

318. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

III. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. in München.]

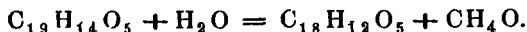
(Eingegangen am 15. Juli.)

In meiner zweiten Mittheilung¹⁾ habe ich über die Identificirung der Oxatolylsäure von Möller und Strecker mit Dibenzylglycolsäure berichtet und bin heute in der Lage, meine Angaben über diese Säure zu vervollständigen und über einige weitere Resultate, welche die Untersuchung der Pulvinsäure geliefert hat, zu berichten.

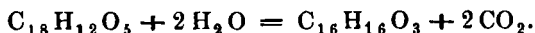
Die Oxatolylsäure war das einzige der bisher bekannt gewordenen Zersetzungsprodukte der Vulpinsäure, dessen Natur noch zu erforschen gewesen, und lassen sich jetzt die verschiedenen Spaltungen, welche die Vulpinsäure unter dem Einfluss von Alkalien erleidet, übersichtlich zusammenstellen.

Kochendes Ammoniak ist ohne Einwirkung.

Kalk verseift die Vulpinsäure unter Holzgeistentwicklung zu Pulvinsäure:



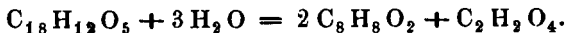
Kali und Natron bewirken Zerfall der Pulvinsäure in Dibenzylglycolsäure und Kohleensäure:



Die Dibenzylglycolsäure wird von concentrirter Lauge weiter zerlegt in Toluol und Oxalsäure:



Barytwasser endlich spaltet die Pulvinsäure in Phenyllessigsäure und Oxalsäure



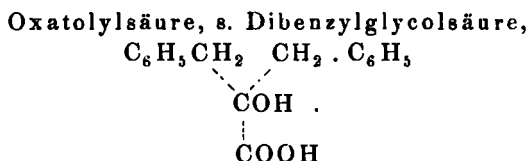
So werthvoll die Deutung dieser Zersetzungen für die Aufhellung des Aufbaues der Pulvinsäure sein wird, so reicht sie bis jetzt zu seiner Feststellung nicht aus und es war geboten, aus der Untersuchung ihrer Oxydationsprodukte sowie der schon in meiner ersten Mittheilung²⁾ erwähnten Reduktionsprodukte weiteres Material dafür zu gewinnen.

Diese Untersuchung ergab das Resultat, dass die Pulvinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Phenylglyoxyssäure und Oxalsäure liefert, während die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff neben einer Reihe weniger gut krystallisirender Körper unter Kohlensäureabspaltung und Wasserstoffaddition eine neue Säure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ entstehen lässt, die ich nach einer synonymen Benennung der die Vulpinsäure führenden Flechte, „Cornicularia

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2219.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1629.

vulpina D. C.“ mit dem Namen „Hydrocornicularsäure“ bezeichnen will. Sie ist als eine Diphenyloxyangelicasäure erkannt worden, wird durch schmelzendes Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure zerlegt und liefert unter Wasserstoffaufnahme Diphenyloxyvaleriansäure.



Die Identität der beiden Säuren geht auch aus anderen, als den früher erwähnten Eigenschaften hervor.

Möller und Strecker geben an, dass die Oxatolylsäure aus Alkohol in geradrhombischen, vierseitigen, mit Doma versehenen Prismen krystallisirt. Eine krystallographische Bestimmung der aus Alkohol krystallisirten Dibenzylglycolsäure hat mir ein damit übereinstimmendes Resultat geliefert:

Krystallsystem : Rhombisch

$$a : b : c = 0.5113 : 1 : 0.3058$$

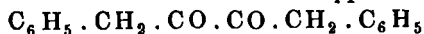
Beobachtete Formen: $\infty \check{P} \infty (010)$, $\infty P (110)$, $\check{P} \infty (011)$, ∞P ist sehr stark vertikal gestreift.

Spaltbarkeit nach $0 P$; optische Axenebene dieselbe Fläche; Axe b ist erste Mittellinie.

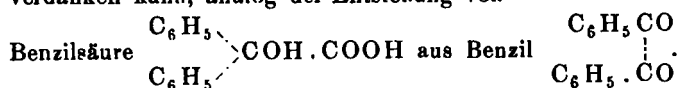
Die Methyläther der beiden Säuren, durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Jodmethyl dargestellt, besitzen gleiche Eigenschaften, sind beide sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und schiessen aus heissem Ligroin in farblosen Nadeln von demselben Schmelzpunkt 71° an.

Nitrosäuren. Möller und Strecker fanden, dass die Oxatolylsäure mit Salpetersäure behandelt eine Nitrosäure als zähe Masse liefert, die beim Kochen mit Natronlauge in Nitrotoluol und Oxalsäure zerfällt. Diese Angaben konnte ich an der Dibenzylglycolsäure bestätigen.

Betrachtet man sich die Constitution der Dibenzylglycolsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{COOH}$ näher, so erhellt, dass sie ihre Bildung aus Pulvinsäure, der unter Wasseraufnahme sich vollziehenden Umlagerung eines intermediär entstandenen Doppelketons



verdanken kann, analog der Entstehung von



Dass eine solche Atomverschiebung als normale Reaktion derartig constituirter Doppelketone anzusehen ist, geht aus den Untersuchungen von P. Friedländer¹⁾ über das Phenanthrenchinon, von E. Fischer²⁾ über das Furil und von M. Böslers³⁾ über Cuminil und Anisil hervor. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass sich die Atomgruppierung der Oxatolylsäure in der Pulvinsäure nicht vorfindet.

Amid der Dibenzylglycolsäure. Das Cyanhydrin des Dibenzylketons wird durch Salzsäure bei 140° zu Dibenzylglycolsäure verseift. Erhitzt man jedoch nur auf 120—130°, so entsteht als intermediäres Produkt neben regenerirtem Dibenzylketon das Amid der Dibenzylglycolsäure, das sich Dank seiner Unlöslichkeit in Aether leicht abscheiden lässt. Aus heissem Benzol krystallisirt es beim Erkalten in langen, verfilzten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193°. Gegen Säuren und Alkalien ist es sehr beständig, wird aber von Salzsäure bei 140° zu Dibenzylglycolsäure verseift.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_2$
C	75.30	75.29 pCt.
H	6.74	6.66 -

Acetylrte Dibenzylglycolsäure. Es war mir früher nicht gelungen, die Oxatolylsäure zu acetyliren, weil ich zur Entfernung der letzten Reste von Essigsäureanhydrid mit Alkohol verdampfte. Dabei verbindet sich die acetylrte Säure mit dem Alkohol zu einem dickflüssigen, schwer verseifbaren Aether, der auch durch Acetyliren von Oxatolylsäureäther erhalten wurde. Wird dagegen das Produkt der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibenzylglycolsäure, nachdem man den grössten Theil des Essigsäureanhydrids abdestillirt hat, mit Sodalösung bis zum Verschwinden des Geruches gekocht, so geht die acetylrte Säure unzersetzt in Lösung und ihr Natronsalt krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Durch Zusatz von Säuren gefällt, scheidet sich die acetylrte Säure in Form eines alsbald erstarrenden Oeles ab und wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in rosettenförmig vereinigten Blättchen vom Schmelzpunkt 106° erhalten.

Seine Analyse ergab.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3 \cdot C_2H_3$
C	72.28	72.48 pCt.
H	6.07	6.04 -

Anhydrid der Dibenzylglycolsäure $C_{16}H_{14}O_2$. Es ist mir jetzt gelungen, diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten und

¹⁾ Diese Berichte XIII, 534.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1334.

³⁾ Diese Berichte XIV, 323.

bin ich dadurch in den Stand gesetzt, meine früheren Angaben über seine Eigenschaften zu berichtigen. Wird die acetylrte Dibenzylglycolsäure erhitzt, so zersetzt sie sich bei 190—200° unter Aufkochen in Essigsäure und Dibenzylglycolsäureanhydrid. Ist alle Essigsäure verjagt, so krystallisirt man den Rückstand aus einem Gemenge von Ligroin und Benzol und schliesslich aus Benzol um und erhält so das Anhydrid in sehr kleinen, sternförmig gruppirten, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 157°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. In Sodalösung löst es sich schon in der Kälte zu dem Natronsalz der Dibenzylglycolsäure, sich dadurch von den lactonartigen Anhydriden der anderen Derivate der Vulpinsäure unterscheidend.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$
C	80.69	80.67 pCt.
H	5.93	5.88 -

Es erschien wünschenswerth, die Molekulargrösse dieses Körpers festzustellen, um seine Aehnlichkeit mit Lactid darzuthun oder zu widerlegen. Herr Professor V. Meyer in Zürich besass die Liebenswürdigkeit, eine Dampfdichtebestimmung nach seiner Methode zu versuchen, theilt mir aber mit, dass sie wegen Verkohlung der Masse nicht ausführbar gewesen sei. Es dürfte sich verlohnen, die Dampfdichte des in analoger Weise darzustellenden Anhydrids der Dimethylglycolsäure zu bestimmen, die des niedrigen Molekulargewichtes halber mehr Aussicht auf Ausführbarkeit hat.

Oxydation der Pulvinsäure.

Fügt man zu einer verdünnten, kalten Lösung von Pulvinsäure in Natronlauge so lange eine Lösung von Kaliumpermanganat in kleinen Mengen bis die Flüssigkeit dauernd röthlich erscheint, so finden sich nach dem Abfiltriren des Hyperoxydes in der alkalischen Lösung Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure. Die letztere wurde durch ihr Kalksalz nachgewiesen, während die erstere sich durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der Auszüge als syrupöse, zerfliessliche, unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrende Masse gewinnen liess, die auf dem Wasserbade zusammenschmolz und mit Benzol und Schwefelsäure die von Claisen ¹⁾ angegebene Reaction gab.

Die Oxydation der Pulvinsäure zu Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure steht im Einklang mit der Spaltung der Pulvinsäure in Phenyl-essigsäure und Oxalsäure beim Kochen mit Barythydrat.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1505.

Reduktion der Pulvinsäure.

Zinkstaub entfärbt eine Lösung von Pulvinsäure in Ammoniak sowohl, als in Eisessig und zwar wie es scheint unter Bildung ähnlicher Produkte. Löst man Pulvinsäure in einem Ueberschuss von Ammoniak und fügt zu der kochenden Lösung so lange Zinkstaub, bis eine herausgenommene Probe durch Säuren nicht mehr gelb, sondern weiss gefällt wird, so entweicht eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Ammoniak und in der Lösung finden sich neben Kohlensäure eine Reihe von Körpern, deren Trennung man durch fraktionirte Fällung ausführt. In den ersten Niederschlägen findet sich alsdann die Hydrocornicularsäure zum Theil im freien Zustande, zum Theil in Verbindung und gemengt mit Zinkoxyd vor, während die späteren Fractionen eine wohl erhärtende, aber nicht krystallinisch erstarrende Masse darstellen, deren Lösung in verdünnter Essigsäure beim Stehen an der Luft violett wird und mit Eisenchlorid eine tiefviolette Reaction giebt. Kocht man die bei 130° entwässerte Masse mit Essigsäureanhydrid, so entstehen mehrere krystallisirte anhydridartige Körper, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$.

Die gefällte Cornicularsäure wird durch Kochen mit Salzsäure von Zink befreit, durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in farblosen Nadeln erhalten, die bei 134° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Alkohol, selbst kalter, nimmt ziemlich viel davon auf.

Sie ist sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Mit Wasser gekocht, lässt sie geringe Mengen in Lösung gehen, die sich beim Erkalten in Form sehr dünner, langer, farbloser Prismen wieder abscheiden. Aus einem heissen Gemenge von Alkohol und Wasser schiesst sie in derselben Form an.

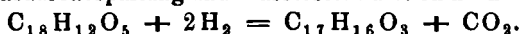
Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C	76.02	76.12 pCt.
H	6.22	5.97 -

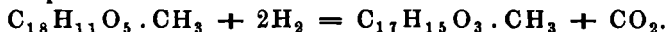
Die Hydrocornicularsäure ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien und alkalischen Erden Salze liefert, welche zu Firnissen eintrocknen. Vermengt man die neutrale Lösung ihres Ammonsalzes mit Chlorcalcium, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der als ein Doppelsalz anzusehen ist, indem er durch Waschen mit Wasser sich nicht von Chlorcalcium befreien lässt, sondern nach und nach ganz in Lösung geht.

Blei und Silbersalz sind amorphe weisse Niederschläge. Das Silbersalz hinterliess beim Erhitzen 28.45 pCt. Ag, während die Formel $C_{17}H_{15}O_3$ Ag 28.80 pCt. verlangt.

Die Entstehung der Hydrocornicularsäure aus Pulvinsäure geschieht unter Kohlensäureabsplaltung und Wasserstoffaddition nach der Gleichung



Methyläther der Hydrocornicularsäure. Er entsteht, wenn man Vulpinsäure reducirt:



Es geschieht dies entweder mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung und Fällern mit Wasser oder in verdünnter ammoniakalischer Lösung in der Kälte. Im letzteren Falle ist die Abscheidung des Aethers in weissen Flocken aus der gelben Lösung zu beobachten. Man zieht ihn aus dem Zinkstaub durch Alkohol aus und erhält ihn beim Umkrystallisiren aus Alkohol in durchsichtigen, farblosen, derben klinorhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 67–68°.

Seine Entstehung aus der Vulpinsäure ist desshalb interessant, weil dabei die mit Methyl verbundene Carboxylgruppe intakt bleibt, während mit dem Verlust an Kohlensäure und der Wasserstoffaddition die in der Vulpinsäure vorhanden gewesene saure Affinität verschwindet. Durch Alkalien wird er zu Hydrocornicularsäure verseift.

Seine Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$
C	76.10	76.71	76.59 pCt.
H	6.58	6.59	6.38 -

Um den so erhaltenen Aether zu identificiren, habe ich Jodmethyl auf das Silbersalz der Cornicularsäure einwirken lassen und so einen Aether von genau denselben Eigenschaften erhalten.

Hydrocornicularsäureanhydrid, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Wird Hydrocornicularsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht ihr in Alkalien unlösliches inneres Anhydrid, ein lactonartiger Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 116–117° erhalten wird. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, heissem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligoïn.

Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$
C	81.59	81.60 pCt.
H	5.38	5.60 -

Um dieses Anhydrid in Hydrocornicularsäure zurück zu verwandeln kocht man seine alkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge bis aller Alkohol verjagt ist und fällt alsdann mit Salzsäure. Sein Entstehen, seine Eigenschaften und Zusammensetzung können als Beweis dafür gelten, dass sich in ihm eine lactonartige Condensation einer Carboxyl- mit einer Hydroxylgruppe vorfindet.

Tetrahydrocornicularsäure, $C_{17}H_{18}O_3$.

Wird Hydrocornicularsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt und die Lösung dabei möglichst neutral gehalten, so fällt Salzsäure aus ihr ein farbloses, dickflüssiges Oel, das in frisch gefällttem Zustande in Soda leicht löslich ist, durch Kochen mit Wasser aber darin unlöslich wird, indem die Tetrahydrocornicularsäure in ihr Anhydrid übergeht.

Anhydrid der Tetrahydrocornicularsäure, $C_{17}H_{16}O_2$. Kocht man die dickflüssige Tetrahydrocornicularsäure mit Wasser und befreit das so entstandene Anhydrid durch Kochen mit Sodalösung von unveränderter Säure, so erstarrt das erhaltene Oel beim Stehen in der Kälte zu einer krystallinischen Masse, die aus Aether umkrystallisirt in durchsichtigen farblosen, dünnen, flachen, weichen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt $69-71^\circ$ erhalten wird. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Trotz wiederholter Krystallisationen war es nur schwer ganz frei von anhaftender dickflüssiger Mutterlauge zu gewinnen, die seinen Schmelzpunkt herabdrückte.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$
	I	II	
C	80.97	80.59	80.95 pCt.
H	6.29	6.32	6.34 -

I war ein häufig umkrystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt $69-71^\circ$.

II war nicht so oft gereinigt worden und schmolz bei 53° .

Tetrahydrocornicularsäureanhydrid kann auf dieselbe Weise, wie Hydrocornicularsäureanhydrid in Säure umgewandelt werden. Während aber die Hydrocornicularsäure selbst höhere Temperaturen, als die siedenden Wassers verträgt, geht die Tetrahydrocornicularsäure mit der grössten Leichtigkeit in ihr Anhydrid über. Beide Anhydride erinnern an Fittig's Lactone.

Bei der Entstehung der Hydrocornicularsäure aus Pulvinsäure werden immer kleine Mengen der Tetrahydrosäure gleichzeitig gebildet und sind Dank ihrer Ueberführbarkeit in das Anhydrid leicht abzuscheiden.

Die Tetrahydrocornicularsäure entsteht aus der Pulvinsäure unter Kohlensäureabspaltung und Anlagerung von 6 Atomen Wasserstoff und ist die intermediäre Hydrocornicularsäure eine ungesättigte Verbindung.

Um mir über die Constitution der Hydrocornicularsäure Aufschluss zu verschaffen, habe ich zunächst die Untersuchung der Produkte vorgenommen, welche sie beim Schmelzen mit Kali liefert.

Spaltung der Hydrocornicularsäure in Phenylbernsteinsäure und Toluol.

Beim Eindampfen von Hydrocornicularsäure mit überschüssiger Kalilauge in einem mit geeigneter Kühlvorrichtung verbundenen Silberiegel beobachtet man, sobald die Concentration einen gewissen Grad erreicht hat, die Ausscheidung des Kalisalzes als dickliche Flüssigkeit. Erhitzt man weiter, so bläht sich die Schmelze plötzlich auf und es entweicht Toluol mit den Wasserdämpfen. Dampft man den Rückstand wiederholt mit geringen Mengen Wasser auf dieselbe Weise ein, so scheidet sich schliesslich kein Salz mehr ab und die Masse schmilzt ruhig. Auf dem Destillat schwimmt ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, das ich durch seinen Siedepunkt als Toluol erkennen konnte. Bei 716 mm ging es zwischen 107 und 110° über. Löst man die Schmelze in Wasser, säuert an, filtrirt von unveränderter Hydrocornicularsäure ab und extrahirt mit Aether, so bleibt beim Verdunsten desselben eine neue Säure, die ich als Phenylbernsteinsäure erkannt habe.

Phenylbernsteinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.

Reinigt man die aus der Schmelze gewonnene Säure durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit reiner Thierkohle, so scheidet sie sich beim Erkalten nicht mehr in Warzen von niedrigerem Schmelzpunkte, sondern in rosettenförmig vereinigten, kurzen, spitzen, farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 167° ab.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61.70	61.86 pCt.
H	5.11	5.15 -

Die Phenylbernsteinsäure ist sehr schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Ihr Blei- und Silbersalz sind unlösliche, weisse Niederschläge. Ihr Calciumsalz ist fast ganz unlöslich und fällt beim Kochen einer Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalcium als wasserfreier, weisser Niederschlag aus. Lässt man das Ammonsalz mit Chlorcalciumlösung stehen, so erhält man eine Ausscheidung von wasserhaltigem Kalksalz.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4 Ag_2$
Ag	52.53	52.94

Für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert sie ein Anhydrid in Form einer alsbald krystallinisch erstarrenden, zähen Masse; es wurde nicht weiter gereinigt und sein Schmelzpunkt zwischen

45 und 50° liegend gefunden. Es ist leicht löslich in vielen Lösungsmitteln, nicht in Wasser und wird von Sodalösung in die Säure zurückverwandelt.

Der Umstand, dass in der Vulpinsäure keine Phenylreste mit mehr als einer Seitenkette vorhanden sind, sowie die Fähigkeit der aus Hydrocornicularsäure erhaltenen Säure, nicht wie die Malonsäuren ein Carboxyl abzuspalten, sondern wie alle Bernsteinsäuren ein Anhydrid und auch ein unlösliches Kalksalz zu liefern, charakterisirten sie bei ihrer Zusammensetzung als Phenylbernsteinsäure. Zum Vergleich wurde die zur Zeit der Ausführung meiner Versuche noch unbekannte Phenylbernsteinsäure unter Anwendung der Conrad'schen Malonsäurereaktion synthetisch dargestellt und mit denselben Eigenschaften wie die aus Hydrocornicularsäure erhaltene ausgestattet gefunden.

Synthetische Phenylbernsteinsäure. Durch Einwirkung von Phenylchloroessigsäureäthyläther (Siedepunkt 245—250° bei 416 mm Barometerstand, aus Phenylessigsäure erhalten, welche nach der früher angegebenen Methode ¹⁾ dargestellt wurde) auf Natriummalonsäureäther und Verseifen des entstandenen Produktes wurde eine in heissem Wasser leicht lösliche und daraus sich in farblosen Krystallen abscheidende Phenylcarboxylbernsteinsäure erhalten. Ohne sie weiter zu reinigen, wurde die bei 191° unter Abgabe von Kohlensäure schmelzende Säure erhitzt, bis alle Kohlensäure entwichen war, der Rückstand in Soda gelöst, daraus durch Säure die entstandene Phenylbernsteinsäure in Freiheit gesetzt und dann auf dieselbe Weise gereinigt, wie die aus Hydrocornicularsäure erhaltene. Sie zeigte alsdann denselben Schmelzpunkt, dieselben Löslichkeitsverhältnisse sowie dieselbe Fähigkeit, ein Anhydrid und ein unlösliches Kalksalz zu bilden, wie die aus Hydrocornicularsäure stammende.

Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	62.02	61.86
H	5.12	5.15

Kalksalz in der Kälte dargestellt, $C_{10}H_8O_4Ca + 2H_2O$.

Es scheidet sich aus nicht zu verdünnten Lösungen sofort, aus verdünnteren nach einigem Stehen aus. Das Krystallwasser entwich bei 120°.

Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ca + 2H_2O$
H_2O	13.29	13.43

¹⁾ Diese Berichte XIV, 239.

Zur Bestimmung des Calciums wurde mit Schwefelsäure verdampft und geglüht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ca$
Ca	17.15	17.24

Kalksalz aus siedender Lösung gefällt, $C_{10}H_8O_4Ca$.

Es fällt selbst aus verdünnten Lösungen des Ammonsalzes beim Kochen mit Chlorcalciumlösung nieder. Das lufttrockne Salz verlor bei 120° nur 0.18 pCt. Wasser.

Seitdem ich die aus Hydrocornicularsäure erhaltene Säure mit der synthetisch dargestellten identisch gefunden habe, hat L. Rügger ¹⁾ zwei Entstehungsweisen der Phenylbernsteinsäure beschrieben.

Abweichend von meinen Beobachtungen findet er ihren Schmelzpunkt bei $159.5\text{--}162^\circ$ liegend und giebt an, dass sie ein leicht lösliches Calciumsalz liefere. Seine übrigen Beobachtungen stimmen mit den meinigen überein.

Um mich daher von der Richtigkeit des von mir gefundenen Schmelzpunktes zu überzeugen, habe ich meine Säuren nochmals in der angegebenen Weise und durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt, obwohl nicht zu erwarten stand, dass der Schmelzpunkt dadurch wieder fallen würde. Es ergab sich dabei, dass meine Säuren genau mit einander übereinstimmend bei 167° schmelzen, also noch schärfer als ich in meiner vorläufigen Mittheilung angegeben habe ($166\text{--}167^\circ$). —

Das Zerfallen der Hydrocornicularsäure in 1 Molekül Phenylbernsteinsäure und 1 Molekül Toluol wird durch die Gleichung versinnlicht:



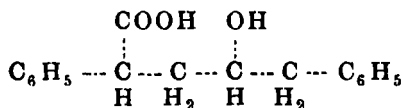
und ist für die Aufstellung ihrer Constitution von Bedeutung. Es erinnert an die Spaltung der Dibenzylglycolsäure in 1 Molekül Oxalsäure und 2 Moleküle Toluol, unterscheidet sich jedoch von ihr dadurch, dass, während in der Dibenzylglycolsäure 2 Benzylreste an der Stelle eines Sauerstoffs der Oxalsäure stehen, man sich im Falle der Hydrocornicularsäure einen Sauerstoff der Phenylbernsteinsäure durch einen Benzalrest ersetzt denken müsste.

In der Pulvinsäure sind 2 nicht substituirte Phenylreste mit je einer Seitenkette enthalten. Ihre Vereinigung geschieht daher durch diese Seitenkette, und ist in deren Aufbau allein das merkwürdige Verhalten der Pulvinsäure zu suchen.

Die Tetrahydrocornicularsäure ist eine gesättigte Oxyssäure und zwar eine Diphenyloxybaldriansäure, die Hydrocornicularsäure eine ungesättigte, also eine Diphenyloxyangelicasäure.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 428.

Aus diesen Betrachtungen und aus anderen über das Zerfallen der Pulvinsäure unter dem Einfluss von Barythydrat ergibt sich, dass für die Tetrahydrocornicularsäure die Constitution



nicht ohne Begründung ist. Ihre nähere Erörterung und die Anwendung der daraus zu ziehenden Schlüsse auf die Constitution der Cornicularsäure und der Pulvinsäure behalte ich mir vor.

München, 13. Juli 1881.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und der Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether von N. Menschutkin (*Ann. chim. phys.* 23, 14—85). Die Abhandlung, deren Inhalt theilweise bereits in *diesen Berichten* wiedergegeben worden ist, gestattet keinen Auszug.

Mylius.

Ueber discontinuirliche Phosphorescenzspectra in fast vollkommenem Vacuum von Wiliam Crookes (*Chem. News* 43, 237). Verfasser hat in einer früheren Arbeit darauf hingewiesen, dass viele Substanzen, wenn sie in möglichst vollkommener Luftleere dem Funkenstrom eines Inductionsapparates ausgesetzt werden, Phosphorescenz zeigen. Thonerde, künstlich dargestellt oder in der Form des Rubin, giebt dabei das gleiche Spectrum, welches schwach continuirlich bis nahe an die Linie *B* erscheint und dann jenseits eines dunklen Bandes eine intensiv glänzende, scharf begrenzte, rothe Linie zeigt. Diese für die Thonerde charakteristische Linie besitzt nach des Verfassers Messung eine Wellenlänge = 689.5 m. m. m. und fällt zusammen mit der von E. Becquerel beschriebenen glänzendsten Linie, welche Thonerde verschiedener Formen im Phosphoroskope zeigt. Das