

es von der Menge vorhandener freier Salzsäure in der Flüssigkeit abhängt, ob die eine oder andere, oder beide Verbindungen gemengt krystallisiren.

\*Wie aus der Formel hervorgeht, ist das Trigonellin, falls ihm nicht etwa ein doppelt so grosses Molekulargewicht zukommt, isomer mit dem Pyridinbetaïn, welches v. Gerichten<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Pyridin mit Monochloressigsäure erhielt. Identisch sind die beiden Basen, trotz ihrer grossen Aehnlichkeit, indessen nicht. Die Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns färbt sich nach v. Gerichten bei der Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau, während beim Trigonellin nur eine gelbliche Färbung eintritt. Es ist dies aber auch der einzige Unterschied, im Uebrigen stimmen beide Basen und deren Verbindungen der Beschreibung nach vollkommen mit einander überein.

Die geringe Menge des noch zur Verfügung stehenden Materiales erlaubte nicht, weitere Versuche über die Natur des Trigonellins und seine etwaigen Beziehungen zu bereits bekannten Körpern anzustellen. Es mag nur noch die Beobachtung erwähnt werden, das bei der Destillation mit sehr concentrirter Kalilauge ein anscheinend pyridinhaltiges Destillat erhalten wurde. Diese Wahrnehmung bedarf aber noch der Bestätigung durch Wiederholung des Versuchs mit ausreichendem Material.

Göttingen, im September 1885.

#### 499. Rudolph Fittig: Ueber die Condensation der Aldehyde mit zweibasischen Säuren.

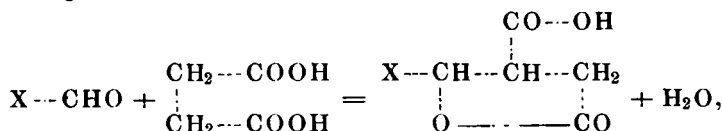
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

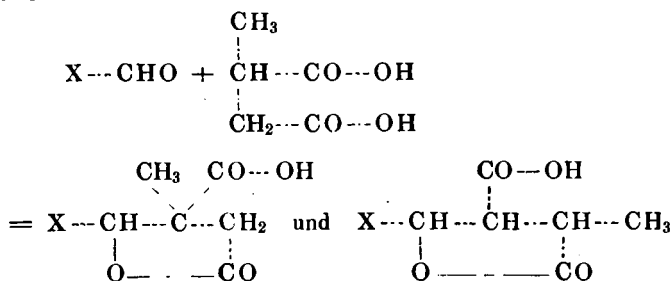
In Verbindung mit mehreren meiner Schüler habe ich die Versuche über die Vereinigung der Aldehyde mit den zweibasischen Säuren fortgesetzt. Dabei hat sich ergeben, dass die Reaction mit derselben Leichtigkeit mit Fettaldehyden wie mit aromatischen Aldehyden stattfindet. Es sind studirt worden die Condensationsproducte von gewöhnlichem Aldehyd, Propionaldehyd, Isobutyraldehyd, Valeraldehyd und Oenanthol mit Bernsteinsäure und von Valeraldehyd mit Brenz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1251.

weinsäure. Immer entstehen Lactonsäuren, und zwar, wenn Bernsteinsäure angewandt wird, nur eine Säure:

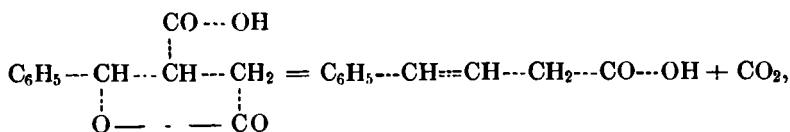


bei Anwendung von Brenzweinsäure aber zwei isomere Lactonsäuren neben einander:

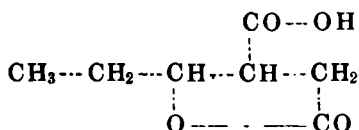


Auch aus Bittermandelöl und Brenzweinsäure bildet sich unter geeigneten Versuchsbedingungen (bei 100°) neben der von Penfield studirten Säure eine zweite isomere Lactonsäure, die bei 123.5° schmilzt.

Die neu dargestellten Lactonsäuren verhalten sich beim Erhitzen wie die früher beschriebenen, sie spalten Kohlensäure ab und geben als Hauptproducte ungesättigte Säuren, als Nebenproducte die damit isomeren Lactone. Die Constitution der Lactone ergibt sich direct aus der der Lactonsäuren, nicht aber mit gleicher Sicherheit die der einbasischen Säuren. Diese lassen sich alle mit grosser Leichtigkeit in die isomeren Lactone überführen. Danach ist das  $\gamma$ -Kohlenstoffatom ungesättigt, aber dieses kann mit dem  $\beta$ - oder einem  $\delta$ -Atom durch doppelte Bindung verknüpft sein. Bei der Phenylparaconsäure verläuft die Reaction nach der Gleichung



allein diese Reaction ist für die analog gebildeten ungesättigten Säuren in der Fettreihe nicht maassgebend, weil bei der Phenylparaconsäure das  $\delta$ -Kohlenstoffatom dem Benzol angehört und deshalb hier doppelte Bindung nicht stattfinden kann. Die Constitution der ungesättigten Säuren ist bis jetzt nur in einem Falle genauer studirt worden. Die Säure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  aus der Lactonsäure

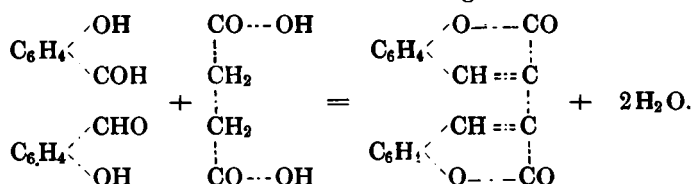


(aus Propionaldehyd und Bernsteinsäure) ist nach der Formel



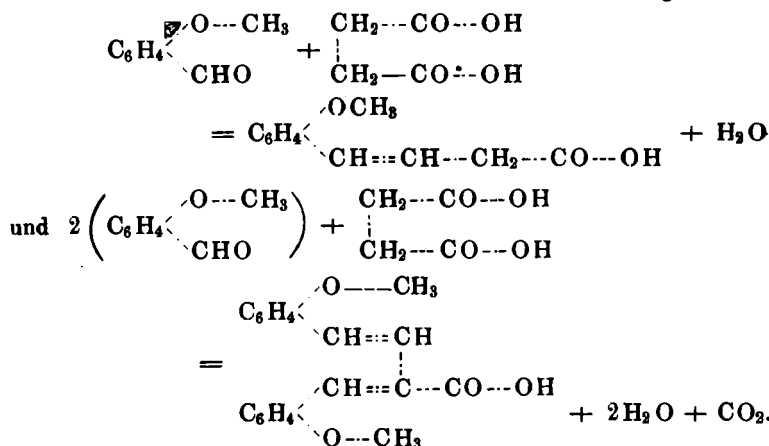
constituirt, da sie nach den Versuchen des Herrn Delisle identisch mit der Hydrosorbinsäure ist.

Sehr interessant ist das Verhalten der aromatischen Oxyaldehyde gegen zweibasische Säuren. Salicylaldehyd und Bernsteinsäure verbinden sich mit einander nach der Gleichung



Es entsteht ganz glatt ein Dicumarin, dessen chemisches Verhalten, wie Hr. Dyson gefunden hat, dem des Cumarins sehr ähnlich ist.

Anisaldehyd und Bernsteinsäure verbinden sich nach den Versuchen des Hrn. Politis mit einander nach den Gleichungen



Es ist möglich, dass auch bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf die Bernsteinsäure eine nochmalige Condensation des Aldehyds mit der Phenylparaconsäure oder Phenylisocrotonsäure stattfindet, und dass die Producte dieser Reaction sich in den bisher von uns nicht studirten harzigen Nebenproducten befinden.