

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der  
k. Akademie der Wissenschaften zu München.

## Ueber die Spaltungsproducte der $\alpha$ -Oxysäuren ;

von *H. von Pechmann*.

(Eingelaufen den 13. März 1891.)

### V i e r t e A b h a n d l u n g \*).

#### *Ueber die Cumalinsäure und das Cumalin, die Muttersubstanz des Cumarins.*

Aus älteren und neueren Arbeiten über die Säuren der Milchsäurereihe, die Mandelsäure und andere einfache  $\alpha$ -Oxysäuren konnte die Regel abgeleitet werden, daß  $\alpha$ -Oxysäuren unter gewissen Bedingungen in Ameisensäure und einen Aldehyd oder ein Keton gespalten werden können. Daß diese Regel auch für complexer zusammengesetzte  $\alpha$ -Oxysäuren ihre Gültigkeit besitzt, folgt u. a. aus der Darstellung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure, worüber in den früheren Abhandlungen berichtet worden ist. Gegenstand der folgenden Zeilen ist eine ähnliche Untersuchung, welche mit der Aepfelsäure durchgeführt wurde und die erwähnte Gesetzmäßigkeit bestätigt.

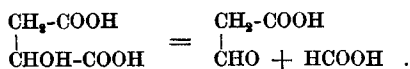
Während die Aepfelsäure beim Erhitzen für sich in Wasser und Fumarsäure zerfällt, tritt, wie schon lange bekannt, bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und ähnlicher, gewöhnlich wasserentziehend wirkender Agentien unter anderen Producten Kohlenoxyd auf. Döbereiner\*\*) scheint der Erste gewesen zu sein, welcher diese Beobachtung

\*) I., II. und III. Abhandlung, diese *Annalen* **261**, 151.

\*\*) Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. V, 342.

gemacht hat; bald darauf wurde sie von Liebig\*) bestätigt. Später kochte Weith\*\*) Aepfelsäure mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Temperatur auf 135° stieg, und erhielt neben Kohlenoxyd noch Kohlensäure und Acetaldehyd, während Markownikoff\*\*\*) beim Erhitzen von Aepfelsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° nur Fumarsäure beobachtet zu haben scheint.

Die durch concentrirte Schwefelsäure hervorgerufene Veränderung der Aepfelsäure wird klar, sobald man sich an das Verhalten der  $\alpha$ -Oxysäuren gegen jenes Reagens erinnert. Wie z. B. die Citronensäure in Acetondicarbonsäure und Ameisensäure zerfällt, so wird die Aepfelsäure in Ameisensäure und den *Halbaldehyd der Malonsäure* gespalten nach der Gleichung :



Diese Reaction erklärt ohne Weiteres das von Weith bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aepfelsäure beobachtete Auftreten von Aldehyd und Kohlensäure, welche nichts anderes als die Bruchstücke des Halbaldehyds der Malonsäure sind nach der Gleichung :



Während aber die bei der Spaltung anderer  $\alpha$ -Oxysäuren auftretenden Ketoverbindungen die Endproducte der Reaction sind und isolirt werden können, geht bei der Aepfelsäure der Proceß weiter, indem der Halbaldehyd der Malonsäure unter den Bedingungen seiner Entstehung in ein Product verwandelt wird, welches ich als *Cumalinsäure* bezeichnet und schon vor längerer Zeit in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 936 angekündigt habe. Es muß hierbei bemerkt werden,

\*) Gmelin's Handb. a. a. O.

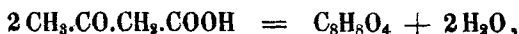
\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1744.

\*\*\*) Diese Annalen **182**, 351.

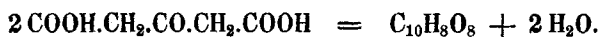
dafs dieses nicht die einzige Veränderung ist, welche der primär entstandene Halbaldehyd der Malonsäure erleidet. Nach den Beobachtungen von Piutti\*) und W. Wislicenus\*\*), welche bei ihren Versuchen, den Aether des Halbaldehyds der Malonsäure darzustellen, statt desselben Trimesinsäureäther als Condensationsproduct erhalten haben, kann es nicht überraschen, dafs auch hier *Trimesinsäure* entsteht. Diese Reaction spielt dabei aber eine ganz untergeordnete Rolle, indem dem Hauptproducte, welches die Cumalinsäure bildet, kaum mehr als ein Procent Trimesinsäure beigemischt ist.

Die *Bildung der Cumalinsäure aus Aepfelsäure* mufs nach dem Gesagten auf einer Condensation des primär gebildeten Halbaldehyds der Malonsäure beruhen.

Durch die Untersuchungen von Hantzsch\*\*\*) über die Condensationsproducte des Acetessigäthers und von Nieme und mir †) über die Citracumalsäure, ein Condensationsproduct der Acetondicarbonsäure, ist bewiesen worden, dafs  $\beta$ -Ketonsäuren durch concentrirte Schwefelsäure so condensirt werden können, dafs je zwei Moleküle unter Austritt zweier Wassermoleküle zusammentreten. Aus Acetessigsäure entsteht so die Isodehydracetsäure :



aus Acetondicarbonsäure wird Citracumalsäure :



Der sogenannte Halbaldehyd der Malonsäure, der auch als Formylessigsäure aufgefaßt werden kann, ist ebenfalls eine  $\beta$ -Ketonsäure und erleidet als solche eine ähnliche Condensation, welche durch die Gleichung :

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 537.

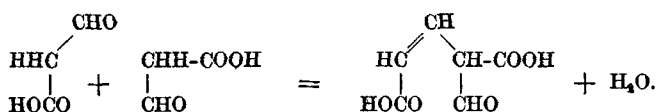
\*\*) Daselbst **20**, 2930.

\*\*\*) Diese Annalen **222**, 1.

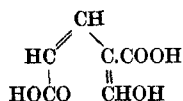
†) Daselbst **261**, 190.



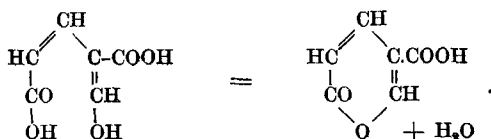
ausgedrückt wird. Diesen Vorgang kann man sich, wie schon in der oben citirten Abhandlung ausgeführt, folgendermaßen denken. Zunächst treten zwei Moleküle Formylessigsäure nach Art der Aldolcondensation zusammen, indem sie gleichzeitig ein Molekül Wasser abspalten; die früher gegebene allgemeine Gleichung nimmt für die Formylessigsäure folgende Gestalt an :



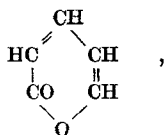
Die so entstandene Aldehydsäure, welche als  $\alpha$ -Formylglutaconsäure angesprochen werden kann, lagert sich unter dem Einfluß des Condensationsmittels in die tautomere  $\delta$ -Oxysäure



um, und diese zerfällt endlich unter Bildung des  $\delta$ -Lactonringes in Cumalinsäure und Wasser :

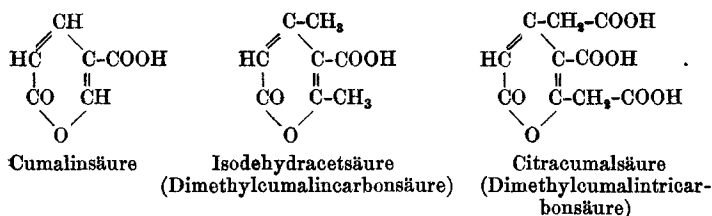


Die Cumalinsäure ist also nach Bildungsweise und Constitution der Isodehydracetsäure und der Citracumalsäure an die Seite zu stellen. Die drei Säuren enthalten einen ungesättigten  $\delta$ -Lactonring und können als Substitutionsproducte des einfachsten ungesättigten  $\delta$ -Lactons

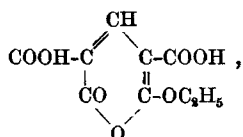


welches aus Cumalinsäure durch Kohlendioxydabspaltung dargestellt werden kann und als *Cumalin* \*) bezeichnet werden soll, aufgefaßt werden.

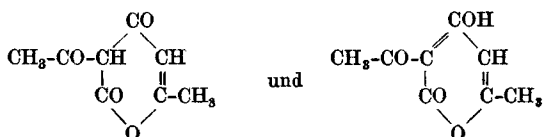
Durch folgende Formeln werden diese Beziehungen veranschaulicht :



Als Abkömmlinge des Cumalins müssen ferner betrachtet werden die auf anderem Wege erhaltene *Aethoxylpyrondicarbonsäure* von Guthzeit und Dressel \*\*)



welche demnach auch als *Aethoxylcumalindicarbonsäure* angesprochen werden kann, die *Dehydracetsäure*, für welche Feist \*\*\*) die tautomeren Formeln



plausibel gemacht hat, und endlich die analoge *Dehydrobenzoylessigsäure* †).

Eine gewisse Bedeutung besitzt das Cumalin endlich des-

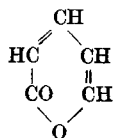
\*) Nicht „Cumalon“, wie es in der III. Abhandlung, diese *Annalen* **261**, 191 heisst.

\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1413; s. a. diese *Annalen* **262**, 89.

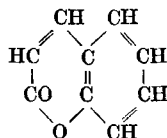
\*\*\*) Diese *Annalen* **257**, 253.

†) Feist, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3726.

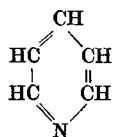
halb, weil es auch als die Muttersubstanz des Cumarins angesehen werden muß, zu welchen es in ähnlichen Beziehungen steht, wie z. B. Pyridin zu Chinolin, was folgende Formel veranschaulichen :



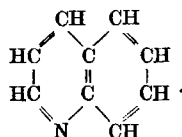
Cumalin



Cumarin



Pyridin



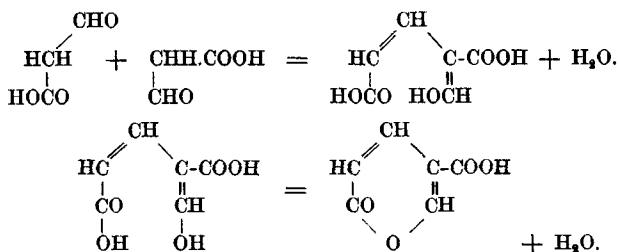
Chinolin

Die Analogien des Cumalins mit dem Cumarin, welche diese Formeln zum Ausdruck bringen, treten sowohl in den Eigenschaften als der Bildungsweise der beiden Verbindungen zu Tage.

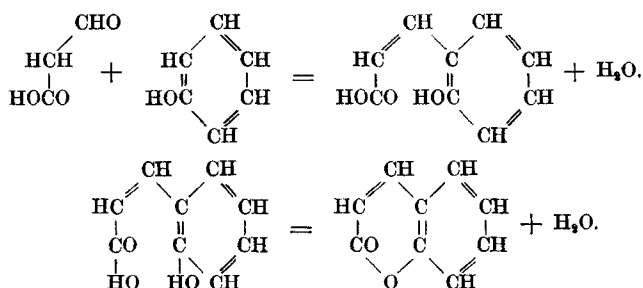
Von den ersteren sei hier nur hervorgehoben, daß der Geruch des Cumalins auffallend an Cumarin erinnert und die beiden Substanzen sich in ihrer Beständigkeit gegen Wasser und kohlensaure Salze, gegen Anilin und Phenylhydrazin, sowie in ihrem Verhalten gegen Alkalien gleichen. Ihre Reactionen müssen natürlich auseinander gehen, sobald sie unter Aufspaltung des Lactonringes in Säuren verwandelt werden, indem dann das Cumalin eine labile Oxysäure, welche sich wahrscheinlich in eine Aldehydsäure umlagert, das Cumarin dagegen eine Phenolcarbonsäure liefert.

Ferner sei darauf hingewiesen, daß die Synthesen von Cumalinderivaten aus  $\beta$ -Ketosäuren und die Synthesen von Cumarinen aus  $\beta$ -Ketosäuren und Phenolen ein und denselben Mechanismus besitzen. Dies ergibt sich aus folgender Betrachtung. Die Condensation zweier Moleküle einer  $\beta$ -Ketosäure, z. B. der Formyllessigsäure, zu einer  $\delta$ -Oxysäure und

deren Uebergang in ein Cumalinderivat durch innere Anhydridbildung lassen sich durch die schon oben angeführten Formeln veranschaulichen :



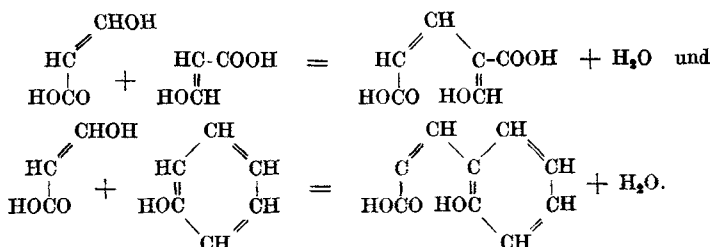
Ersetzt man bei diesem Proceß das eine der beiden Moleküle  $\beta$ -Ketosäure durch Phenol, so erleidet der Mechanismus der Reaction keine wesentliche Aenderung ; es tritt ebenfalls Condensation zu einer  $\delta$ -Oxysäure und hierauf innere Anhydridbildung unter Entstehung eines Cumalinderivates, in diesem Falle von Cumarin, ein, und man erhält folgende, den obigen ganz analoge Formeln :



Noch mehr tritt die Analogie von Cumalin- und Cumarinsynthese zu Tage, wenn man mit Claisen\*) Verbindungen, welche aus Acetaldehyd durch Substitution eines Wasserstoffes der Methylgruppe durch Säureradikale entstanden gedacht werden können, nicht als Aldehyde, sondern als substituirte Vinylalkohole auffaßt und Formylessigsäure nach der Formel

\*) Sitzungsberichte d. k. b. Akademie d. Wissensch. 20, 464.

CHOH=CH-COOH schreibt. Die ersten Phasen der beiden Condensationsvorgänge können dann ganz analog wie folgt formulirt werden :



Die vorgetragenen Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Cumalinsäure sind die Resultate einer Arbeit, deren erste Hälfte schon vor einigen Jahren publicirt worden ist. Die damals gewonnenen Ergebnisse sind für die Erkenntniss der Cumalinsäure vor Allem in zweierlei Hinsicht von Bedeutung gewesen :

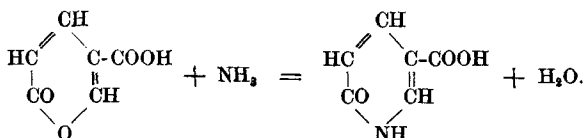
1) Das Auftreten des Halbaldehyds der Malonsäure als Zwischenproduct bei der Cumalinsäurebildung aus Aepfelsäure wurde dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs beim Erhitzen von Aepfelsäure mit Phenolen und Schwefelsäure Cumarine erhalten wurden, deren Entstehung nur auf Grund intermediär gebildeter Formylessigsäure gedeutet werden kann. Die letztere wurde bei dieser Reaction gewissermassen in Form eines Cumarins gefafst \*).

2) Die Cumalinsäure wurde als  $\delta$ -Lacton charakterisirt, indem es gelang, sie durch Ersatz des Anhydridsauerstoffes durch die Imid-, Methylimid- oder Phenylimidgruppe in  $\delta$ -Lactame überzuführen, welche als Derivate des 1-Pyridons erkannt wurden \*\*). Cumalinsäure und Ammoniak lieferten so eine „Oxynicotinsäure“ :

\*) v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 929; v. Pechmann und Welsh, daselbst **17**, 1646.

\*\*) v. Pechmann und Welsh, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2384; v. Pechmann, daselbst **18**, 317.





Da mir diese Resultate für eine einwurfsfreie Theorie der Cumalinsäure nicht hinreichend schienen, habe ich mich bemüht, neues Beweismaterial für die Constitution der Säure herbeizuschaffen. Die Untersuchung ist zwar noch nicht ganz vollendet, gleichwohl konnte auf Grund der nachfolgenden Versuche das oben gezeichnete Bild von der Entstehung und der Natur der Cumalinsäure entworfen werden. Mit der Mittheilung der neuen Versuche, so weit sie sich auf die Bildungsweise und die Spaltungen der Cumalinsäure erstrecken, soll daher auch nicht mehr länger gezögert werden. Einer späteren Publication bleibt derjenige Theil der Untersuchung vorbehalten, welcher die aus der Cumalinsäure durch Sprengung des Lactonringes entstehende Säure mit offener Kohlenstoffkette, die Formylglutaconsäure, zum Gegenstand hat.

Zum besseren Verständnifs möge eine Zusammenstellung der wichtigsten, unmittelbaren Resultate vorausgehen.

1) *Formylessigsäure* geht durch Condensation in Cumalinsäure über. Dies folgt aus der Beobachtung, dafs der von W. Wislicenus\*) aus Ameisen- und Essigäther mittelst Natriumalkoholats dargestellte Formylessigäther unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure Cumalinsäure liefert. Dafs in dem so gewonnenen Formylessigäther thatsächlich diese Verbindung vorliegt, wurde durch einen besonderen Versuch, nämlich durch seine Condensation mit Resorcin zu *Umbelliferon*, nachgewiesen.

Durch diese Versuche ist die intermediäre Bildung von

---

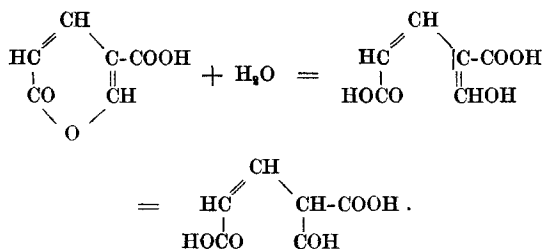
\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2930.

Formylessigsäure bei der Darstellung der Cumalinsäure aus Aepfelsäure so gut wie bewiesen.

2) Aus Cumalinsäure kann wieder Formylessigsäure regeneriert werden, welche zwar nicht als solche sondern entweder in Form ihres Oxims, der  $\beta$ -Nitrosopropionsäure  $\text{CH}(\text{NOH})\text{--CH}_2\text{--COOH}$ , oder eines Condensationsproductes, der *Trimesinsäure* gefasst werden kann.

Diese beiden Reactionen bieten offenbar eine weitere Stütze für die genetischen Beziehungen zwischen Formylessigsäure und Cumalinsäure.

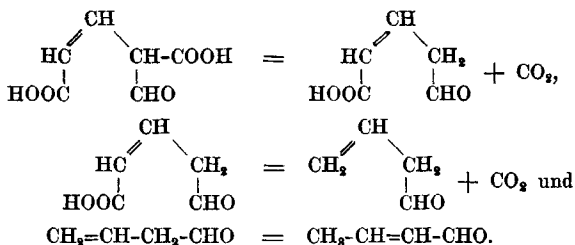
3) Die *Cumalinsäure* ist nach Untersuchung ihres Chlorides, ihrer Salze und Aether eine einbasische Säure (siehe auch unter 5) und gleichzeitig  $\delta$ -Lacton, welches durch Wasseraufnahme in eine zweibasische Oxysäure übergehen muß. Letztere scheint sich nach der Erlenmeyer'schen Regel mit großer Leichtigkeit in eine zweibasische Aldehydsäure, *Formylglutaconsäure*, umzulagern. Zwar ist bis jetzt die Darstellung keiner dieser Säuren gelungen, jedoch kann auf ihr Auftreten aus ihren Spaltungsproducten (siehe unter 4) geschlossen werden, auch hoffe ich das Gesagte in einer späteren Mittheilung näher begründen zu können. Die angeführten Umwandlungen der Cumalinsäure veranschaulichen folgende Formeln :



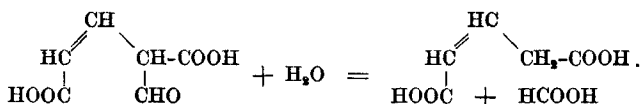
4) Die Cumalinsäure liefert unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien Spaltungsproducte, deren Entstehung nur durch die Annahme gedeutet werden kann, daß die eben

erwähnte Formylglutaconsäure als Zwischenproduct auftritt und als  $\beta$ -Ketonsäure sofort die für diese Verbindungen typischen Spaltungen erleidet.

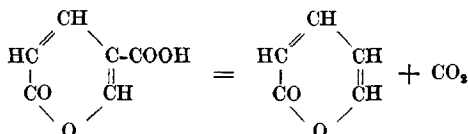
a) Nach der *Ketonspaltung* zerfällt sie in Kohlendioxyd und die Carbonsäure eines mit dem Crotonaldehyd isomeren, noch unbekannten Aldehydes, welche im Augenblick ihrer Entstehung unter den obwaltenden Bedingungen Kohlendioxyd abspaltet. und durch gleichzeitige Umlagerung Crotonaldehyd liefert :



b) Bei der sogenannten *Säurespaltung* zerfällt die Cumalinsäure, resp. die Formylglutaconsäure in Ameisensäure und Glutaconsäure :



5) Die Cumalinsäure ist die Monocarbonsäure des Cumalins, weil sie in Kohlendioxyd und *Cumalin* nach der Gleichung :



zerlegt werden kann.

Die unter 3 bis 5 angeführten Reactionen theilt die Cumalinsäure mit der ihr homologen Isodehydracetsäure (s. u.).

6) Nach Constitution und Eigenschaften muß das Cumalin als die Muttersubstanz der Cumarine betrachtet werden.

## E x p e r i m e n t e l l e r T h e i l.

## I. Kapitel. Cumalinsäure.

*Darstellung aus Aepfelsäure.*

*Eigenschaften; Salze und Aether.*

*Cumalinsäurechlorid.*

*Cumalinsäure aus Formyllessigäther.*

## II. Kapitel. Spaltungen der Cumalinsäure.

*$\beta$ -Nitrosopropionsäure.*

*Trimesinsäure.*

*Spaltung in Crotonaldehyd und Kohlensäure (Ketonspaltung).*

*Spaltung in Ameisen- und Glutaconsäure (Säurespaltung).*

## III. Kapitel. Cumalin.

I. Kapitel. Die Cumalinsäure  $C_6H_4O_4$ .*Darstellung.*

Die Ueberführung der Aepfelsäure in Cumalinsäure findet ohne belangreiche Nebenreactionen statt, wenn die Aepfelsäure mit völlig wasserfreier Schwefelsäure erhitzt wird. Während dann nur unbedeutende Mengen Fumarsäure entstehen, herrscht bei der Anwendung einer schwächeren Säure die Fumarsäurebildung vor.

Zur Darstellung der Cumalinsäure kann folgendes Verfahren, welches eine befriedigende Ausbeute liefert, empfohlen werden.

Je 50 g trockene Aepfelsäure werden in einem Literkolben mit einem Gemenge von 75 g concentrirter und 75 g rauchender Schwefelsäure von 10 bis 12 pC. Anhydrid übergossen und unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aepfelsäure löst sich schnell auf, während unter

ziemlich lebhaftem Schäumen Kohlenoxyd entweicht und die Flüssigkeit allmählich eine braune Färbung annimmt. Wenn auch nach heftigem Umschütteln kein Aufschäumen mehr stattfindet, ist die Operation beendet. Dieser Punkt tritt nach  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden ein. Das gelbbraune Reactionsproduct soll klar, nicht trübe sein und eine Probe davon nach dem Vermischen mit dem doppelten Volum Wasser beim Abkühlen eine reichliche, helle Fällung geben.

Mehrere solcher Portionen werden nun vereinigt und nach dem Erkalten vorsichtig und unter Abkühlung mit so viel Wasser und Eis versetzt, daß auf eine Portion von 50 g Aepfelsäure je 200 g Wasser kommen. Die Cumalinsäure scheidet sich allmählich als graugelbes Pulver oder auch in ebenso gefärbten Krusten ab. Am besten läßt man über Nacht stehen und saugt am folgenden Tag in einem Nutschfilter ab, worauf man systematisch mit eiskaltem Wasser wäscht, bis der Ablauf mit Chlorbaryum nur noch eine geringe Fällung giebt. Schließlich wird auf porösen Tellern getrocknet.

Die Mutterlauge und die Waschwässer halten nicht unbedeutende Mengen Cumalinsäure in Lösung, welche durch sechsmaliges Ausschütteln mit Aether größtentheils gewonnen werden können. Die Auszüge werden mit Chlorcalcium durchgeschüttelt, durch theilweises Abdestilliren des Lösungsmittels stark concentrirt und in einer offenen Schale verdunstet. Der manchmal etwas syrupöse Rückstand wird auf Thonteller gebracht und schließlich mit etwas Aether abgewaschen.

Die Ausbeute, welche nach diesem Verfahren erzielt wird, ist befriedigend. 1 Kilo Aepfelsäure giebt 300 bis 350 g direct auskrystallisirende, rohe Cumalinsäure, das sind circa 60 pC. der Theorie. Durch Extrahiren mit Aether werden aus Mutterlauge und Waschwässern weitere 75 bis 100 g gewonnen, welche allerdings mit mehr oder weniger Fumarsäure verunreinigt sind. Die Gesamtausbeute an Cumalin-

säure beläuft sich demnach ungefähr auf rund 400 g, was circa 80 pC. der theoretischen Menge entspricht.

Die so dargestellte rohe Cumalinsäure ist, wenn sie weiter verarbeitet werden soll, meist von genügender Reinheit. Die aus der Mutterlauge durch Extrahiren mit Aether gewonnene, mehr oder weniger mit Fumarsäure verunreinigte Portion eignet sich am besten zur Verarbeitung auf Oxynicotinsäure und deren Derivate. Zur Prüfung der Cumalinsäure auf eine Verunreinigung durch Fumarsäure versetzt man die concentrirte wässerige Lösung mit einigen Tropfen salpetersauren Silbers, wodurch bei Gegenwart von Fumarsäure sogleich oder erst nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag von fumar-saurem Silber hervorgerufen wird. Spuren von Trimesinsäure, welche im Rohproduct enthalten sind, kommen bei der Darstellung des Cumalinsäureäthers zum Vorschein.

Zur *Reinigung* der Cumalinsäure für die Analyse wurde das Rohproduct in der dreifsigfachen Menge Wasser bei 70 bis 80° gelöst und bei dieser Temperatur mit Thierkohle bis zur Entfärbung geschüttelt. Das durch mehrfaches Extrahiren mit Aether daraus gewonnene farblose Krystallpulver wurde durch Umkrystallisiren aus Holzgeist in schöne, kaum gefärbte, etwa stecknadelkopfgroße Prismen verwandelt, die bei der Analyse die in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 937 angeführten Resultate gaben, durch welche die Zusammensetzung  $C_6H_4O_4$  bestätigt wird. Am reinsten, wenn auch unter verhältnismäßig großen Verlusten erhält man die Säure durch Destillation im Wasserstoffstrom. Das grau gefärbte Destillat wurde durch Auswaschen mit Aether und zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Holzgeist, das zweite Mal unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt. Ein so dargestelltes Präparat lieferte folgende Zahlen :

0,2593 g gaben 0,4902  $CO_2$  und 0,0674  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_6H_4O_4$	Gefunden
C	51,53	51,56
H	2,86	2,89.

*Eigenschaften.*

Die rohe Cumalinsäure bildet ein graugelbes Pulver, die reine Substanz kleine farblose Prismen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbt sie sich bei  $200^\circ$  röthlich und schmilzt bei  $205$  bis  $210^\circ$  unter partieller Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensrohr sublimirt ein Theil unzersetzt in Form eines, namentlich an den Rändern rosagefärbten Anfluges, was sehr charakteristisch ist. Bei höherer Temperatur destillirt ein Theil unzersetzt, der Rest verharzt unter Kohlensäureentwicklung, wobei Spuren von Cumalin entstehen. Bei einem Druck von 120 mm liegt der Siedepunkt bei ca.  $218^\circ$ .

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, mehr in heissem; beim Kochen dieser Lösung entweicht Kohlensäure, gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit braun und riecht nach Crotonaldehyd. Von Holzgeist, Alkohol und Essigsäure wird die Säure ziemlich leicht gelöst, schwieriger von Aether (von 80 Th.), Aceton und Essigäther, gar nicht von Chloroform, Benzol und Ligroin. Soll sie umkrystallisirt werden, so wählt man am zweckmäfsigsten Holzgeist oder Eisessig.

Gegen kochende verdünnte Säuren verhält sich Cumalinsäure wie gegen Wasser. Von Alkalien wird sie leicht aufgenommen; überschüssiges Alkali färbt diese Lösung braunroth. Säuert man sofort schwach an, so wird die wieder hellgewordene Lösung durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Säuert man später an, so tritt diese Reaction nicht mehr ein; es entweicht dann viel Kohlensäure, was auf tiefergehende Zersetzungen schliessen läfst.

Wird Cumalinsäure mit *ammoniakalischer Silberlösung* und einem Tropfen Natronlauge gekocht, so tritt spätestens

nach einer halben Minute Silberabscheidung ein. Auch Fehling'sche Lösung wird in der Siedehitze reducirt.

*Reductions- und Oxydationsversuche* lieferten trotz mannigfacher Variation der Bedingungen keine erwähnenswerthen Resultate. Die frühere Angabe \*), daß das Endproduct der Oxydation Fumarsäure sei, ist zu streichen.

Kochendes *Essigsäureanhydrid* erzeugt intensiv braunrothe Lösungen.

*Brom* wirkt nur substituierend ein. Die entstehende *Bromcumalinsäure*  $C_6H_5BrO_4$  ist schon früher in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2396 beschrieben worden. Bequemer als nach dem dort angegebenen Erfahren erfolgt ihre Darstellung durch zweitägige Einwirkung von Bromdampf auf ausgebreitetes, trocknes cumalinsaures Magnesium. Zieht man das feste Reactionsproduct mit wenig Wasser aus, so erhält man als unlöslichen Rückstand die gebromte Säure in nahezu theoretischer Ausbeute.

Zur *Erkennung* der Cumalinsäure, wenn dieselbe in kleineren Mengen vorliegt, eignen sich neben der Bestimmung des Schmelzpunktes folgende Reactionen. Beim Erhitzen im Reagensrohr erhält man ein weißes Sublimat mit rosarothem Anflug. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Crotonaldehyd auf. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen nach einer halben Minute reducirt. Am sichersten gelingt der Nachweis durch Verwandlung in den Methyläther mittelst Schwefelsäure und Holzgeist und Identification desselben durch Ueberführung in das früher beschriebene charakteristische Anil vom Schmelzpunkt  $140^0$  \*). Diese Reaction kann noch mit 0,02 g Cumalinsäure, wenn sie nicht sehr unrein ist, ausgeführt werden. Man übergießt die

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 938.

\*\*) Daselbst **17**, 2392.



Säure mit etwas Methylalkohol, fügt 2 bis 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu und erwärmt  $\frac{1}{2}$  Minute gelinde. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt, extrahirt einmal mit Aether, kocht die ätherische Lösung ein und fügt zum Rückstand etwas Holzgeist oder verdünnte Essigsäure und Anilin. Nach kürzerem oder längerem Stehen krystallisirt das Anil in gelben Nadelchen aus, welche aus Holzgeist umkrystallisirt bei 137 bis 140° schmelzen. Charakteristisch für das Anil ist die Eigenschaft, dafs seine Lösung in wenig concentrirtem Ammoniak sich beim Kochen in Folge der Ausscheidung eines farblosen Oeles (Phenyloxynicotinsäureäther \*) trübt.

### Salze.

Die Cumalinsäure liefert mit Basen farblose, neutrale Salze, welche sich von der Säure durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Metalle ableiten. Daraus folgt, dafs die Cumalinsäure eine einbasische Säure ist. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht in Wasser löslich; bringt man die Componenten in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man krystallinische Fällungen. Die Salze der *alkalischen Erden* sind durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, die Salze der *zweiwerthigen Schwermetalle* meist wasserlöslich, während die der ein- und dreiwerthigen in der Regel unlösliche Niederschläge bilden. Alle Salze werden beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Carbonat zersetzt, wobei der Geruch nach Crotonaldehyd auftritt.

*Magnesiumsalz*  $(C_6H_5O_4)_2Mg + 6H_2O$ . Es wird durch Sättigen der Säure mit Magnesiumcarbonat dargestellt. 1 Th. Säure wird mit 5 Th. Wasser übergossen und unter Erwärmen auf dem Wasserbad auf 80 bis 90° so lange mit dem Car-

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2393.

bonat digerirt, als noch Kohlensäureentwicklung stattfindet. Dann wird heifs filtrirt und bis 0° abgekühlt, worauf das Salz in gelblichen Krusten auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus der dreifachen Menge 80 bis 90° heissen Wassers wird es in schöne, farblose Prismen verwandelt, die obige Zusammensetzung besitzen. Die Abspaltung des Krystallwassers gelingt nicht ohne gleichzeitige tiefer gehende Zersetzung; daher wurde das Salz in lufttrockenem Zustande analysirt.

I. 0,3528 g gaben 0,0343 MgO.

II. 0,2987 g „ 0,3832 CO<sub>2</sub> und 0,1175 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
C	35,12	—	34,99
H	4,39	—	4,37
Mg	5,85	5,83	—

Das *Zinksalz* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn + 6H<sub>2</sub>O wird wie das Magnesiumsalz dargestellt und gereinigt. Es krystallisirt noch schöner als dieses. Das lufttrockene Salz lieferte folgende Zahlen :

I. 0,3005 g gaben 0,0538 ZnO.

II. 0,2044 g „ 0,2173 CO<sub>2</sub> und 0,0732 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
C	31,93	—	31,89
H	3,99	—	3,97
Zn	14,4	14,36	—

*Baryumsalz* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O. Ebenso dargestellt bildet es ein wenig gefärbtes Krystallpulver, welches leichter löslich und weniger charakteristisch wie die vorstehend beschriebenen Salze ist. Es wurde lufttrocken analysirt.

I. 0,4822 g gaben 0,2625 BaSO<sub>4</sub>.

II. 0,5244 g „ 0,2861 BaSO<sub>4</sub>.

III. 0,1997 g „ 0,0432 H<sub>2</sub>O. Die CO<sub>2</sub>-Bestimmung ging verloren.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden		
		I.	II.	III.
H	1,8	—	—	2,4
Ba	31,6	32,0	32,1	—

Das *Silbersalz* erhält man als weissen gallertartigen Niederschlag durch Versetzen der Lösung eines der vorhergehenden Salze mit Silbernitrat. Es färbt sich am Lichte und wird beim Trocknen schwarz.

Das *Quecksilberoxydulsalz* aus cumalinsaurem Magnesium und salpetersaurem Quecksilberoxydul ist ein weisser, pulveriger Niederschlag, der sich beim Trocknen nicht verändert.

Eine 5 procentige Lösung des Baryumsalzes giebt Niederschläge mit *Eisenchlorid* und *Wismuthnitrat*, dagegen nicht mit Lösungen von *Kupfer*-, *Cadmium*-, *Blei*-, *Mangan*- und *Quecksilberoxydsalzen*.

#### *Aether der Cumalinsäure.*

Dieselben entstehen sowohl durch Behandlung alkoholischer Säurelösungen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoff als auch durch vorsichtiges Eintragen des unten beschriebenen Säurechlorids in wasserfreie Alkohole. Eine ergiebige Ausbeute liefert nur folgendes Verfahren.

*Methyläther*,  $C_5H_8O_2 \cdot COOCH_3$ . Dieser Aether ist wegen seiner Krystallisationsfähigkeit den übrigen Aethern für alle Verwendungen vorzuziehen. Zur Darstellung übergießt man die feingepulverte und gesiebte Säure (1 Th.) mit concentrirter Schwefelsäure (2 Th.), worin sie sich nach einer Viertelstunde auflöst. Dann fügt man unter Umschütteln Methylalkohol (1 Th.) ohne Kühlung hinzu und erwärmt eine Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Ist die angewandte Cumalinsäure durch Fumarsäure verunreinigt, so überzieht sich dabei der Kolbenhals mit den langen, charakteristisch riechenden Nadeln des Fumarsäuremethyläthers. Nach dem

Erkalten wird das Reactionsproduct vorsichtig mit Wasser vermischt und durch ein Faltenfilter gegossen. Das Unlösliche enthält sehr wenig Cumalinsäureäther und besteht im Wesentlichen aus Fumarsäureäther und sauren Aethern der Trimesinsäure, welche durch Waschen mit Aether isolirt und durch Verwandlung in Trimesinsäuretrimethyläther und Trimesinsäure identificirt wurden.

Das Filtrat wird 12 Mal mit Aether extrahirt. Die mit Chlorcalcium geschüttelten Auszüge werden stark eingeeengt und in einer offenen Schale zur Krystallisation hingestellt. Man erhält einen Krystallkuchen, welcher in einem mit Platinconus versehenen Trichter abgesogen und mit Aether abgespült wird; aus dem Filtrat gewinnt man durch Verdunsten und Aufstreichen des Rückstandes auf einen porösen Teller eine weitere, weniger reine Portion. Die Ausbeute an Rohäther beträgt 75 bis 85 pC. der angewandten Säure. Zur Reinigung wird er im luftverdünnten Raum destillirt; unter einem Druck von 60 mm geht er vollständig bei 178 bis 180° über. Das Destillat erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse. Soll der Aether noch umkrystallisirt werden, so wählt man am besten Ligroïn, in welchem er schwer löslich ist. Bei größeren Mengen wird diese Operation in einem Extractionsapparat ausgeführt. Man kocht auf dem Wasserbad mit aufgesetztem Kühler, bis die im oberen Theile des Apparates befindliche Substanz unter Zurücklassung von etwas Cumalinsäure verschwunden ist; im unteren Theil scheidet sich schon während der Operation der Aether aus dem kochenden Ligroïn in prachtvollen, glänzenden Säulen aus, deren Menge beim Abkühlen des Lösungsmittels noch zunimmt.

Die Analyse dieses Productes lieferte folgende Zahlen, aus welchen seine Reinheit hervorgeht.

0,2277 g des Aethers gaben 0,4539 CO<sub>2</sub> und 0,0782 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für $C_7H_8O_4$	Gefunden
C	54,5	54,4
H	3,9	3,8.

Weitere Analysen und Dampfdichtebestimmung finden sich in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 938.

Cumalinsäuremethylläther ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Wasser und in Ligroin. Er kry- stallisirt aus heissem Wasser, Aether oder Ligroin in Blättchen, Nadeln oder Säulen. Schmelzpunkt 73 bis 74°. Bei vor- sichtigem Erhitzen sublimirt der Aether, bei 250 bis 260° destillirt er ohne bemerkenswerthe Zersetzung.

Charakteristisch für den Aether ist es, dafs seine neutral reagirende wässerige Lösung allmählich sauer wird. Durch Alkalien und kohlensaure Alkalien, auch durch in Wasser aufgeschlämmtes Baryumcarbonat, wird er gelöst, ohne dafs Verseifung einzutreten braucht. Diese Lösungen werden nach dem Ansäuern durch einen Tropfen Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Die Hoffnung auf diesem Wege zur Formylglutacon- säure zu gelangen, wurde nicht erfüllt; statt derselben erhält man, auch bei der Einwirkung von Wasser, Trimesinsäure, worüber weiter unten berichtet wird.

Die Leichtigkeit, womit der Aether durch Wasser und die genannten kohlensauren Salze verändert wird, ist um so auffallender, als die Cumalinsäure gegen Carbonate ziemlich beständig ist.

Ammoniak und primäre Basen verwandeln den Aether in Producte, von welchem einige äufserst glatt in Pyridinderivate übergehen. Darüber ist an anderer Stelle berichtet worden. Charakteristisch ist das bereits erwähnte Anil vom Schmelz- punkt 140°.

*Aethyläther*,  $C_5H_8O_2.COOC_2H_5$ . — Ebenso wie der Me- thyläther dargestellt. Zur Reinigung wird das Rohproduct ohne Weiteres der Destillation unterworfen und so ein bei

262 bis 265° siedendes Oel gewonnen, welches in der Kältemischung krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 36°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Methyläthers ähnlich. Mit Anilin entsteht ein in gelben Prismen krystallisirendes Anil, das bei 121° schmilzt. Die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte, welche nach dem Luftverdrängungsverfahren bei der Temperatur des siedenden Phenanthrens vorgenommen wurden, führten zu folgenden Zahlen.

I. 0,1495 g gaben 0,3108 CO<sub>2</sub> und 0,0629 H<sub>2</sub>O.

II. 0,0572 g verdrängten 8,7 cbcm von 10° und 710 mm.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	57,15	56,7
H	4,76	4,67
Dampfdichte, H = 1	84	81.

*Cumalinsäurechlorid*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.COCl.

In einem Fractionirkolben mit angeschmolzener Vorlage werden 14 g roher Cumalinsäure mit Phosphoroxychlorid befeuchtet und portionenweise mit 22 g Phosphorpentachlorid vermischt, während gleichzeitig auf dem Wasserbad erwärmt wird. Nachdem die lebhafte Reaction vorüber ist, wird durch Erhitzen im Oelbad das Phosphoroxychlorid abgetrieben und der Rückstand im luftverdünnten Raum abdestillirt. Unter einem Druck von 80 mm geht alles bei circa 180° über. Das Destillat, dessen Gewicht 12 g beträgt, erstarrt zu einem farblosen, strahlig-krystallinischen Kuchen. Weder durch Rectification, noch durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin konnte eine phosphorfreie Substanz erhalten werden, weshalb von einer Elementaranalyse Umgang genommen wurde. Dafs aber thatsächlich das Chlorid der Cumalinsäure vorliegt, folgt aus der Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung durch Wasser

in Cumalinsäure, durch Alkohole in die entsprechenden Aether übergeht.

*Nachweis, daß die Cumalinsäure aus intermediär gebildetem Halbaldehyd der Malonsäure entsteht.*

Die Entstehung der Cumalinsäure aus Aepfelsäure wird, wie schon in der Einleitung ausgeführt, am einfachsten durch die Annahme erklärt, daß intermediär der Halbaldehyd der Malonsäure (Formylessigsäure) auftritt, und daß dieses Zwischenproduct dann weiter nach Art aller  $\beta$ -Ketonsäuren zu einem Cumalinderivat condensirt wird. Diese Hypothese wird durch die früher gemachte Beobachtung, daß beim Erhitzen eines Gemenges von Aepfelsäure und einem Phenol mit concentrirter Schwefelsäure ein Cumarin entsteht, bestätigt. Da es bis jetzt nicht gelungen ist, den Halbaldehyd der Malonsäure aus Aepfelsäure zu isoliren, so schien es nothwendig, weitere experimentelle Stützen für seine Bildung aufzusuchen.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ein Gemenge von Ameisen- und Essigäther hat W. Wislicenus\*) ein Product erhalten, welches er auf Grund von Analogieschlüssen als die Natriumverbindung des Formylessigäthers auffassen konnte. Bei seinen Versuchen, den Aether zu isoliren, erhielt er, wie schon früher Piutti\*\*), statt Formylessigäther Trimessinsäureäther, welcher durch Condensation dreier Moleküle des ersteren entstanden war — eine Reaction, welche dem von Claisen und Stylos\*\*\*) beobachteten Uebergang des Acetessigaldehyds in Triacetylbenzol entspricht.

Wenn 1) der aus Ameisen- und Essigäther entstehende Körper thatsächlich Formylessigäther und 2) obige Annahme

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2930.

\*\*) Daselbst **20**, 537.

\*\*\*) Daselbst **21**, 1144.

über die Cumalinsäurebildung aus Aepfelsäure richtig ist, so muß aus der von W. Wislicenus erhaltenen Natriumverbindung Cumalinsäure dargestellt werden können.

1) *Umbelliferon aus Natriumformylessigäther*. — Wie durch Vereinigung von Acetessigäther und Resorcin  $\beta$ -Methylumbelliferon entsteht, so läßt sich die Natriumverbindung des Formylessigäthers mit Resorcin zu Umbelliferon condensiren. Dadurch ist bewiesen, daß das aus Ameisen- und Essigäther durch Natriumalkoholat entstehende Product wirklich Natriumformylessigäther ist.

Behufs Vereinigung von Natriumformylessigäther und Resorcin wurde nicht concentrirte Schwefelsäure, sondern nach dem Vorgange von Michael\*) Natriumalkoholat als Condensationsmittel benutzt. Die nach dem Verfahren von W. Wislicenus dargestellte Natriumverbindung wurde mit der molekularen Menge Resorcin in alkoholischer Lösung zusammengestellt und nach einigen Tagen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Allmählich schieden sich wenig gefärbte Nadeln ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein waren, bei 225° schmolzen und alle charakteristischen Eigenschaften des Umbelliferons besaßen. Die Ausbeute war ziemlich gut.

2) *Cumalinsäure aus Natriumformylessigäther*. — Natriumformylessigäther kann durch concentrirte Schwefelsäure zu Cumalinsäure condensirt werden. Dadurch ist bewiesen, daß bei der Bildung von Cumalinsäure aus Aepfelsäure Formylessigsäure als Zwischenproduct auftritt.

Trockener Natriumformylessigäther wurde unter sorgfältiger Kühlung in einer Kältemischung allmählich in die zehnfache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und das Gemenge kurze Zeit im Wasserbad erwärmt, bis eine Probe mit

---

\*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **35**, 454.

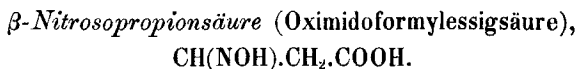


Eiswasser eine pulverige Fällung gab. Hierauf wurde in Wasser gegossen und die nach längerem Stehen ausgefallene Substanz abfiltrirt. Dieselbe besaß nach zweimaligem UmkrySTALLISIREN den Habitus der Cumalinsäure, und zeigte deren Schmelzpunkt, sowie alle übrigen charakteristischen Eigenschaften, so daß an der Identität nicht zu zweifeln war.

Aus dem Gesagten folgt, daß Formylessigsäure sich in zweierlei Weise condensiren kann : 1) Durch Vereinigung von je 3 Molekülen zu Trimesinsäure; 2) durch Vereinigung von je 2 Molekülen unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure zu Cumalinsäure.

## II. Kapitel. Spaltungen der Cumalinsäure.

Die Cumalinsäure kann unter der Einwirkung von Alkalien und Säuren in verschiedenartiger Weise abgebaut werden. Zur Erklärung der dabei stattfindenden Vorgänge muß man annehmen, daß die Cumalinsäure zuerst unter Aufspaltung des Lactonringes durch Wasseraufnahme in die einstweilen noch hypothetische Formylglutaconsäure übergeht und erst letztere weiter zerlegt wird. Die bis jetzt beobachteten Spaltungen können nach ihrer Natur in zwei Gruppen eingetheilt werden. Die *erste* Gruppe umfaßt die Veränderungen, welche zu Derivaten, resp. Condensationsproducten der Formylessigsäure führen; es wurden so  $\beta$ -Nitrosopropionsäure und Trimesinsäuremonomethyläther gewonnen. Zu der *zweiten* Gruppe gehören die Spaltungen, welche die Formylglutaconsäure als  $\beta$ -Ketosäure erleidet.



Die Cumalinsäure zerfällt unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle Formylessigsäure, wenn sie unter gewissen Bedingungen mit Alkalien behandelt wird. Die Formylessigsäure

kann wegen ihrer Unbeständigkeit nicht gefasst werden, man erhält sie aber in Form ihres Oxims von obiger Zusammensetzung, wenn die Zerlegung im Beisein von Hydroxylamin vorgenommen wird.

20 g Cumalinsäure und 20 g salzsaures Hydroxylamin werden mit 100 cbcm Wasser übergossen und allmählich mit 140 bis 150 cbcm Natronlauge (1 : 5) versetzt, worauf die Lösung dauernd alkalische Reaction annimmt; da sich diese Operation unter starker Temperaturerhöhung vollzieht, ist für Kühlung Sorge zu tragen. Hierauf erwärmt man auf dem Wasserbad, bis eine angesäuerte Probe an Aether weder Cumalinsäure, noch einen Syrup, sondern eine in Nadelchen krystallisirende, leicht in Wasser lösliche Substanz abgiebt; dieser Punkt tritt nach 10 bis 20 Minuten ein. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt, bis sie Tropäolinpapier violett färbt, und 20 Mal mit Aether extrahirt. Die Auszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet und hinterlassen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 8 bis 10 g krystallinischer Krusten, welche mit Aether gewaschen werden und zur Reinigung nöthigenfalls aus einer grossen Menge Aether, worin sie schwer löslich sind, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden können. Ein so gereinigtes, farbloses Präparat wurde analysirt.

- I. 0,2445 g gaben 0,3173  $\text{CO}_2$  und 0,1075  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,2008 g „ 0,2608 „ „ 0,0897 „  
 III. 0,1368 g „ 16,6 cbcm Stickgas bei 18,5° und 707 mm.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2$	I.	II.	III.
C	35,0	35,4	35,4	—
H	5,0	4,9	5,0	—
N	13,6	—	—	13,3.

Um die Natur der Verbindung festzustellen, war es vor Allem nothwendig, ihre Molekulargröße zu ermitteln. Da die Substanz sich schon beim Schmelzen zersetzt, wurde die Be-

stimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat mit willkürlicher Thermometerscala ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Eisessig benutzt. Folgende Tabelle enthält die Beobachtungsergebnisse.

Angewandter Eisessig : 21,93 g.

Substanz	Beobachteter Gefrierpunkt	Molekulargewicht
—	3,745°	—
0,0175 g	3,700°	70
0,3264 g	3,180°	103
0,8591 g	2,305°	106.

Da die Formel  $C_3H_5NO_3$  das Molekulargewicht 103 verlangt, so kommt der Verbindung diese Zusammensetzung zu.

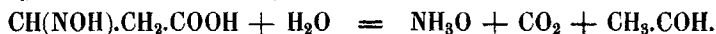
Die reine Verbindung schmilzt bei 117 bis 118° unter plötzlichem Aufschäumen. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und wird beim Kochen dieser Lösung unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. In Alkohol ist sie ebenfalls leicht löslich, aber schwer in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin. Kohlensaures Natrium löst sie unter Kohlensäureentwicklung. Essigsaures Kupfer fällt aus der Lösung in Wasser ein hellblaues *Kupfersalz*, welches aus kleinen, schief abgeschnittenen Prismen besteht. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Fehling'scher Lösung tritt Reduction ein. Eisenchlorid ruft eine rothbraune Färbung hervor.

Erwärmt man die ätherische Lösung der Säure mit Acetylchlorid, so scheiden sich schöne, farblose Prismen ab, welche bei 144 bis 145° unter Aufschäumen schmelzen und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid weinroth gefärbt werden.

Bei längerem Aufbewahren verwandelt sich die Säure in eine poröse, hygroscopische Masse, welche mit wenig Wasser zerfließt, aber weder von Aether noch Alkohol aufgenommen wird. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Essigsaures Kupfer erzeugt eine amorphe Fällung. Alkalische Silberlösung wird in der Kälte reducirt.

Dafs die Verbindung wirklich als  $\beta$ -Nitrosopropionsäure oder Oximidoformylelessigsäure  $\text{CH}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  aufgefaßt werden mufs, folgt aus ihrem Verhalten gegen Säuren und ihrer Ueberführung in  $\beta$ -Alanin durch Reductionsmittel.

Wird die Säure mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt sie in *Hydroxylamin*, *Kohlensäure* und *Acetaldehyd* nach der Gleichung :



Die Spaltungsproducte können nach den üblichen Methoden erkannt werden. Der Aldehyd, welcher sich auch durch den Geruch bemerklich macht, wird in Silberlösung destillirt, worauf sofort Spiegelbildung eintritt. Die nach vollständiger Zersetzung durch die Säure hinterbleibende, aldehydfreie Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte, woraus auf die Anwesenheit von Hydroxylamin geschlossen werden kann. Stellt man  $\beta$ -Nitrosopropionsäure mit kalter, concentrirter Salzsäure zusammen, so krystallisirt nach einiger Zeit salzsaures Hydroxylamin aus.

### *$\beta$ -Alanin.*

Die Reduction der  $\beta$ -Nitrosopropionsäure zu  $\beta$ -Alanin erfolgt glatt, wenn man nach dem von v. Baeyer angegebenen Verfahren mit Natriumamalgam und Kohlensäure reducirt.

3 g Nitroverbindung wurden in 100 bis 120 g Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, hierauf mit 70 g, d. i. etwas mehr als der berechneten Menge 3procentigen Natriumamalgams versetzt, und nun wurde unter Umschütteln und Kühlung mit kaltem Wasser ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Nach ein bis zwei Stunden war die Reaction beendigt, da viel Wasserstoff entwickelt wurde und eine Probe der Lösung nach dem Neutralisiren mit Essigsäure durch Kupferacetat keine Fällung mehr gab. Von der Isolirung des  $\beta$ -Alanins selbst wurde Umgang ge-

nommen, da dasselbe vermuthlich bequemer in Form seiner Benzolsulfonverbindung, welche nach dem von Hinsberg \*) und Hedin \*\*) publicirten Verfahren leicht zugänglich sein mußte, identificirt werden kann. Das ist auch thatsächlich der Fall. Die aus dem Reductionsproduct durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit Benzolsulfon- $\beta$ -Alanin, welches nach demselben Verfahren aus  $\beta$ -Alanin, das nach Mulder \*\*\*) aus  $\beta$ -Jodpropionsäure gewonnen worden war, dargestellt wurde.

*Benzolsulfon- $\beta$ -Alanin*  $C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.COOH$ . Das aus  $\beta$ -Nitrosopropionsäure durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnene Reactionsproduct wurde vom Quecksilber getrennt, mit 6 g Benzolsulfochlorid und 12 g Natronlauge 1 : 5 versetzt und unter Erwärmen auf 40 bis 50° geschüttelt, bis der Geruch des Chlorides verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und, als sich nichts Festes abschied, mit Aether erschöpft. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine halbfeste Masse, welche auf einen Thonteller aufgestrichen, dann aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin und endlich mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisirt wurde, bis die ausgeschiedenen Krystalle zusammen mit der aus  $\beta$ -Alanin dargestellten Benzolsulfoverbindung schmolzen.

Der Körper krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen oder Prismen, welche bei 111 bis 112°, unter Wasser schon unter 100° schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln sind sie leicht löslich, schwer in kaltem Wasser, reichlich in heißem. Die concentrirte heißse, wässrige Lösung trübt sich

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2962.

\*\*) Daselbst **23**, 3196.

\*\*\*) Daselbst **9**, 1903.

beim Erkalten milchig und scheidet Oeltropfen ab, welche auf Zusatz eines Krystalles der Verbindung sofort erstarren.

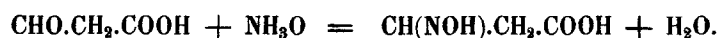
- I. 2569 g vacuumtrockene Substanz, welche aus Mulder'schem  $\beta$ -Alanin dargestellt war, lieferte 13,4 cbem Stickgas bei 6° und 723 mm.
- II. 0,1076 g derselben Substanz lieferten 0,1065 BaSO<sub>4</sub>.
- III. 0,2302 g vacuumtrockene Substanz aus  $\beta$ -Nitrosopropionsäure lieferte 13,2 cbem Stickgas bei 10° und 726 mm.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> S	Gefunden		
		I.	II.	III.
N	6,11	6,11	—	6,6
S	13,97	—	13,6	—

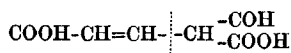
Die Entstehung der  $\beta$ -Nitrosopropionsäure aus Cumalinsäure erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß die Cumalinsäure unter den gegebenen Bedingungen wieder in ihre Componenten, nämlich 2 Moleküle Formyleessigsäure, gespalten wird :



Letztere vereinigt sich mit Hydroxylamin zu  $\beta$ -Nitrosopropionsäure :

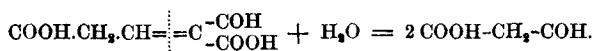


Unter Zugrundelegung der bisher angenommenen Cumalinsäureformel, resp. der Formel der daraus entstehenden Formylglutaconsäure mit offner Kette, muß die Spaltung an der Stelle einer einfachen Kohlenstoffbindung — durch die punktirte Linie angedeutet —



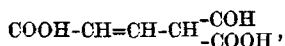
stattfinden. Für eine derartige Spaltung fehlt zwar die Analogie, sie wird aber erklärlich, wenn man eine Wanderung der doppelten Bindung nach dem sauerstoffreicheren Ende der Kette hin annimmt. Die umgelagerte Säure wird durch Alkali an der Stelle der doppelten Bindung so gespalten werden

können, daß 2 Moleküle Formylessigsäure regeneriert werden, wie es folgende Gleichung darstellt :

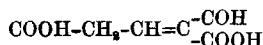


Bedenken gegen die angenommene Wanderung der Doppelbindung scheinen um so weniger zu bestehen, als auch andere Spaltungen der Cumalinsäure, namentlich die „Keton-spaltung“, sowie das ähnliche Verhalten der homologen Iso-dehydracetsäure zu einer solchen Annahme drängen. Ferner ist nach den Untersuchungen v. Baeyer's \*), sowie nach damit übereinstimmenden Beobachtungen Fittig's \*\*) die Wanderung der doppelten Kohlenstoffbindung unter Bedingungen, welche auch hier erfüllt sind, eine gesetzmäßige Erscheinung bei ungesättigten Verbindungen.

Der Einwurf, daß die neue Anordnung der einfachen und doppelten Bindungen schon von Anfang an in der Cumalinsäure und der durch Sprengung des Lactonringes daraus entstehenden Formylglutaconsäure stattfindet, d. h. daß die letztere nicht wie bisher angenommen  $\alpha$ -Formyl- $\Delta\beta\gamma$ -glutaconsäure \*\*\*)



sondern  $\alpha$ -Formyl- $\Delta\alpha\beta$ -glutaconsäure



sei, erscheint deshalb hinfällig, weil eine nach der zweiten Formel zusammengesetzte Verbindung unter keinen Umständen eine  $\delta$ -Lactoncarbonsäure von der Zusammensetzung und den

\*) Diese Annalen **251**, 257, sowie v. Baeyer und Rupe, daselbst **256**, 1.

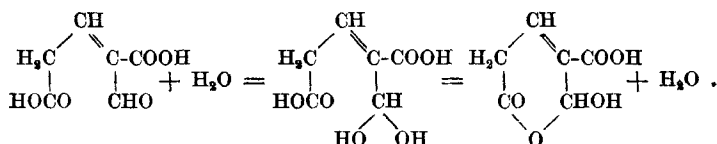
\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 82.

\*\*\*) Durch  $\Delta\beta\gamma$  soll nach dem Vorgange v. Baeyer's angedeutet werden, daß zwischen dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -Kohlenstoffatom doppelte Bindung stattfindet.

Eigenschaften der Cumalinsäure liefern kann. Bei Betrachtung der Formel der  $\alpha$ -Formyl- $\Delta\alpha\beta$ -glutaconsäure sieht man, daß die Anhydridbildung entweder 1) zwischen der Aldehyd- und der in der  $\gamma$ -Stellung dazu befindlichen Carboxylgruppe oder 2) zwischen den beiden Carboxylen stattfinden kann.

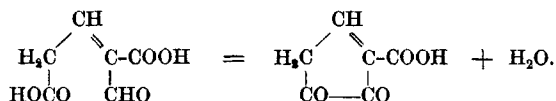
1) Im ersten Fall sind zwei Möglichkeiten denkbar.

a) Durch successive Anlagerung und Abspaltung eines Moleküls Wasser entsteht ein  $\delta$ -Lacton, wie es folgende Formeln veranschaulichen :



Das so gebildete Lacton könnte durch Abspaltung eines Moleküles Wasser zwar eine Verbindung von der procentualen Zusammensetzung der Cumalinsäure liefern; keine der denkbaren Formeln dieser Verbindung kann aber den Eigenschaften der Cumalinsäure gerecht werden.

b) Die Anhydridbildung zwischen Aldehyd- und Carboxylgruppe erfolgt unter Kohlenstoffbindung nach der Gleichung :



Dieser Vorgang würde, wie ersichtlich, zu einem Diketo-R-pentenderivat führen, welches nach den Untersuchungen von Hantzsch \*) und Ince \*\*) ganz andere Eigenschaften als die Cumalinsäure haben müßte.

2) Die Anhydridbildung zwischen den Carboxylgruppen würde zu einem Aldehyd und nicht zu einer Carbonsäure führen und ist daher ebenfalls ausgeschlossen.

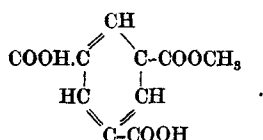
\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1238; **23**, 1483.

\*\*) Daselbs **23**, 1478.



Da somit die  $\alpha$ -Formyl- $\Delta\alpha\beta$ -glutaconsäure durch Wasserabspaltung keine Säure von den Eigenschaften der Cumalinsäure zu liefern im Stande ist, kann auch umgekehrt die aus Cumalinsäure durch Sprengung des Lactonringes entstehende Säure nicht eine  $\alpha$ -Formyl- $\Delta\alpha\beta$ -Säure, sondern muß eine  $\alpha$ -Formyl- $\Delta\beta\gamma$ -Säure sein, welche durch Alkalien in die erstere umgelagert wird. Durch das Gesagte wird also auch die angenommene Formel der Cumalinsäure bestätigt.

*Trimesinsäuremonomethyläther,*



Die im Vorhergehenden gewonnenen Anschauungen über die Beziehungen der Cumalinsäure zur Formylelessigsäure gewinnen dadurch eine willkommene Bestätigung, daß die Cumalinsäure mit überraschender Leichtigkeit in Trimesinsäure übergeführt werden kann, von welcher Piutti und W. Wislicenus gezeigt haben, daß sie aus Formylelessigsäure durch Condensation dreier Moleküle entsteht — eine Reaction, welche an die von v. Baeyer \*) beobachtete Polymeration der Propargylsäure zu Trimesinsäure erinnert. Trimesinsäure scheint fast immer, wenn auch meist in untergeordneter Menge, zu entstehen, wenn Cumalinsäure oder Cumalinsäureäther mit Alkalien, alkalischen Erden oder deren kohlen sauren Salzen in Berührung kommen. Die Einwirkung dieser Substanzen auf Cumalinsäure und Cumalinsäureäther war in der Hoffnung näher untersucht worden, auf diesem Wege zu der Formylglutaconsäure zu gelangen. In der That erhält man eine Säure, welche durch eine blaue Eisenreaction ausgezeichnet

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2185.

ist. Ob diese Reaction aber wirklich der Formylglutaconsäure und nicht etwa regenerirter Formylelessigsäure zuzuschreiben ist, erscheint zweifelhaft. Nach längerer Einwirkung der genannten Agentien verschwindet die Eisenreaction, ferner konnte durch Ansäuern bei Anwendung von Cumalinsäuremethyläther nichts Anderes isolirt werden als Trimesinsäuremonomethyläther. Aus freier Cumalinsäure entsteht wenig oder gar keine Trimesinsäure.

Der genannte Aether der Trimesinsäure kann durch mehrstündiges, gelindes Erwärmen einer wässerig-alkoholischen Lösung von Cumalinsäuremethyläther mit frisch gefälltem Baryumcarbonat, bequemer und reiner durch Auflösen des Aethers in Kalilauge gewonnen werden. Ja merkwürdiger Weise verwandelt sich der Cumalinsäuremethyläther selbst, wenn er nur mehrere Tage mit kaltem Wasser in Berührung gelassen wird, zum Theil in Trimesinmonomethyläther; ein öliges Nebenproduct wird zur Zeit untersucht.

Am einfachsten verfährt man folgendermaßen. 5 g reiner Cumalinsäuremethyläther werden in 50 bis 60 cbcm heißen Wassers gelöst und unter Umschütteln rasch abgekühlt, wodurch der Aether in Form eines aus feinen Prismen bestehenden Krystallbreies abgeschieden wird. Durch allmähliches Zufließenlassen von etwa 33 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge (1 Mol.) geht der Aether in Lösung, wobei die Flüssigkeit vorübergehend eine gelbrothe, bald wieder verschwindende Färbung annimmt. Säuert man an, so krystallisiren nach längerem Stehen farblose Prismen aus, welche aus Trimesinsäureäther bestehen. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt bildet er ein weißes Krystallpulver, welches bei 205 bis 208° schmilzt. Der mittelst Baryumcarbonat dargestellte Aether ist weniger rein und muß durch sein Anilinsalz, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 185 bis 186° krystallisirt, gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40 pC.

vom angewandten Cumalinsäureäther. Ueber die Natur der syrupförmigen Nebenproducte sind noch keine Aufschlüsse erhalten worden.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether; sie krystallisirt aus heissem Wasser in Verbindung mit einem Molekül Krystallwasser, welches bei  $105^{\circ}$  entweicht, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

- I. 0,1823 g vacuumtrockener Substanz gaben 0,8335  $\text{CO}_2$  und 0,0678  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0,7963 g vacuumtrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf  $105^{\circ}$  0,0565  $\text{H}_2\text{O}$ .
- III. 0,2017 g bei  $105^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0,3948  $\text{CO}_2$  und 0,0665  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$	I.	II.	III.
C	49,6	53,6	50,2	—	53,4
H	4,1	3,6	4,1	—	3,7
Krystallwasser	7,1	—	—	7,1	—

Die Identification des Monomethyläthers der Trimesinsäure geschah einerseits durch Verseifung zu Trimesinsäure, anderseits durch Ueberführung in den Trimethyl- und den Triäthyläther.

*Trimesinsäure.* Kocht man den sauren Aether mit Natronlauge und versetzt nach dem Erkalten vorsichtig mit Salzsäure, so fällt das von Fittig und Furtenbach \*) beschriebene charakteristische Mononatriumsalz der Trimesinsäure aus. Auf Zusatz von mehr Säure löst es sich auf und bald darauf scheidet sich Trimesinsäure als schweres Krystallpulver ab. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure begann über  $300^{\circ}$  zu sublimiren; ihr Schmelzpunkt, über den sich in der Literatur keine Angabe findet, liegt im Luftbad bei 345 bis  $350^{\circ}$ . Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

\*) Diese Annalen 147, 301.

0,1721 g lufttrockner Säure gaben 0,3220 CO<sub>2</sub> und 0,0468 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
C	51,4	51,0
H	2,9	3,0.

Charakteristisch sind trimesinsaures Anilin und Phenylhydrazin, welche in feinen Nadeln krystallisiren.

*Trimesinsäureäthyläther.* Diese aus der Säure dargestellte Verbindung bildete lange, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 133°.

*Trimesinsäuremethylether.* Dieser von Piutti\*) erwähnte Aether wurde sowohl aus der freien Säure als aus dem Monomethyläther durch Behandeln mit Salzsäuregas in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Er ist in Holzgeist schwer löslich und scheidet sich aus der heissen Lösung in feinen, seidenglänzenden Nadeln aus, die bei 144° schmelzen.

I. 0,1664 g gaben 0,3465 CO<sub>2</sub> und 0,0683 H<sub>2</sub>O.

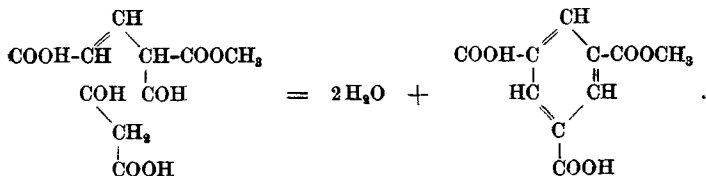
II. 0,1625 „ „ 0,3390 „ „ 0,0670 „

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	57,1	56,8	56,9
H	4,7	4,6	4,6.

Der Uebergang der Cumalinsäure in Trimesinsäure kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Entweder zerfällt zuerst die Cumalinsäure in je 2 Moleküle Formylessigsäure, von welcher sich hierauf — wie es Piutti und W. Wislicenus beobachtet haben — je 3 Moleküle zu Trimesinsäure condensiren; oder der Proceß verläuft so, daß die zunächst aus Cumalinsäure entstandene Formylglutaconsäure nur theilweise in Formylessigsäure zerfällt, während der andere Theil mit der letzteren zu Trimesinsäure zusammentritt. Es scheint für die zweite Auffassung zu sprechen, daß bei der Einwirkung von Baryumcarbonat oder von 1 Molekül Alkali auf Cumalin-

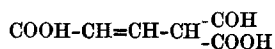
\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 539.

säuremethyläther kein anderes Trimesinsäurederivat als der Monomethyläther erhalten worden ist; seine Bildung würde, wenn diese Anschauung die richtige ist, nach folgendem Schema stattgefunden haben:



*Spaltungen nach Art der  $\beta$ -Ketonsäuren.*

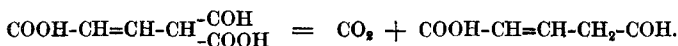
Wie schon öfter erwähnt, kann man annehmen, dafs die Cumalinsäure durch Sprengung des Lactonringes unter Wasseraufnahme und Umlagerung in die hypothetische Formylglutaconsäure



übergeht, welche, wie man bei Betrachtung der Formel sieht, eine  $\beta$ -Ketonsäure ist. Als solche mufs sie die für diese Verbindungen charakteristischen Spaltungen, die sogenannte Keton- und die sogenannte Säurespaltung erleiden. Dies ist auch der Fall. Zur Darstellung der Spaltungsproducte ist die Isolirung der Formylglutaconsäure nicht nöthig, sondern man geht von der Cumalinsäure aus, wobei die Formylglutaconsäure vermuthlich als Zwischenproduct auftritt, welches unter den Bedingungen seiner Entstehung unmittelbar weiter umgestaltet wird. Die beiden Arten der Spaltung finden meist gleichzeitig statt, doch herrscht wie auch bei anderen  $\beta$ -Ketonsäuren beim Kochen mit Säuren die Keton-, bei der Einwirkung von Alkalien die Säurespaltung vor; im letzterem Fall scheint gleichzeitig Regeneration von Formylelessigsäure stattzufinden, welche Veranlassung zur Bildung geringer Mengen von Trimesinsäure giebt.

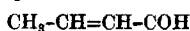
*Ketonspaltung.*

Hierbei muß die Formylglutaconsäure in Kohlensäure und Formylcrotonsäure zerfallen nach der Gleichung :



Letztere wird, wie sich gezeigt hat, weiter in Kohlensäure und einen Crotonaldehyd gespalten :

$\text{COOH-CH=CH-CH}_2\text{-COH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{=CH-CH}_2\text{-COH,}$   
welcher durch Wanderung der doppelten Bindung in den gewöhnlichen Crotonaldehyd

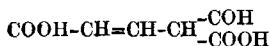


übergeht.

Zieht man eine Parallele zwischen dieser Reihe von Umwandlungen und den ähnlichen Vorgängen, welche Hantzsch bei der Isodehydracetsäure, resp. der Oxymesitendicarbonsäure beobachtet hat, und stellt man die Formeln der beiderseitigen Producte nebeneinander, so wird die Analogie beider Processe ersichtlich. Die Abkömmlinge der Isodehydracetsäure unterscheiden sich von denjenigen der Cumalinsäure nur durch ein Mehr von zwei Methylgruppen.

*Cumalinsäure.*

(Formylglutaconsäure)



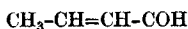
(Formylcrotonsäure)



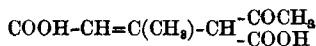
(? Crotonaldehyd)



Crotonaldehyd

*Isodehydracetsäure.*

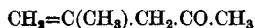
Oxymesitendicarbonsäure



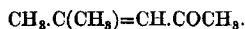
Oxymesitencarbonsäure



Mesitenalkohol



Mesityloxyd



Hantzsch faßt entsprechend der angeführten Nomenclatur die drei ersten Derivate der Isodehydracetsäure nicht als Keton-, sondern als Hydroxylverbindungen auf und ertheilt denselben Formeln, welche sich von den hier gegebenen dadurch unterscheiden, daß an Stelle der Gruppe  $\text{CH.CO.CH}_3$

deren tautomere Form  $C=C(OH)CH_3$  steht. Er begründet seine Auffassung, deren Berechtigung nach dem Verhalten der Verbindungen übrigens gar nicht angefochten werden soll, mit der Tendenz dieser Körper, wieder in Lactone überzugehen. Die Formylglutaconsäure und ihre Derivate dagegen scheinen diese Neigung nur in sehr geringem Maße zu besitzen und enthalten deshalb wahrscheinlich die Aldehydgruppe. Ich habe in der obigen Zusammenstellung für die Abkömmlinge der Isodehydracetsäure die Ketonformeln bevorzugt, weil dadurch die Analogien zwischen den Umwandlungsproducten der Cumalinsäure und der Isodehydracetsäure deutlicher in's Auge fallen. Uebrigens lassen sich die Spaltungen der letzteren in diesem Falle ebenso leicht interpretiren und auch die Lactonbildung bietet unter Berücksichtigung der so häufig beobachteten Umlagerung der Keto- in die Hydroxylform keine Schwierigkeiten.

Die Ketonspaltung der Cumalinsäure findet beim Erhitzen mit Wasser, Säuren oder, in geringerem Maße, mit Alkalien statt. Um das Endproduct der Reaction zu fassen, wird die Spaltung durch heiße verdünnte Schwefelsäure oder bequemer durch Erhitzen mit Wasser im verschlossenen Rohr bewerkstelligt.

#### *Crotonaldehyd.*

*Darstellung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.*

— In einem geräumigen Kolben werden 50 g Cumalinsäure mit 1 Liter Schwefelsäure 1 : 4 übergossen und unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf und Kohlensäure so lange der Destillation unterworfen, bis das Destillat mit essigsaurem Phenylhydrazin nur mehr eine schwache Trübung giebt. Das Destillat wird mit unter der Luftpumpe gestandenem Kochsalz gesättigt, wiederum in einer Kohlensäureatmosphäre destillirt, so lange das Uebergehende mit Phenylhydrazin reagirt und

diese Behandlung so oft wiederholt, bis etwa ein Viertel des Destillates aus einem farblosen leichten Oele besteht, das im Scheidetrichter isolirt werden kann. Das ablaufende Wasser erschöpft man mit Aether und vereinigt die Auszüge mit der Hauptmenge.

*Darstellung durch Erhitzen mit Wasser.* — Eine bequemere Methode zur Gewinnung des Aldehydes besteht darin, daß die Cumalinsäure im Einschmelzrohr mit der 4 bis 5 fachen Menge Wasser circa 3 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt wird. Der Inhalt der Röhren, welche beim Oeffnen natürlich einen starken Druck zeigen, besteht aus einer klaren gelblichen Flüssigkeit und geringen Mengen eines schwarzbraunen Harzes und riecht intensiv nach Crotonaldehyd, welches wie oben durch zwei- oder dreimal wiederholtes Fractioniren isolirt wird.

Das auf die eine oder die andere Art gewonnene Product wurde zuletzt — am besten immer in einer Kohlensäureatmosphäre — mit Chlorcalcium und dann mit wasserfreiem Kupfersulfat *scharf* getrocknet und schliesslich im Kohlensäurestrom rectificirt. Bei der zweiten Destillation ging fast alles bei 102 bis 103° über.

I.	0,2114 g	gaben	0,5286	CO <sub>2</sub>	und	0,1610	H <sub>2</sub> O.
II.	0,1848 g	"	0,4625	"	"	0,1410	"
			Berechnet für			Gefunden	
			C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O			I.	II.
	C		68,57			68,19	68,25
	H		8,57			8,46	8,47.

Die Verbindung besaß alle Eigenschaften des gewöhnlichen Crotonaldehyds, namentlich den charakteristischen, anfangs angenehm fruchtartigen, nachher aber furchtbaren Geruch dieser Verbindung und ging beim Stehen unter Luftzutritt allmählich in Crotonsäure über.



*Crotonsäure.*

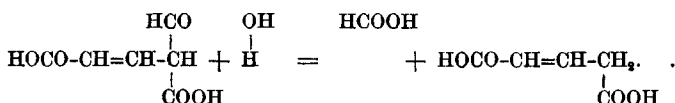
Die durch spontane Oxydation des Crotonaldehydes entstehende Crotonsäure bildete prachtvolle, farblose Blätter, welche bei  $72^{\circ}$  schmelzen. Eine Verbrennung lieferte stimmende Zahlen.

0,1588 g gaben 0,3229  $\text{CO}_2$  und 0,0985  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	Gefunden
C	55,81	55,47
H	6,97	6,86.

*Säurespaltung.*

Hierbei entstehen als Spaltungsproducte *Ameisensäure* und *Glutaconsäure*. Ausgehend von der Formylglutaconsäure wird die Reaction durch folgende Gleichung veranschaulicht :



Auch dieser Proceß läuft der von Hantzsch studirten analogen Spaltung der Isodehydracetsäure in Essigsäure und Homomesaconsäure  $\text{COOH-CH=C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{COOH}$ , welche nichts anderes als eine  $\beta$ -Methylglutaconsäure ist, parallel.

Behufs Ausführung der Säurespaltung wurden 32 g umkrystallisirtes cumalinsaures Magnesium mit 114 g Barythydrat und 400 g Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs roth gefärbte Flüssigkeit hell und der schließlichs aus Baryumcarbonat bestehende Niederschlag nahezu farblos geworden war, was circa 18 bis 20 Stunden in Anspruch nahm. Nun wurde mit dem halben Volum Wasser verdünnt, Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, aufgekocht und heifs vom Baryumcarbonat abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf die Hälfte seines Volums eingedampft, daraus das Baryum genau mit Schwefelsäure ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit am zweck-

mäßigsten im Vacuum mit aufgesetzten Kühler abdestillirt, so lange das Uebergehende sauer reagirte. Die Destillate enthalten die Ameisensäure, im Rückstand befindet sich die Glutaconsäure.

### Ameisensäure.

Die im Destillat befindliche Ameisensäure gab alle für diese Verbindung charakteristischen Reactionen. Sie wurde durch Kochen mit Bleicarbonat in das in schwer löslichen, glänzenden Nadeln krystallisirende *Bleisalz* verwandelt.

0,5512 g des im Vacuum getrockneten Bleisalzes gaben 0,5617  $\text{PbSO}_4$ .

	Berechnet für ( $\text{HCOO}$ ) <sub>2</sub> Pb	Gefunden
Pb	69,7	69,6.

### Glutaconsäure.

Der fast trockene, die Glutaconsäure enthaltende Rückstand wurde in *viel* Wasser aufgenommen, bei 40 bis 50° mit kohlensaurem Zink digerirt, aufgekocht und filtrirt. Auf dem Filter blieb neben kohlensaurem Zink etwas trimesinsaures Zink zurück. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen glutaconsaures Zink, welches auskrystallisirte. Die wässrige Lösung des glutaconsauren Zinks wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether erschöpft und die so gewonnene Glutaconsäure aus einer Mischung von Aether und Ligroin umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 4 g, was 20 pC. der Theorie ausmacht. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 132 bis 134°, während Conrad und Guthzeit \*) 132° angeben.

0,1221 g Säure gaben 0,2060  $\text{CO}_2$  und 0,0495  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$	Gefunden
C	46,15	46,02
H	4,61	4,5.

---

\*) Diese Annalen **222**, 254.

Das nach Conrad und Guthzeit dargestellte *Silbersalz* bestätigte durch seinen Metallgehalt ebenfalls das Vorliegen von Glutaconsäure.

0,1113 g im Exsiccator getrocknetes glutaconsaures Silber gaben  
0,0691 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4Ag_2O_4$	
Ag	62,8	62,1.

Die Säure besaß alle von ihren Entdeckern angegebenen Reactionen, ihr mittels Zinkcarbonat dargestelltes Zinksalz die charakteristische Eigenschaft, beim Erhitzen seiner Lösung in Wasser in Würzchen auszufallen, eine Reaction, welche bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ausbleibt. Permanganat wurde durch eine Auflösung der Säure in Natriumcarbonat momentan entfärbt. Durch Natriumamalgam wurde sie zu Glutarsäure reducirt.

#### *Glutarsäure.*

Schmelzpunkt  $97^\circ$ . Das durch Behandlung mit kohlen-saurem Zink dargestellte Zinksalz zeigte die Eigenschaft des glutarsauren Zinks, beim Erwärmen der Lösung in charakteristischen Formen auszufallen.

### III. Kapitel. Das Cumalin, $C_8H_8O_2$ .

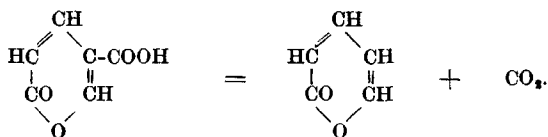
Ueber das Cumalin, welches noch eingehender untersucht werden muß, mache ich einstweilen folgende Mittheilungen.

Wenn es nach dem vorgetragenen Verhalten der Cumalin-säure kaum zweifelhaft erscheint, daß dieselbe eine ächte, eine Carboxylgruppe enthaltende Säure ist, so war es doch wünschenswerth, die Existenz dieser Gruppe direct nachzu-nachzuweisen; und das umsomehr, als manche Thatsachen dafür sprechen — ich erinnere jetzt nur an die Untersuchung von Feist \*) über die Constitution der Dehydracetsäure —,

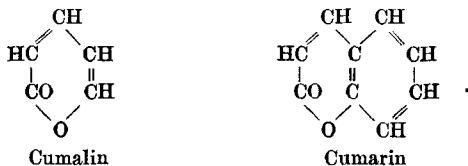
\*) Diese Annalen **257**, 253.

dafs die Säureeigenschaften einer Säure nicht ausschliesslich durch eine präformirte Carboxylgruppe bedingt sind.

Der Nachweis des Carboxyls wurde durch Spaltung der Cumalinsäure in Kohlendioxyd und Cumalin erbracht. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung :



Daraus folgt, dafs das Cumalin, wie schon früher ausgeführt, die eigentliche Muttersubstanz der Cumalinsäure, sowie ferner der Isodehydracetsäure und der anderen in der Einleitung aufgezählten Substanzen und endlich auch des Cumarins ist. Die Beziehungen zwischen Cumalin und Cumarin, welche nochmals durch die Formeln der beiden Verbindungen in's Licht gestellt werden sollen :



waren auch die Veranlassung für die Wahl der Bezeichnung „Cumalin“.

Erhitzt man Cumalinsäure für sich oder unterwirft man sie der trocknen Destillation, so beobachtet man zwar das Auftreten reichlicher Mengen von Kohlendioxyd, neben unveränderter Säure können aber nur Spuren von Cumalin gefasst werden. Ein anderer Weg zur Kohlensäureabspaltung, der in vielen Fällen anwendbar ist und auf der Destillation des Silbersalzes nach Königs beruht, war wegen der Unmöglichkeit, das cumalinsäure Silber zu trocknen, ausgeschlossen. Dagegen gelangt man zum Zweck, wenn man das *Quecksilberoxydsalz* der trocknen Destillation unterwirft.

*Darstellung.* 100 g Cumalinsäure werden mit 2 Liter Wasser übergossen und bei 80 bis 90° mit Baryumcarbonat bis zur Neutralisation digerirt. Das Filtrat wird in der Kälte mit möglichst neutralen Mercuronitrat ausgefällt. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, auf Thontellern ausgebreitet und schliesslich in einer Schale auf dem Wasserbad getrocknet, wobei sich das Salz etwas dunkler färbt. Das trockne Salz wird in Portionen von circa 20 g aus kleinen tubulirten Retorten mit fest verbundener tubulirter Vorlage, in deren Tubulus sich ein Luftkühler befindet, im Wasserstoffstrom destillirt. Die halb festen, nicht unbedeutende Mengen Cumalinsäure enthaltenden Destillate werden mit Aether behandelt, welcher das Cumalin aufnimmt, während die regenerirte Säure und das Quecksilber abfiltrirt werden können. Aus den Filtraten wird der Aether vollkommen abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und von geringen Mengen unlöslicher Substanzen abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Pottasche gesättigt, wodurch das Cumalin zum Theil als braunes Oel abgeschieden wird. Man schüttelt sechsmal mit Aether aus, läßt mit Chlorcalcium stehen, destillirt den Aether ab und fractionirt im Vacuum. Bei einem Druck von 30 mm geht die Hauptmenge um 120° über. Die Ausbeute beträgt bei vorsichtigem Arbeiten circa 20 pC. von der angewandten Cumalinsäure, also soviel wie 30 pC. der Theorie; in der Regel erhält man aber nicht viel mehr als die Hälfte dieser Ausbeute. Eine eingehende Untersuchung des Cumalins wird so lange auf Schwierigkeiten stossen, als keine bessere Darstellungsmethode gefunden worden ist.

Für die Analyse wurde zweimal fractionirt und ein unter einem Druck von 30 mm scharf bei 120° siedendes Material gewählt. Die Bestimmung der Dampfdichte geschah nach dem Luftverdrängungsverfahren im Diphenylamindampf und in der Stickstoffatmosphäre.

- I. 0,3072 g gaben 0,7076 CO<sub>2</sub> und 0,1158 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2374 g „ 0,5432 CO<sub>2</sub> „ 0,0913 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,05295 g verdrängten 13,8 cbem Luft von 17,5° bei 713 mm.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62,50	62,82	62,41	—
H	4,17	4,19	4,28	—
Dampfdichte, H = 1	48	—	—	49.

*Eigenschaften.* Das Cumalin ist ein farbloses Oel, welches beim Aufbewahren an der Luft sich langsam etwas dunkler färbt. Es besitzt einen an Cumarin erinnernden Geruch und einen stechenden Geschmack. Es ist im Vacuum unzersetzt destillirbar, unter gewöhnlichem Druck (717 mm) siedet es unter geringfügiger Zersetzung bei 206 bis 209°.

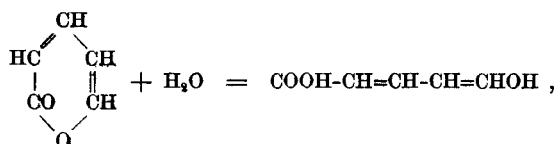
Sein specifisches Gewicht beträgt  $\frac{d_{19,5^{\circ}}}{d_{4^{\circ}}} = 1,20006$ . Durch

Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt es zu einer strahligen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 5° liegt. In Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es in jedem Verhältniſs löslich; aus der Lösung in Wasser wird es durch Pottasche wieder abgeschieden.

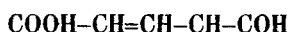
Ueber das chemische Verhalten des Cumalins kann auf Grund der einstweilen noch lückenhaften Untersuchung Folgendes mitgetheilt werden. Es erscheint als der einfachste Vertreter doppelt ungesättigter  $\delta$ -Lactone der Fettreihe. Indefs unterscheidet es sich von anderen fetten  $\delta$ -Lactonen dadurch, daſs es, ebensowenig wie die Cumalinsäure, eine besondere Neigung besitzt, in wässeriger Lösung in die entsprechende Oxsäure überzugehen, was um so bemerkenswerther ist, als sowohl der Cumalinsäuremethyläther als auch das Mesitenlacton von Hantzsch \*), das doch nichts anderes als Dimethylcumalin ist, diese Eigenschaft besitzen. Das Cu-

\*) Diese Annalen **222**, 16.

malin zeigt in wässriger Lösung neutrale Reaction und behält dieselbe auch nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung bei. Dieses Verhalten des Cumalins zeigt, daß es seinem Vertreter in der aromatischen Reihe, dem Cumarin, thatsächlich viel näher steht als den fetten  $\delta$ -Lactonen. Auch gegen kohlensaure Alkalien und Baryumcarbonat äußert das Cumalin fast dieselbe Beständigkeit wie das Cumarin \*); bei anhaltendem Kochen erleidet es jedoch ähnliche Veränderungen wie durch Alkalien. Alkalien gegenüber scheint das Cumalin das typische Verhalten der Lactone an den Tag zu legen, indem es dadurch in eine einbasische Oxysäure verwandelt wird nach der Gleichung :



welche wahrscheinlich spontan in eine Aldehydsäure, die Formylcrotonsäure



übergeht. Letztere wird dann ebenso wie bei ihrer Entstehung aus Cumalinsäure durch Kohlensäureabspaltung und Umlagerung in gewöhnlichen Crotonaldehyd verwandelt. Dies ergibt sich aus folgenden Beobachtungen.

Versetzt man eine Auflösung von Cumalin in Wasser mit der einem Molekül Alkali entsprechenden Menge  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, so färbt sich die Lösung gelblich und nach kurzer Zeit ist das freie Alkali verschwunden; denn es genügen nun wenige Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure, um saure Reaction hervorzurufen. Wendet man einen Ueberschuß von Alkali an, so entspricht die zum Eintritt der sauren Reaction nöthige Menge

---

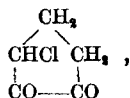
\*) Fittig u. Ebert, diese Annalen **216**, 139.

Säure annähernd dem angewandten Ueberschufs an Alkali. Wird die alkalische Flüssigkeit gekocht, so tritt wie bei der Cumalinsäure der Geruch nach Crotonaldehyd auf.

Das durch Einwirkung von Alkalien auf Cumalin entstehende Product, vermuthlich die Aldehydsäure, verräth wenig Neigung, durch Wasserabspaltung wieder in das Lacton überzugehen. Läßt man nämlich Cumalin mit einem Molekül Alkali stehen, giebt dann überschüssige Säure hinzu und titirt nach 24 Stunden mit Alkali bis zum Eintritt der alkalischen Reaction, so entspricht die zur Hervorrufung der alkalischen Reaction erforderliche Menge Alkali genau der zugesetzten Säuremenge. Ich lege diesen Beobachtungen vorläufig keinen besonderen Werth bei.

Merkwürdig ist ferner das Verhalten gegen Anilin und Phenylhydrazin. Während Cumalinsäureäther mit grofser Leichtigkeit sich mit diesen Substanzen vereinigen kann, verhält sich das Cumalin völlig indifferent. Wird es jedoch mit verdünnten Alkalien erwärmt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und dann mit essigsaurem Anilin oder Phenylhydrazin versetzt, so entstehen gelbrothe Fällungen. Wegen der Leichtigkeit, womit dieselben verharzen, konnten sie noch nicht in krystallisirter Form erhalten werden.

Zum Schlufs möchte ich noch darauf hinweisen, dafs Hantzsch\*) durch Spaltung des Phenols mittelst Chlor in alkalischer Lösung eine Verbindung erhalten hat, welche zu der hypothetischen Formylcrotonsäure vielleicht in naher Beziehung steht. Er beschreibt ein 1-2-Diketo-R-pentamethylenderivat von der Zusammensetzung

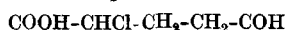



---

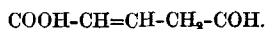
\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1484.



und nimmt an, daß diese Verbindung in wässriger oder alkalischer Lösung nicht unverändert bestehe, sondern unter Sprengung des Fünfringes durch Wasser in eine Säure mit offener Kette übergeführt wird, um sich beim Ausscheiden in fester Form wieder in die ursprüngliche Substanz zurückzuverwandeln. Von jener Säure bleibt es unentschieden, nach welcher der folgenden Formeln :



sie zusammengesetzt ist. Wie man sieht, stehen diese Verbindungen in nahen Beziehungen zu der vom Cumalin sich ableitenden Formylcrotonsäure



Es drängt sich hier die Frage auf, ob jene Säuren nicht unter Umständen ein Cumalinderivat und ob anderseits die Formylcrotonsäure aus Cumalin nicht auch ein Diketo-R-penten liefern kann. Soweit das Cumalin in Betracht kommt, muß diese Frage nach den vorliegenden Beobachtungen verneint werden, jedoch kann die weitere Untersuchung des einstweilen noch schwer zugänglichen Körpers möglicherweise über die Beziehungen des Cumalin- und Pentamethylenringes Aufschluß geben.

Zum Schluß fühle ich mich verpflichtet, den Herren Dr. A. Jonas und E. Theobald, welche mich bei der vorstehenden Untersuchung auf's beste unterstützt haben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

