substituiert wird, fällt mit der Zersetzungstemperatur der Chlorzimtsäure zusammen, so daß es aussichtslos erscheint, eine Darstellungsweise des Cumarins auf diesem Wege erreichen zu wollen.

Es wurde daher, und zwar mit Erfolg, versucht, die Stabilität der als Ausgangsmaterial dienenden Säure durch Absättigung ihrer Doppelbindung zu erhöhen. Wenn man also an Stelle der Chlorzimtsäure die Chlorhydrozimtsäure mit Alkalien unter Druck erhitzt, so gelangt man, auch ohne Zusatz von Katalysatoren, die sich für die Carbostyrilsynthese als unerläßlich erwiesen hatten, zur Melilotsäure, die das Hydrat des Dihydrocumarins bildet.

Vom Dihydrocumarin hofften wir auf dem von Hochstetter[1] angegebenen Wege — durch Erhitzen der Substanz mit Brom auf 170° — zum Cumarin zu gelangen; es hat sich aber, wie in der gleichzeitig erscheinenden Mitteilung von G. Lasch ausgeführt wird, gezeigt, daß bei dieser Temperatur das Brom, sowie bei gewöhnlicher Temperatur, zunächst in den Kern geht, und daß erst das so entstandene Brommelilotsäureanhydrid unter intermediärer Bildung eines Dibromderivates in Bromcumarin zerfällt, während die Bildung von unsubstituiertem Cumarin unter den von Hochstetter angegebenen Bedingungen nicht statthat.

Dagegen gelingt diese Cumarinbildung sehr leicht, wenn man eine um 100 höhere Temperatur wählt, also das Brom auf das siedende Hydrocumarin einwirken läßt. Unter diesen Umständen läßt sich auch, wie wir gefunden haben, das Brom durch eine Reihe anderer Dehydrierungsmittel, so durch Chlor, durch Schwefel, durch Sauerstoff, ersetzen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Orthochlorzimtsäure.

Zur Darstellung der Chlorzimtsäure kann man, wie wir angegeben haben, vom Orthochlorbenzaldehyd ausgehen. Ökonomischer dürfte es aber sein, an Stelle des Aldehyds das

[1] Ann. *226*, 355 (1884).