

den Eintritt zweier Säureradikale schliessen. Es spricht dafür auch das Verhalten des Aethers gegen Alkalien, welches dem der Acetylverbindung ganz analog ist.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_9H_5O_4(C_7H_5O)$	$C_9H_4O_4(C_7H_5O)_2$	
C	68.1	71.5	71.3 pCt.
H	3.55	3.63	3.6 »

Die Verbindung krystallisirt in feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $152^0$  liegt. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich auch in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol.

Die Identität des synthetischen Dioxycumarins aus Pyrogallol mit dem Daphnetin dürfte nach dem Angeführten nicht mehr zweifelhaft sein.

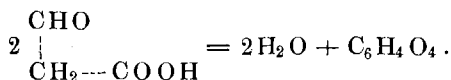
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 237. H. von Pechmann: Ueber ein Condensationsprodukt der Aepfelsäure. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

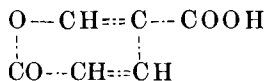
(Eingegangen am 19. April.)

In der vorigen Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass die Aepfelsäure unter der Einwirkung gewisser condensirender Mittel nach Art der Milchsäure Spaltung in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure erleidet. Während, wie dort ausgeführt worden, der im status nascendi befindliche Aldehyd bei gleichzeitiger Gegenwart von Phenolen sich mit diesen unter Bildung von Cumarinen vereinigt, konnte man hoffen, unter anderen Versuchsbedingungen den genannten Aldehyd selbst zu isoliren. Die zu diesem Behufe angestellten Versuche haben indessen nicht zu dem erwarteten Aldehyd, sondern zu einer Substanz geführt, welche als ein Condensationsprodukt desselben aufzufassen ist und nur in der Weise daraus entstanden sein kann, dass 2 Moleküle Aldehyd unter Verlust von 2 Molekülen Wasser zusammengetreten sind nach der Gleichung:



Diese wohlcharakterisirte Verbindung, welche als Cumalinsäure bezeichnet werden soll, erscheint sowohl ihrer Entstehungsweise als ihrem Verhalten gemäss, soweit es die freilich noch lückenhafte Unter-

suchung zu beurtheilen gestattet, als niederstes Homologes der von Hantzsch<sup>1)</sup> aus Acetessigäther gewonnenen »Isodehydracetsäure« und besitzt vielleicht die Zusammensetzung:



Durch eine genauere Untersuchung muss diese Ansicht über die Constitution der Cumalinsäure allerdings erst bewiesen werden, eine theilweise Publikation der bis jetzt erlangten Resultate möge aber die ungestörte Bearbeitung des neuen Gebietes, welche auch auf andere Oxyssäuren der Fettreihe ausgedehnt werden soll, sichern.

#### Cumalinsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Erhitzt man Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung und versetzt nach dem Erkalten mit nicht zu viel Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen ein Theil der neuen Verbindung in gelblichen, an den Gefässwänden haftenden Krystallkrusten ab, während der Rest aus der Mutterlauge durch Aether entzogen werden kann. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Cumalinsäure besitzt die oben angeführte Zusammensetzung und ist isomer mit der kürzlich von Ost<sup>2)</sup> beschriebenen Komansäure.

Die angenommene Molekulargrösse wurde durch die Untersuchung des unten beschriebenen Methyläthers bestätigt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

		Gefunden	
		I.	II.
Ber. für $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$			
C	51.4	51.2	51.5 pCt.
H	2.8	2.7	2.9 »

Die reine Verbindung bildet kleine, farblose Prismen, welche bei 205—207° unter Kohlensäureentwicklung und Braunfärbung schmelzen, theilweise jedoch unzersetzt sublimiren. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; reichlich wird sie von Alkohol und Eisessig aufgenommen, schwieriger von Aether. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Hitze.

Der neue Körper ist zugleich Säure und Lacton; aus Carbonaten treibt er in der Kälte Kohlensäure aus, unter dem Einflusse der Alkalien wird er unter Wasseraufnahme in eine Säure verwandelt,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 9.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 29, 57.

welche durch eine braunrothe Eisenreaktion ausgezeichnet ist und beim Erwärmen ihrer alkalischen Lösung unter Kohlensäureabspaltung ein den charakteristischen Geruch des Crotonaldehydes besitzendes Produkt liefert. Das Endprodukt der Oxydation ist Fumarsäure.

Cumalinsäuremethylether,  $C_5H_4O_2 \cdot COOCH_3$ .

Diese Verbindung krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen, aus heissem Wasser in langen, farblosen, gefiederten Nadeln. Sie schmilzt bei  $74^0$  und destillirt bei ungefähr  $260^0$  unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

	Ber. für $C_7H_6O_4$	Gefunden
C	54.5	54.56 pCt.
H	3.9	4.01 »

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer im Diphenyl- dampfe bestätigte die angenommene Molekulargrösse des Aethers und somit auch die der Cumalinsäure.

	Ber. für $C_7H_6O_4$ , $H = 1$	Gefunden
	78	77 pCt.

238. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldincarbon- säuren.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Doebner.)

(Eingegangen am 11. April.)

Die nachstehenden Versuche über die Einwirkung des Aldehyds auf die drei Amidobenzoësäuren in Gegenwart von Salzsäure wurden ausgeführt, um festzustellen, ob bei aromatischen Amidosäuren die Carboxylgruppe den Gang der bei den primären aromatischen Aminen eintretenden Reaktion modificirend beeinflusst. Es hat sich ergeben, dass die Reaktion ihren normalen Verlauf wie beim Anilin und seinen Homologen<sup>1)</sup> nimmt, indem entsprechend der Gleichung:

$(COOH)C_6H_4 \cdot NH_2 + 2C_2H_4O = (COOH)C_{10}H_8N + 2H_2O + H_2$   
Chinaldincarbonensäuren entstehen, welchen die Constitution

$(COOH)C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \cdots C \cdot CH_3 \\ \diagdown CH \cdots CH \end{matrix}$  zukommt und deren Eigenschaften im

Folgenden näher beschrieben sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2464.