In einer im vorigen Sommer publicirten Abhandlung gelangt W. T. H. Howe<sup>1)</sup> zu der Ansicht, dass die Phtalsäure in zwei Modificationen auftritt, und zwar in einer bei  $203^{\circ}$  und einer bei  $184^{\circ}$  schmelzenden. Die erstere bezeichnet er als  $\alpha$ -Phtalsäure und die zweite als  $\beta$ -Phtalsäure. Die Existenz dieser beiden Modificationen erklärt er durch die Annahme, dass in dem einen Fall die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Er hat dadurch die früher wiederholt discutirte Frage über die Isomerie der 1.2- und 1.6-Benzolderivate wieder angeregt und im bejahenden Sinne beantwortet. Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, die experimentellen Grundlagen dieser Ansicht möglichst unparteiisch zu prüfen, und habe daher versucht, entsprechend Howe's Angaben die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phtalsäure darzustellen.

Die erste soll durch mehrstündigtes Kochen wässriger Lösungen der käuflichen Phtalsäure entstehen, während die  $\beta$ -Säure nach zwei verschiedenen Methoden erhalten wird. Nach Howe bildet sie sich ersten durch Auflösen von Phtalsäureanhydrid in verdünnter Natronlauge und Fällen mittels Salzsäure bei  $0^{\circ}$ , und ferner durch mehrstündigtes Kochen der  $\alpha$ -Säure mit 30procentiger Kali- oder Natronlauge und nachheriges Fällen bei  $0^{\circ}$ . Ich habe nun wiederholt Phtalsäure nach diesen drei Methoden aus käuflichem Anhydrid oder käuflicher Phtalsäure dargestellt, aber nie eine Verschiedenheit der Schmelzpunkte beobachten können. In Uebereinstimmung mit meiner früheren Angabe bin ich wieder zu dem Resultat gelangt, dass von einem bestimmten Schmelzpunkt<sup>2)</sup> der Phtalsäure nicht die Rede sein kann. Je nach der Art des Erhitzens, der Menge der Substanz und dem Durchmesser des Schmelzpunktsröhrechens kann man das Schmelzen bei jeder beliebigen zwischen  $180—200^{\circ}$  liegenden Temperatur bewirken. In der Regel beobachtete ich es bei ungefähr  $195^{\circ}$ ; etwas tiefer bei langsamem Erhitzen des Bades und etwas höher bei schnellem Erwärmen. Aber immer zeigten Proben der nach obigen drei

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 18, 390.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 238, 321.