freien Alkalien. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 36°, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen starken Geruch. Alkoholisches Kali ist bei Siedehitze noch ohne Einwirkung darauf, erst bei 200° findet Bildung von Bromkalium statt.

4) Ueber die Melilotsäure und deren Anhydrid;

von *Heinrich Hochstetter*.

Wenn man die Constitution des Cumarins durch die von Fittig zuerst aufgestellte Formel :

ausdrückt, so unterscheidet es sich von den anderen genauer untersuchten Lactonen, speciell von dem δ -Caprolacton, dadurch wesentlich, daß bei ihm die Lactonbindung zwischen einem Phenolhydroxyl und dem Carboxyl stattgefunden hat, während bei den anderen Lactonen das bindende Sauerstoffatom in einen Kohlenwasserstoffrest der Sumpfgasreihe eingefügt ist. Auf den ersten Blick könnte man geneigt sein, darin die Ursache für die Verschiedenheit im Verhalten des Cumarins im Vergleich mit anderen Lactonen und speciell für seine so sehr auffallende Indifferenz gegen Basen zu suchen. Ich erinnere nur daran, daß das Cumarin sich z. B. beim Kochen mit Barytwasser allerdings vollständig auflöst, aber dabei nicht in cumarsäures Salz übergeht, sondern schon durch Kohlensäure aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden wird. Gegen eine derartige Annahme sprechen nun freilich schon die Angaben von Zwenger über das chemische Verhalten des Anhydrids der Melilotsäure, welches als ein analog constituirtes δ -Lacton aufzufassen ist. Immerhin aber waren die Beziehungen zwischen der Melilotsäure und ihrem Anhydrid

von Zwenger nicht so genau erforscht, wie es jetzt zum Vergleich mit dem Verhalten anderer Lactone wünschenswerth erschien und andererseits hielten wir es, um Rückschlüsse auf das Cumarin machen zu können, für ganz besonders wichtig, zu untersuchen, ob in der That zwischen dem Cumarin und dem Melilotsäureanhydrid so nahe Beziehungen bestehen, wie die Formeln :

ausdrücken.

Von diesem Gesichtspunkt aus sind die folgenden Versuche ausgeführt.

Darstellung der Melilotsäure und ihres Anhydrids. Auf gepulvertes, mit Wasser übergossenes Cumarin liefs ich das 10 bis 15fache der theoretischen Menge von vierprocentigem Natriumamalgam einwirken. Der Process verläuft, wie schon Zwenger angiebt, am besten bei einer Temperatur von 40 bis 60°. Nach Beendigung der Reaction wurde vom Quecksilber abgossen, mit Schwefelsäure angesäuert und, ohne auf die milchige Abscheidung Rücksicht zu nehmen, das Ganze direct mit Aether ausgeschüttelt. Um etwaige Spuren von unzersetzt gebliebenem Cumarin sicher zu entfernen, wurde der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers in kaltem kohlensaurem Natrium gelöst, die alkalische Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, darauf wieder angesäuert und die abgeschiedene Säure in wenig Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem freiwilligen Verdunsten eine krystallinische Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser in farblosen oder doch nur ganz schwach röthlich gefärbten Krystallen von rhombischem Habitus erhalten wurde. Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei 83°, ihre übrigen Eigenschaften stimmten mit denjenigen überein, welche Zwenger an der Melilotsäure be-

obachtete. In sehr schönen wasserhellen durchsichtigen Krystallen von dünn prismatischer Ausbildung erhielt ich die Säure durch Krystallisation aus heissem Benzol; aber diese Krystalle nahmen beim Liegen an der Luft rasch ein verwittertes Aussehen an, so dafs es fast den Anschein hatte, als ob sie mit Benzol auskrystallisirt wären; sie hatten indefs den gleichen Schmelzpunkt, wie die aus Wasser erhaltenen Krystalle.

Um die Säure in ihr Anhydrid zu verwandeln, wurde sie für sich destillirt. Das Wasser läfst sich leicht zuerst mit nur wenig Anhydrid übertreiben, dann steigt das Thermometer rasch auf 272° und bei dieser Temperatur geht, ohne dafs eine weitere Zersetzung eintritt, die ganze Menge des Anhydrids glatt über. Dasselbe wurde, um sicher jede Spur von Wasser zu entfernen, noch einmal für sich destillirt. Es erstarrte beim Abkühlen rasch, schmolz bei 25° wieder und besafs im Uebrigen die von Zwenger angegebenen Eigenschaften.

Beziehungen zwischen der Melilotsäure und dem Melilotsäureanhydrid.

Nach den Versuchen von Wolff*) geht die δ -Oxycaprönsäure schon beim Verweilen im Exsiccator theilweise in ihr Lacton über. Die Melilotsäure ist beständiger. Eine abgewogene Menge derselben zeigte nach zehntägigem Stehen über Schwefelsäure noch nicht die geringste Gewichtsabnahme.

Zur Prüfung, ob die Melilotsäure beim Erwärmen mit Wasser theilweise in ihr Anhydrid übergehe, wurden 1,5 g der ganz reinen Säure in 20 bis 25 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mehrere Stunden am Rückfluskühler gekocht. Nach dem Erkalten blieb die Flüssigkeit klar, aber als sie mit kohlenensaurem Natrium bis zur stark alkalischen

*) Diese Annalen **216**, 137.

Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterliess dieser nach dem Verdunsten eine kleine Menge des Anhydrids in Oeltropfen, die in Wasser nicht löslich waren, sich in Natronlauge aber leicht lösten und aus dieser Lösung leicht in Form von reiner Melilotsäure wieder abgeschieden werden konnten.

Das gleiche Resultat wurde erhalten, als statt des Wassers verdünnte Salzsäure (1 Th. concentrirte Säure und 3 Th. Wasser) angewandt wurde. Die Bildung des Anhydrids liess sich auch hier mit Schärfe nachweisen, aber die Menge desselben war nicht wesentlich gröfser, als beim Kochen mit Wasser.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs auch umgekehrt die Umwandlung des Anhydrids in die Säure beim Kochen mit Wasser niemals eine vollständige sein kann. In der That zeigte uns ein Versuch, bei welchem das Anhydrid mit einem grofsen Ueberschufs von Wasser 12 Stunden lang am Rückflufskühler gekocht und die Flüssigkeit dann wie bei den vorigen Versuchen weiter behandelt wurde, dafs noch ein kleiner Theil des Anhydrids unverändert geblieben war.

Das reine Anhydrid verbindet sich übrigens nur sehr langsam mit Wasser. Als wir es mit einem grofsen Ueberschufs von Wasser unter sehr häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen liefsen, war nach 24 Stunden noch kaum eine saure Reaction der überstehenden Flüssigkeit wahrnehmbar, erst nach 30 Stunden trat sie deutlicher ein und selbst nach sechstägigem Stehen hatte das Volumen des unter dem Wasser befindlichen Anhydrids kaum abgenommen. Auch als das Anhydrid mit der 15fachen Menge Wasser am Rückflufskühler eine halbe Stunde gekocht worden war, trübte sich die Flüssigkeit noch beim Erkalten stark milchig und durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium liess sich eine grofse Menge Anhydrid als Oelschicht abscheiden.

Beim Uebergießen und Schütteln mit einer stark überschüssigen concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium geht das Anhydrid ebenfalls nur äußerst langsam in Lösung. Nach 24stündigem Stehen war kaum eine Volumabnahme desselben wahrnehmbar. Um eine kleine Menge des Anhydrids ganz in Lösung zu bringen, war ein fünftägiges Stehen und sehr häufiges Durchschütteln erforderlich.

Das Verhalten des Anhydrids ist, wie man aus diesen Beobachtungen sieht, von dem des Cumarins durchaus verschieden, aber dem des δ -Lactons der Capronsäure außerordentlich ähnlich, nur ist die Melilotsäure selbst etwas beständiger als die δ -Oxycapronsäure.

Umwandlung der Melilotsäure in ihr Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Die von Ebert gemachte Beobachtung (s. die vorstehende Abhandlung), daß die Orthocumarsäure in Berührung mit Bromwasserstoffsäure glatt in Cumarin übergeht, veranlafste mich, den gleichen Versuch mit der Melilotsäure auszuführen. In bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure lösen sich bei häufigem Umschütteln ziemlich beträchtliche Mengen von Melilotsäure klar auf. Nach achtzehnstündigem Stehen hatte die Lösung noch Nichts abgeschieden. Sie wurde deshalb mit Chloroform, worin das Anhydrid leicht löslich ist, wiederholt ausgeschüttelt und die Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es blieb ein schwach bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kalihydrat von anhaftender Bromwasserstoffsäure befreit und darauf ohne weitere Reinigung analysirt wurde.

0,1934 g gaben 0,1543 CO₂ und 0,0987 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₈ O ₂	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂
C	72,97	72,54	65,96
H	5,41	5,64	6,00.

Aber nicht nur die Analyse, sondern auch alle Eigenschaften dieses ohne jede Temperaturerhöhung aus der Melilotsäure entstandenen Körpers zeigten, daß er das Anhydrid war. Die Menge desselben entsprach sehr annähernd der theoretischen.

Gabriel*) hat vor Kurzem die Orthobromhydrozimmtsäure dargestellt. Seine Angaben über die Bildung und Eigenschaften derselben machen es wenig wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Melilotsäure sich zuerst diese Säure bilde und dieselbe dann weiter in Bromwasserstoff und Melilotsäureanhydrid zerfalle. Es sind übrigens ja zahlreiche Fälle beobachtet worden, wo ein Reagens Umsetzungen bewirkt, ohne selbst an denselben theilzunehmen. Man hat diese Vorgänge durch die Annahme zu erklären versucht, daß das betreffende Reagens nur eine Lockerung des Moleculs bewirkt, aber bevor die Einwirkung desselben stattfindet, eine andere Zersetzung eintritt. Möglicherweise gehört auch diese Anhydridbildung zu diesen merkwürdigen Erscheinungen. Durch die Tendenz des Bromwasserstoffs, die Hydroxylgruppe gegen Brom auszutauschen und Wasser zu bilden, wird diese Gruppe selbst soweit gelockert, daß sie jetzt mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe sich als Wasser abspaltet.

Umwandlung des Melilotsäureanhydrids in Cumarin.
Reines Melilotsäureanhydrid wurde in einem Proberöhrchen im Paraffinbad auf 170° erhitzt, dann mittelst eines langsamen Luftstroms Bromdampf (auf 1 Mol. des Anhydrids 1 Mol. Brom) hindurchgesaugt und während dessen die Temperatur des Bades auf 170 bis 200° gehalten. Das Brom wurde vollständig absorbiert, der Raum über dem Anhydrid blieb von Anfang bis zu Ende ungefärbt, aber es wurde sehr viel Brom-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2295.

wasserstoff frei. Das Product der Einwirkung war dunkelgefärbt, erstarrte beim Erkalten vollständig, besaß den charakteristischen Geruch des Cumarins und enthielt kein Brom, wenigstens gab eine Probe nach dem Kochen mit Sodalösung mit salpetersaurem Silber keine Reaction. In siedendem Wasser löste es sich mit Zurücklassung einer sehr kleinen Menge eines harzigen Körpers klar und farblos auf und aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten spießförmige, zu Bündeln gruppirte Krystalle ab, die mit Wasserdämpfen flüchtig waren und durch einmalige Destillation der Lösung absolut rein erhalten wurden. Sie schmolzen dann bei 67° und besaßen den Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Cumarins. Um jeden Irrthum auszuschließen, habe ich sie auch noch analysirt.

0,1989 g gaben 0,5375 CO₂ und 0,0783 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₆ O ₃	Gefunden
C	73,97	73,71
H	4,11	4,27.

Die Ausbeute an Cumarin war eine sehr gute und außer der kleinen Menge des harzigen Körpers hatten sich keine Nebenproducte gebildet.

Diese glatte Umwandlung macht es außerordentlich wahrscheinlich, daß die beiden Körper wirklich in dem nahen, durch die obigen Formeln ausgedrückten Verhältniß zu einander stehen. Das Brom wirkt wie bei allen aromatischen Verbindungen in der Wärme substituierend auf die Seitenkette des Melilotsäureanhydrids, aber die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{O}}{\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}}\rangle\text{CO}$ zerfällt bei der hohen Temperatur, genau so wie die Hydrobromzimmersäure und analoge Verbindungen, gleich weiter in Bromwasserstoff und Cumarin $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{O}}{\text{C}_2\text{H}_2}\rangle\text{CO}$.

Einwirkung von Brom auf Melilotsäureanhydrid in der Kälte. Ganz anders wirkt das Brom in der Kälte auf

das Anhydrid ein und es ist auf diese Weise nicht möglich zu dem Cumarindibromid zu gelangen. Setzt man zu der Lösung des Anhydrids in Schwefelkohlenstoff Brom (auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. Brom), so verschwindet die Farbe desselben langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff und gleichzeitig scheiden sich fast farblose Krystalle ab, von denen man durch freiwilliges Verdunstenlassen des Schwefelkohlenstoffs noch mehr erhält. Sie liefsen sich am besten aus Chloroform umkrystallisiren. So wurden schöne farblose dicke Prismen erhalten, die bei 106° schmolzen und ohne Veränderung auf 180° erhitzt werden konnten.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *Monobrommelilotsäureanhydrids*, $C_9H_7BrO_2$.

0,2001 g gaben 0,1647 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	35,24	35,03.

Die grofse Beständigkeit dieser Verbindung — auch beim längeren Kochen mit Alkalien wird keine Spur von Brommetall gebildet — macht es unzweifelhaft, dafs die Substitution im Benzolrest stattgefunden hat und ihr die Formel :

zukommt.

Das Brommelilotsäureanhydrid ist in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich. In seinem chemischen Verhalten zeigt es grofse Aehnlichkeit mit dem nicht gebromten Anhydrid. Von kaltem Wasser wird es nur äufserst langsam verändert, auch kalte Lösungen von kohlensauren Alkalien sind anfangs ohne alle Einwirkung darauf, erst bei langem Stehen löst es sich langsam darin auf. Von siedendem Wasser wird es bei längerem Kochen größtentheils, aber nicht vollständig in *Brommelilotsäure* verwandelt. Aus der zwölf Stunden am Rückflufskühler gekochten

Lösung von 4 g des gebromten Anhydrids in 30 g Wasser liefs sich beim nachherigen Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium und Ausschütteln der trüben Flüssigkeit mit Aether noch ein allerdings kleiner Theil des Anhydrids unverändert wieder gewinnen.

Die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure gefällte *Brommelilotsäure* krystallisirt am schönsten aus Chloroform in rectangulären Tafeln, die prächtigen Demantglanz zeigen.

0,2204 g gaben 0,1672 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_9BrO_3$	
Br	32,65	32,30.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und in warmem Chloroform, schwer in Wasser. Sie schmilzt bei 141 bis 142° und geht dabei in das Anhydrid über.

Ich habe mich durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, dafs auch die Brommelilotsäure bei längerem Kochen mit Wasser zu einem kleinen Theil in ihr Anhydrid übergeht.

5) Ueber die Constitution der Terebinsäure und Teraconsäure;

von Bruno Frosc.

(Hierzu Tafel III.)

Die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren von Geisler*), Bredt**) und Roser***) ausgeführten Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dafs die Constitution der Terebinsäure und Teraconsäure durch die Formeln :

*) Diese Annalen 208, 37.

**) Daselbst 208, 56.

***) Daselbst 220, 254.