hält als gegenüber α -Bromisobuttersäureester. — Nach vollständiger Aufklärung dieser Prozesse werden wir dann im Stande sein, eine dynamische »Wirksamkeitsscala« der Substitutionsorte und der Natur der Ortho-Substituenten aufzustellen, die vermuthlich Aehnliches ergeben wird, wie es bei der Veresterung der aromatischen Säuren von V. Meyer beobachtet wurde. Da die Richtung, welche unsere Versuche genommen haben, mit dem Versuchsfeld des letzteren Forschers nicht collidirt, so möchten wir nur den übrigen Fachgenossen die Bitte aussprechen, uns das skizzirte Gebiet für einige Zeit zu überlassen. —

280. O. Wallach: Ueber Oxydationsproducte des Carvons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Vor einem Jahr habe ich eine Arbeit¹⁾ »Ueber Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe« veröffentlicht, welche sich u. A. auch auf das Carvon bezogen.

Ich theilte mit, unter den Oxydationsproducten zwei Säuren erhalten zu haben, von welchen die eine um 185°, die andere um 100° schmilzt, und einen neutralen, bei 129° schmelzenden, im Vacuum unzersetzt siedenden Körper. Nähere Mittheilungen über den Gegenstand wurden vorbehalten. Diese Daten sind auch auszugsweise in die »Berichte« übergegangen²⁾ und man darf doch nicht annehmen, dass sie Jemandem, der in einem grossen Laboratorium über diese Dinge arbeitet, unbekannt bleiben konnten.

Nichtsdestoweniger findet sich in dem eben erschienenen Heft der Berichte³⁾ eine Arbeit aus dem Leipziger Laboratorium, von O. Best, der, ohne jeden Literaturhinweis, sich mit einigen der Verbindungen beschäftigt, welche ich schon lange aufgefunden habe und die inzwischen von einigen meiner Schüler einer näheren Untersuchung unterzogen worden sind.

Hr. Scharpenack hat die hochschmelzende Säure näher untersucht. Sie ist nicht, wie Best angiebt, sehr schwierig, sondern sehr leicht vollkommen farblos und gut krystallisirt zu erhalten. Sie schmilzt dann bei 192.5°, wobei sich Wasserabgabe bemerklich macht.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5$.

Procenle: C 51.05, H 6.40.

Gef. » » 50.97, 51.04, » 6.63, 6.53.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 156.

²⁾ Diese Berichte 26, 531, Ref.

³⁾ Diese Berichte 27, 1218.

Bei Darstellung des Silbersalzes sind wir keinen Schwierigkeiten begegnet, Aus dem Ammoniaksalz fällt das Silbersalz sofort rein weiss aus.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}O_5Ag$.

Procente: Ag 36.59.

Gef. » » 36.43.

Beim Erhitzen der Säure, am besten bei der Destillation unter vermindertem Druck, entstand der erwähnte, bei 129° schmelzende, neutrale Körper. Für diesen sind die Analysen bereits l. c. angegeben. Die Substanz wurde seiner Zeit zuerst ganz rein erhalten und als erstes Oxydationsproduct angesprochen. Daher wurde für sie die Formel $C_{10}H_{12}O_5$ in Betracht gezogen.

Nachdem die Verbindung als Spaltungsproduct der Säure $C_8H_{12}O_5$ erkannt war, musste die Formel $C_8H_{10}O_4$ als die richtige angenommen werden, auf welche die Analysen natürlich ebenso gut stimmen.

Analyse: ¹⁾ Ber. für $C_8H_{10}O_4$.

Procente: C 56.46, H 5.90,

Gef. » » 56.51, 56.42, » 5.95, 5.97.

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. Es ist die »gegen 100° « schmelzende Säure, von welcher ich früher gesprochen habe. Die in reinem Zustand ausgezeichnet krystallisirende Säure schmilzt bei $94-95^{\circ}$. Sie hat mit Terpenylsäure keine Aehnlichkeit und ist eine ausgesprochen zweibasische Säure.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.80, H 6.99.

Gef. » » 55.52, » 7.17.

Silbersalz:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_4Ag_2$.

Procente: C 24.87, H 2.69, Ag 55.93

Gef. » » 24.72, » 2.77, » 55.39, 55.52.

Die Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt und ist inzwischen auch auf das Bihydrocarvon ausgedehnt.

Die Resultate und die daraus für die Constitution der Verbindungen zu ziehenden Schlüsse werden s. Z. in den Annalen mitgetheilt werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 156.