

210. H. v. Pechmann: Ueber Isocumalinsäure.

[Vorläufige Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 15. Mai.)

Löst man Cumalinsäureester in Ammoniak und kocht mit Natronlauge, so entsteht ein Pyridinderivat, *Oxynicotinsäure*¹⁾. Ein anderes Product erhält man, wie ich schon früher beobachtete, wenn man Cumalinsäuremethylester mit Ammoniak einige Zeit stehen lässt. Mit meinen damaligen Assistenten, den HHrn. Dr. Theobald und Dr. K. Jenisch, hatte ich festgestellt, dass die neue Verbindung sich von der Oxynicotinsäure, deren Bruttoformel sie besitzt, dadurch unterscheidet, dass sie mit Alkalien Ammoniak abspaltet, also keinen Pyridinring enthalten kann, und als zweiten Spaltkörper weder Cumalinsäure noch ein Zersetzungssproduct derselben, sondern ein Isomeres der Cumalinsäure liefert, welches kurz *Isocumalinsäure* genannt werden soll. Aus diesem Grunde kann die neue stickstoffhaltige Verbindung auch kaum das anfangs vermutete Amid der Cumalinsäure sein.

Die weitere Verfolgung dieser Beobachtungen konnte erst vor einiger Zeit wieder aufgenommen werden. In diesen Zeilen theile ich die Hauptresultate, welche ich dabei in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Max Hauser²⁾ erhalten habe, vorläufig mit, einerseits, weil andere Forscher auf naheliegendem Gebiet arbeiten, andererseits, weil ich wegen einiger neuer Beobachtungen die ausführliche Publication verschieben möchte.

Isocumalinsäureamid.

Dieses ist das Resultat länger dauernder Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäuremethylester. Seidenglänzende, rothstichige Nadeln, die bei 230—234° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in kalter Sodalösung.

$C_6H_5O_3N$. Ber. C 51.8, H 3.6, N 10.1.

Gef. » 51.7, » 3.8, » 10.2.

Derselbe Körper entsteht aus Cumaliusäurechlorid, wahrscheinlich neben etwas Amid der Cumalinsäure.

Isocumalinsäure

erhält man als Kaliumsalz beim Kochen des Amids mit Pottasche. Die freie Säure bildet farblose Nadeln, die leicht roth oder violet werden. Schmp. 170—180° unter Zersetzung.

$C_6H_4O_4$. Ber. C 51.4, H 2.9.

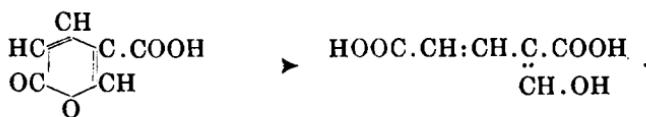
Gef. » 51.4, » 2.9.

¹⁾ H. v. Pechmann u. W. Welsh, diese Berichte 17, 2384 [1885].
H. v. Pechmann, diese Berichte 18, 318 [1885].

²⁾ Vgl. dessen Dissertation, »Ueber Isocumalinsäure«, Tübingen 1898.

Die Molekulargrösse entspricht vorstehender Formel, wie die Untersuchung des Methylesters ergab. Charakteristisch ist, dass dieser Ester durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Einbasische Säure. Ferri-chlorid ruft auch in Benzollösung eine violetrothe Farbenreaction hervor.

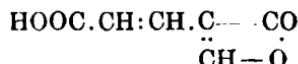
Die Verwandlung der Cumalinsäure über das Amid in die Isocumalinsäure kommt im Grunde darauf hinaus, dass Cumalinsäure zunächst durch Wasseraufnahme in Formylglutaconsäure übergeht:



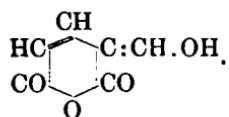
Letztere kann dann auf dreierlei Weise Wasser wieder abspalten:

1. Zwischen der Oxymethylengruppe und dem entfernten Carboxyl: dann entsteht wieder Cumalinsäure.

2. Zwischen dem Oxymethylen und dem benachbarten Carboxyl: dies führt zu der β -Lactonsäure:



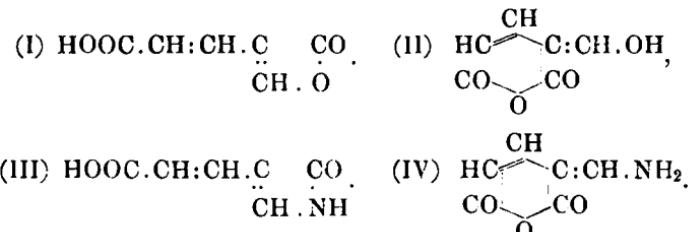
3. Zwischen den beiden Carboxylen: so entsteht Oxymethylen-glutaconsäureanhydrid:



Eine der beiden unter 2. und 3. genannten Formeln muss der Isocumalinsäure zukommen. Dass zwei andere Möglichkeiten, welche zu α -Diketonen mit einem Trimethylen- resp. Pentamethylen-Ring führen, auszuschliessen sind, soll später discutirt werden.

Gegen die β -Lactonsäureformel spricht die Entstehung der Isocumalinsäure in alkalischer Lösung, obwohl dies auch nicht gerade für die Anhydridformel einnehmen kann. Dagegen steht die Eisen-reaction nur mit der Anhydridformel in Einklang. Noch mehr spricht für die letztere das Verhalten des Isocumalinsäureamids. Dieses entsteht aus der Isocumalinsäure mit Ammoniak fast augenblicklich, was dafür spricht, dass es nicht das Amid der Cumalinsäure sein kann.

Je nachdem man die Isosäure als β -Lactonsäure (I) oder als das Anhydrid einer Glutaconsäure (II) auffasst, wird der oben genannte stickstoffhaltige Körper entweder als die Lactonsäure (III) oder als Amino-methylenglutaconsäureanhydrid (IV) zu formuliren sein:



Die Unlöslichkeit der Verbindung in kalter Soda ist aber mit der β -Lactamformel (III) nicht vereinbar. Daraus folgt, dass die Isocumalinsäure Oxymethylenglutaconsäureanhydrid (II) ist, was übrigens mit allem Vorbehalt hingestellt sein soll.

Es wurden Abkömmlinge der Isocumalinsäure dargestellt, namentlich mit Anilin und *o*-Toluylendiamin, deren Studium zu dem nämlichen Resultat hinsichtlich der Constitution der Säure geführt hat. Darüber soll baldigst ausführlich berichtet werden. Es ist auch eine erneute Untersuchung über die Cumalinsäure selbst, welche zu unvermuteten Resultaten zu führen verspricht, in Angriff genommen worden.

211. L. W. Winkler: Die Löslichkeit der Gase in Wasser. [Dritte Abhandlung¹⁾].

(Vorgelegt in der ungarisch. Academie der Wissenschaften am 18. Dec. 1900.)
[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. C. v. Than
in Budapest.]

(Eingegangen am 25. April 1901.)

IV. Atmosphärische Luft in Wasser.

In der zweiten einschlägigen Abhandlung berichtete ich über die Löslichkeitsverhältnisse des atmosphärischen Stickstoffs²⁾ und des Sauerstoffs in Wasser; auf Grund des Gesetzes von Henry-Dalton lässt sich nun aus diesen Daten der Absorptions-Coëfficient (β) und die Löslichkeit (ρ') der Luft auf einfache Weise berechnen. Die Resultate der Berechnungen sind folgende:

¹⁾ Erste Abhandlung, diese Berichte 24, 89 [1893]; zweite Abhandlung, 24, 3602 [1893].

²⁾ Unter atmosphärischem Stickstoff soll der aus Luft dargestellte, Argon usw. haltige Stickstoff verstanden werden.