

Wenn man annimmt, dass die gesammte Ammoniakmenge, welche beim Kochen der Extrakte mit HCl sich bildete, aus Glutamin entstanden ist, so würden die 16tägigen Keimlinge in der Trockensubstanz 3.83 pCt. Glutamin (entsprechend 3.86 pCt. Glutaminsäure) enthalten haben. Dass die Glutaminsäuremenge, welche wir zur Abscheidung bringen konnten, viel geringer war, kann nicht als ein Beweis gegen die obige Annahme angesehen werden; denn eine vollständige Gewinnung der in den Extrakten vorhandenen Glutaminsäure ist wohl schon deshalb nicht möglich, weil wahrscheinlich das glutaminsaure Blei aus der wässrigen Lösung durch den Weingeist nicht vollständig ausgefällt wird.

Die ungekeimten Kürbissamen enthalten kein Glutamin, sondern dieser Körper bildet sich erst während der Keimung.

Nach den Untersuchungen Pfeffer's kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Asparagin während der Keimung aus Eiweissstoffen entsteht und in den Keimpflanzen später wieder zu Eiweiss regenerirt wird — dass es also die Translocation der Eiweissstoffe in den Keimpflanzen vermittelt. Es ist wohl anzunehmen, dass Glutamin die gleiche Rolle zu spielen vermag. Auch ist es vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass dieser letztere Körper, ausser in den Kürbiskeimlingen, auch noch in anderen Pflanzenkeimlingen statt des Asparagins oder neben demselben auftritt.

Zürich, agriculturalchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

**57. Ferd. Tiemann u. Nagajosi Nagai: Ueber Alphahomovanillinsäure, Alphahomoprotocatechusäure und Abkömmlinge derselben.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXII.)

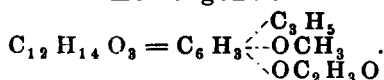
Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar von Hrn. Tiemann.

Vor einiger Zeit haben wir<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass Acetvanillinsäure und Acetvanillin entstehen, wenn man Acetengenol in verdünnter Essigsäure vertheilt und die so erhaltene Emulsion mit Kaliumpermanganat oxydirt. In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand haben wir angeführt, dass bei der Oxydation des Acetengenols unter gewissen Umständen ausser den beiden genannten eine von denselben durchaus verschiedene dritte Verbindung gebildet wird. Es ist uns gelungen, die chemische Natur der letzteren Substanz, sowie die Bedingungen ihrer Bildungsweise durch die im Nachstehenden beschriebenen Versuche näher festzustellen. Das Aceteu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 52 und 419.

genol, von welchem wir bei unserer Untersuchung ausgegangen sind, haben wir in folgender Weise dargestellt.

### Aceteugenol.



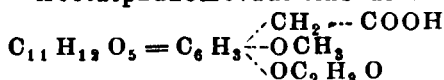
Ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Eugenol und Essigsäureanhydrid wurde am Rückflusskühler 3—4 Stunden gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit unterwarf man das Reactionsproduct direct der Destillation. Es gingen dabei zunächst Essigsäure und Essigsäureanhydrid über. Darnach stieg das Thermometer rasch auf etwa 270°. Bei dieser Temperatur destillirte ein farbloses Oel, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen Krystallmasse erstarrte.

Die mit der reinen Verbindung angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

|                 |     | Theorie.    | Versuch.   |
|-----------------|-----|-------------|------------|
| C <sub>12</sub> | 144 | 69.90 pCt.  | 69.82 pCt. |
| H <sub>14</sub> | 14  | 6.79 -      | 6.92 -     |
| O <sub>3</sub>  | 48  | 23.31 -     | —          |
|                 | 206 | 100.00 pCt. |            |

Aceteugenol schmilzt bei 30—31°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist in Wasser und verdünnter kalter Alkalilauge unlöslich und wird von siedender Alkalilauge in Eugenol und Essigsäure zerlegt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Aceteugenol mit tief rother Farbe auf.

### Acetalphahomovanillinsäure.



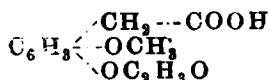
Wenn man in eine Auflösung von 15 Gr. Aceteugenol in 20 Cc. Eisessig unter fortwährendem Umschütteln allmählich eine zuvor auf 35—40° erwärmte Lösung von 50 Gr. Kaliumpermanganat in 2000 Cc. Wasser fließen lässt, so beginnt nach kurzer Zeit Mangan-superoxyhydrat sich auszuscheiden. Nachdem man die gesammte Menge der Chamäleonlösung hinzugesetzt hat und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, filtrirt man ab und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Fügt man nun etwas mehr als die dem Kalium des angewandten Kaliumpermanganats äquivalente Menge von Schwefelsäure hinzu, so besteht die Lösung bei dem Erkalten zu einem Krystallbrei, in welchem man mit bloßem Auge lange, platte, durchsichtige Prismen neben feinen, matten, undurchsichtigen Nadeln erkennt. Es sind dies Krystalle

zweier durchaus verschiedener Verbindungen. Die in der zuletzt erwähnten Form sich ausscheidende Substanz ist Acetvanillinsäure, deren Eigenschaften wir<sup>1)</sup> vor einiger Zeit beschrieben haben. Dieselbe ist in Wasser schwieriger löslich als die in den glänzenden, durchsichtigen Prismen krystallisirende Verbindung. Beide Körper können durch ein häufig wiederholtes, methodisches Umkrystallisiren von einander getrennt werden. Die Zusammensetzung der auf diese Weise isolirten neuen Verbindung lässt sich nach der damit angestellten Elementaranalyse durch die Formel  $C_{11}H_{12}O_5$  ausdrücken.

|          | Theorie. |             | Versuch.   |
|----------|----------|-------------|------------|
| $C_{11}$ | 132      | 58.93 pCt.  | 59.13 pCt. |
| $H_{12}$ | 12       | 5.35 -      | 5.68 -     |
| $O_5$    | 80       | 35.72 -     | —          |
|          | 224      | 100.00 pCt. |            |

Die Substanz löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem Wasser. Sie ist eine starke Säure, zersetzt Natriumcarbonat unter Aufbrausen und giebt mit Basen gut krystallisirende Salze. Sie schmilzt bei  $140^\circ$  (uncorr.), ihr Schmelzpunkt liegt nahe bei dem der Acetvanillinsäure ( $142^\circ$ ). Wenn man die neue Säure längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sich daraus Essigsäure ab und es entsteht ein in kalter Alkalilauge unlösliches, wahrscheinlich lactidartiges Anhydrid der im Folgenden beschriebenen Alphabomovanillinsäure, welches wir bislang nicht näher untersucht haben.

Bei längerem gelindem Schmelzen mit Kaliumhydrat geht die Verbindung in Protocatechusäure über. Wenn man die Substanz bei  $60-70^\circ$  (bei niederer Temperatur wird sie nur langsam angegriffen) in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wird sie nahezu quantitativ in Acetvanillinsäure umgewandelt. Sie ist nach diesem Verhalten aus Aceteugenol durch einen unvollständigen Abbau der Kohlenstoffseitenkette entstanden; die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen stimmen mit denen überein, welche die Acetalphahomovanillinsäure



verlangt.

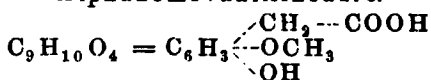
Als diese Verbindung wird die neue Säure in der That durch die weiter damit angestellten Versuche charakterisirt. Ehe wir die Beschreibung der letzteren fortsetzen, führen wir noch an, dass bei allen erwähnten Oxydationen, auch bei der der Acetalphahomovanillinsäure zu Acetvanillinsäure, Acetvanillin als Nebenprodukt gebildet

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1142.

wird, welches von den gleichzeitig entstandenen Säuren durch Aufnehmen der Oxydationsproducte in Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wässrigen Lösung von saurem, schweflig-saurem Natrium etc. leicht getrennt werden kann. Den der Acetalphomovanillinsäure entsprechenden Aldehyd, welcher wahrscheinlich in geringer Menge ebenfalls entsteht, haben wir unter den Oxydationsproducten des Acetengenols noch nicht auffinden können.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass Acetengenol fast ausschliesslich in Acetvanillinsäure übergeführt wird, wenn man dasselbe von vornherein bei höherer Temperatur oxydirt.

#### Alphahomovanillinsäure.



Die Acetalphomovanillinsäure wird, wenn man sie in Natronlauge löst und die alkalische Lösung einige Zeit erhitzt, in alphahomovanillinsaures Natrium und essigsaures Natrium umgewandelt.

Alphahomovanillinsäure neben Vanillinsäure wird erhalten, wenn man die Lösung der Producte einer bei niederer Temperatur (30 bis 40°) vorgenommenen Oxydation des Acetengenols vor dem Eindampfen mit Alkalilauge übersättigt, die concentrirte Lösung ansäuert und krystallisiren lässt. Ein solches Säuregemisch, welches die HHrn. Haarmann und Reimer in ihrer Fabrik in Holzminden bei misslungenen Versuchen, aus Eugenol Vanillin für industrielle Zwecke darzustellen, erhalten haben, ist uns von denselben in grösserer Menge für unsere Untersuchung zur Verfügung gestellt, und unterlassen wir nicht, den genannten Herren für die werthvolle Unterstützung, welche sie uns dadurch geleistet haben, an dieser Stelle nochmals unseren verbindlichsten Dank zu sagen. Alphahomovanillinsäure ist, obschon in Wasser weit leichter löslich als Vanillinsäure, von der letzteren durch blosses Umkrystallisiren nur schwierig zu trennen; die Trennung beider Verbindungen von einander gelingt jedoch, wenn man das Gemisch in möglichst wenig Ammoniak löst, die ammoniakalische Lösung auf 30 bis 40° erwärmt und mit Salzsäure schwach übersättigt. Es krystallisirt dabei zunächst Alphahomovanillinsäure aus; die Vanillinsäure bleibt dagegen in der Mutterlauge zurück, besonders wenn man die Temperatur der Flüssigkeit nicht unter 30 bis 25° sinken lässt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation und späteres Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Benzol wird die Alphahomovanillinsäure in chemisch reinem Zustande erhalten. Dieselbe scheidet sich aus den genannten Lösungsmitteln in deutlichen sechseitigen, durchsichtigen Prismen aus, welche häufig harmotomartig zu rechtwinklig gekreuzten Zwillingkrystallen gruppirt sind. Die

wohlausgebildeten, grossen Krystalle der Alphahomovanillinsäure heben sich unter dem Mikroskop scharf ab von den sternförmig angeordneten, feinen Nadeln der Vanillinsäure; die mikroskopische Untersuchung bietet daher einen willkommenen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Reinheit der auf die zuletzt beschriebene Weise isolirten neuen Verbindung.

Die Alphahomovanillinsäure löst sich sehr wenig in kaltem Benzol, mehr in siedendem Benzol und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt; von concentrirter Schwefelsäure wird die Säure mit kaum wahrnehmbarer hellrosarother Farbe aufgelöst. Die in einer früheren<sup>1)</sup> Veröffentlichung erwähnte Reaction, welche die ersten Proben der von uns dargestellten Alphahomovanillinsäure mit concentrirter Schwefelsäure gaben, rührte von Spuren von Eugenol her, welche der damals nicht völlig rein erhaltenen Verbindung noch anhafteten.

Die reine Alphahomovanillinsäure schmilzt bei 142 bis 143° (uncorr.) und erstarrt wieder bei 117 bis 118°.

Der Umstand, dass der soeben erwähnte Schmelzpunkt mit dem der Acetalphomovanillinsäure (bei 140°) und dem der Acetvanillinsäure (bei 142°) nahezu übereinstimmt, hat uns veranlaßt, die in verschiedenen Operationen dargestellte und in verschiedener Weise gereinigte Alphahomovanillinsäure wiederholt zu analysiren, um dieselbe sicher als chemisches Individuum festzustellen.

Wir haben dabei die folgenden Resultate erhalten:

|                 | Theorie. |        | Versuch. |       |       |       |       |       |
|-----------------|----------|--------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 |          |        | I.       | II.   | III.  | IV.   | V.    | VI.   |
| C <sub>9</sub>  | 108      | 59.34  | 59.28    | 59.17 | 59.41 | 59.18 | 58.98 | 58.90 |
| H <sub>10</sub> | 10       | 5.49   | 5.70     | 5.77  | 5.65  | 5.53  | 5.55  | 5.64  |
| O <sub>4</sub>  | 64       | 35.17  | —        | —     | —     | —     | —     | —     |
|                 | 182      | 100.00 |          |       |       |       |       |       |

Die obigen Zahlen lassen über die elementare Zusammensetzung der untersuchten Verbindung keinen Zweifel zu.

#### Salze der Alphahomovanillinsäure.

Die Alphahomovanillinsäure bildet zwei Reihen von Salzen, da sowohl der Wasserstoff der im Carboxyl vorhandenen, als auch derjenige der am Benzolkern haftenden Hydroxylgruppe durch Metalle ersetzbar ist. Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen bilden sich leicht nur Salze der ersteren Art; die folgenden Angaben sind daher auf diese zu beziehen, wenn ein Anderes nicht besonders bemerkt ist.

Das Ammoniaksalz der Alphahomovanillinsäure erhält man in feinen Nadeln, wenn man die Säure in der äquivalenten Menge con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 419.

centrirter Ammoniakflüssigkeit in der Wärme löst und krystallisiren lässt.

Die Kalium-, Natrium-, Calcium- und Bariumsalze sind in Wasser leicht löslich und bleiben beim Eindampfen ihrer Lösungen zunächst als Syrupe zurück, welche später krystallinisch erstarren.

Wenn man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit wenig Kupfersulfat versetzt, so färbt sich dieselbe grün, auf Zusatz von mehr Kupfersulfat wird ein grünes Kupfersalz gefällt.

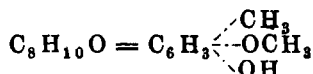
Aus einer Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich auf Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz in deutlichen Krystallen aus; wenn man der Lösung zuvor freies Ammoniak hinzugefügt hat oder wenn man basisches Bleiacetat anwendet, so wird ein voluminöses, amorphes, basisches Bleisalz gefällt.

Das Silbersalz erhält man als weissen, krystallinischen Niederschlag, wenn man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat vermischt. Dasselbe ist in siedendem Wasser zwar löslich, lässt sich daraus aber nicht umkrystallisiren, da es sich in der Wärme nach einiger Zeit unter Abscheidung von Silber zersetzt.

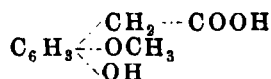
Das auf gleiche Weise erhaltene Zinksalz ist eine krystallinische, in kaltem Wasser schwerlösliche, weisse Verbindung.

Lösungen der alphahomovanillinsäuren Alkalien reduciren Fehling'sche Lösung nicht.

Kreosol. (Homogujacol.)



Wenn die Zusammensetzung der Alphahomovanillinsäure wirklich durch die aus den beschriebenen Versuchen gefolgerte Constitutionsformel



ausgedrückt wurde, so musste daraus durch Kohlensäureabspaltung Kreosol, der bekannte Bestandtheil des Buchenholztheers erhalten werden, in welchem, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Mendelsohn<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, die Methoxyl- und Hydroxylgruppe in dem nämlichen relativen Stellung zur Kohlenstoffseitenkette wie in der Vanillinsäure stehen.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, haben wir durch Kochen von Alphahomovanillinsäure mit Wasser und gefälltem Calciumcarbonat, Abfiltriren und Eindampfen der entstandenen Lösung das trockene alphahomovanillinsäure Calcium dargestellt, dieses mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 57.

Calciumhydrat und Sand verrieben (auf 34 Gr. des Calciumsalzes wurden 10 Gr. Calciumhydrat und 30 bis 40 Gr. Sand angewendet) und das Gemisch in kleinen Portionen, welche wir vorher mit einigen Tropfen Wasser anfeuchteten, der trockenen Destillation unterworfen. Es ging dabei ein farbloses Oel von schwachem, aber sehr angenehm aromatischem Geruch über, welches bei 220° siedete, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Reaction gab und bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen lieferte:

|                 | Theorie |        | Versuch |
|-----------------|---------|--------|---------|
| C <sub>8</sub>  | 96      | 69.56  | 69.19   |
| H <sub>10</sub> | 10      | 7.25   | 7.71    |
| O <sub>2</sub>  | 32      | 23.19  |         |
|                 | 138     | 100.00 |         |

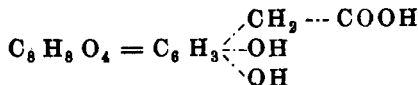
Die erhaltene Verbindung ist daher in der That Kreosol. Dasselbe bildet sich auch, wenn man Alphahomovanillinsäure, am besten im Kohlensäurestrom, rasch über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es sublimirt dabei allerdings ein Theil der Säure unzersetzt, welche jedoch von dem gebildeten Kreosol durch Auflösen beider Verbindungen in Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit einer stark verdünnten Natriumcarbonatlösung leicht getrennt werden kann. Die Alphahomovanillinsäure geht hierbei in die wässrige Lösung über, während das Kreosol in dem Aether zurückbleibt.

Der obige Weg ist geeignet zur Darstellung von absolut reinem Kreosol, welches aus dem Buchenholztheer nur äusserst schwierig isolirt werden kann.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass der Alphahomovanillinsäure die von uns aufgestellte Formel zukommt.

Dieses Resultat forderte zur Darstellung einiger anderer Verbindungen auf, welche vielleicht ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen, weil sie in naher Beziehung zu häufig auftretenden Zersetzungsproducten (Protocatechusäure und Brenzcatechin) von im Pflanzenorganismus erzeugten Verbindungen stehen.

#### Alphahomoprotocatechusäure.



Diese Verbindung bildet sich, wenn man Alphahomovanillinsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (man wendet auf 5 Theile der Säure zweckmässig 20 Theile Salzsäure von 1.10 Vol. Gew. und 25—30 Theile Wasser an) 3—4 Stunden im zugeschmolzenen Robre bei 170—180° digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit ist eine roth gefärbte Lösung entstanden, aus welcher sich beim Erkalten keine Krystalle

mehr abscheiden. Beim Oeffnen des Rohres entweicht, besonders wenn man gelinde erwärmt, Chlormethyl. Die rothe Lösung giebt, mit Aether geschüttelt, an letzteren eine Verbindung ab, welche beim Verdunsten desselben als strahlig krystallisirte Masse zurückbleibt. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether ungemein leicht löslich, löst sich dagegen nur schwierig in heissem und fast garnicht in kaltem, hoch siedendem Benzol. (1 Gr. der neuen Verbindung erfordert von dem soeben erwähnten Benzol zur Auflösung 3700—3800 CC. bei 14° und 550—580 CC. bei 80—85°.) Man reinigt die Substanz, indem man sie am Rückflusskühler längere Zeit mit Benzol auskocht, die erhaltene Lösung heiss abfiltrirt und krystallisiren lässt. Der Körper scheidet sich dabei in glänzenden, feinen, durchsichtigen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 127° zu einem klaren Oel, welches bei 113 bis 114° wieder erstarret.

Bei der Analyse der Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

|                | Theorie. |        | Versuch. |       |       |       |       |
|----------------|----------|--------|----------|-------|-------|-------|-------|
|                |          |        | I.       | II.   | III.  | IV.   | V.    |
| C <sub>8</sub> | 96       | 57.14  | 57.08    | 57.17 | 57.30 | 57.22 | 57.15 |
| H <sub>8</sub> | 8        | 4.77   | 5.20     | 5.12  | 5.18  | 5.19  | 4.99  |
| O <sub>4</sub> | 64       | 38.09  | —        | —     | —     | —     | —     |
|                | 168      | 100.00 |          |       |       |       |       |

Sie wird dadurch als Alphahomoprotocatechusäure charakterisirt.

Die wässrige Lösung derselben wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt, diese Farbe wird dunkler, wenn man einige Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Natriumcarbonat oder Ammoniak hinzusetzt und geht bei allmählichem Zusatz von grösseren Mengen der genannten Reagentien durch Blau in Roth-Violett über. Die beschriebene Reaction stimmt daher mit derjenigen fast genau überein, welche Protocatechusäure unter gleichen Bedingungen giebt. Nur sind im ersteren Falle die Farbentöne in neutraler Lösung unbeständiger und heller, in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung tiefer als im letzteren Falle.

Wenn man eine wässrige Lösung der Alphahomoprotocatechusäure in der Kälte mit Silbernitrat versetzt, so tritt keine Veränderung ein; wenn man die Lösung aber erwärmt oder einen Tropfen Ammoniak hinzufügt, so wird sofort Silber ausgeschieden.

Alkalische Lösungen der Säure scheiden aus Fehling'scher Lösung nach kurzer Zeit Kupferoxydul ab; in diesem Verhalten, wie auch in dem gegen Silberlösung stimmt die Alphahomoprotocatechusäure mit der Protocatechusäure vollständig überein.

Wenn man an Stelle von Chlorwasserstoffsäure bei der Darstellung von Alphahomoprotocatechusäure aus Alphahomovanillinsäure Jodwasserstoffsäure anwendet, so gelingt es zwar leicht, das abgespaltene



Jodmethyl nachzuweisen, allein die gleichzeitig gebildete Alphahomoprotocatechusäure wird in diesem Falle so stark verharzt, dass ihre Reindarstellung die größten Schwierigkeiten bietet.

#### Salze der Alphahomoprotocatechusäure.

Die Alphahomoprotocatechusäure ist eine starke Säure und bildet gut charakterisirte Salze. Die Theorie lässt drei Reihen verschiedener Salze voraussehen, welche entstehen müssen, je nachdem Wasserstoff im Carboxylrest, oder in diesem und einer der beiden, oder endlich in diesem und beiden am Benzolkern haftenden Hydroxylgruppen durch Metalle vertreten wird. Nur die Salze der ersten Art, welche wir im Gegensatz zu den secundären und tertiären (basischen) als primäre (neutrale) Salze bezeichnen wollen, scheinen beständig zu sein und leicht zu krystallisiren.

Die Kalium- und Natriumsalze entstehen, wenn man Lösungen der Säure mit den entsprechenden Mengen Kalium- und Natriumhydrat versetzt und bei möglichst niedriger Temperatur nahezu zur Trockne verdunstet. Man erhält dabei krystallinische Rückstände, welche in Wasser ungemein leicht löslich sind. Die Lösungen der basischen Alkalisalze nehmen bei längerem Stehen oder sofort beim Erwärmen eine tiefrothe Farbe an.

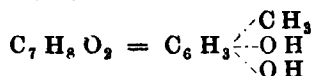
Ein krystallisirtes Ammoniak Salz, welches in Wasser ebenfalls leicht löslich ist, erhält man, wenn man die Säure in wenig concentrirtem Ammoniak auflöst und die Lösung vorsichtig eindampft.

Auch die Barium- und Calciumsalze, die primären wie die secundären und tertiären (die ersteren mit Barium- und Calciumcarbonat, die letzteren beiden mit den entsprechenden Mengen Barium- und Calciumhydrat dargestellt) sind in Wasser leicht löslich.

Wenn man eine concentrirte wässrige Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisirt und Zinksulfat hinzufügt, so scheidet sich ein krystallinisches Zinksalz aus; wenn man mit Kupfersulfat versetzt, so wird ein braunrothes Kupfersalz gefällt, welches sich bei Zusatz von Wasser mit gelbrother Farbe wieder auflöst. Es scheint dabei jedoch eine geringe Zersetzung einzutreten, da fast immer eine Abscheidung kleiner Mengen von Kupferoxydul beobachtet wurde.

Bleiacetat fällt aus wässrigen Lösungen der Säure ein krystallinisches, wahrscheinlich primäres Bleisalz, welches von verdünnter Essigsäure nicht aufgelöst wird. Hat man die Lösung vorher mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein basisches Bleisalz als voluminöser Niederschlag aus.

## Homobrenzcatechin



Die Alphahomoprotocatechusäure musste durch Abspaltung von Kohlensäure in Homobrenzcatechin übergehen. Da diese Abspaltung bei der Protocatechusäure bereits erfolgt, wenn man diese Säure der trockenen Destillation unterwirft, so haben wir den gleichen Weg auch bei der Alphahomoprotocatechusäure einzuschlagen versucht. Dieselbe erwies sich jedoch unter diesen Bedingungen weit beständiger als die Protocatechusäure und sublimirte selbst bei raschem Erhitzen zum grössten Theil unzersetzt. Wir haben daher das primäre Calciumsalz der Alphahomoprotocatechusäure dargestellt und dieses in gleicher Weise wie das alphahomovanillinsaure Calcium trocken destillirt. Wir erhielten dabei ein farbloses, dickflüssiges Destillat, welches sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löste. Aus den genannten Lösungsmitteln, selbst aus dem Benzol, schied sich die Verbindung beim Verdunsten derselben stets als Syrup aus, welcher selbst bei wochenlangem Stehen nicht krystallinisch erstarrte.

Die obige Substanz kann ihrer Bildungsweise nach nur Homobrenzcatechin sein, welches bereits früher von Hugo Müller<sup>1)</sup> aus dem Kreosol dargestellt worden ist. Wir haben eine Analyse des Körpers unterlassen, weil aus den bisher erhaltenen kleinen Mengen die letzten Spuren von Wasser nicht wohl zu entfernen waren. Wir werden jedoch versuchen, eine grössere Menge darzustellen, namentlich um den Siedepunkt der Verbindung genau zu bestimmen.

Wir führen die Eigenschaften des Homobrenzcatechins schon jetzt an, weil wir sicher sein dürfen, eine reine, namentlich von anderen phenolartigen Körpern, wie sie im Buchenholztheerkreosot vorkommen, freie Substanz in der Hand zu haben. Homobrenzcatechin unterscheidet sich von Brenzcatechin im äusseren Aussehen wesentlich durch seine Nichtkrystallisirbarkeit, verhält sich aber gegen Reagentien, wie schon Hugo Müller gefunden hat, fast genau wie das letztere.

Wässrige Lösungen von Homobrenzcatechin sowohl, als auch von Brenzcatechin reduciren Fehling'sche und Silber-Lösung bereits in der Kälte. Durch Eisenchlorid werden beide grün gefärbt; die grüne Farbe der Lösungen erscheint durch einen zarten Niederschlag gelinde getrübt. Dieselbe geht bei allmählichem Zusatz verdünnter Soda- oder Ammoniaklösung durch Blau in Roth-Violett über. Bei diesen Reactionen des Homobrenzcatechins und des Brenzcatechins zeigt sich ein ähnlicher Unterschied wie bei den analogen Reactionen der Alphahomopro-

<sup>1)</sup> Journal für Chemie und Pharmacie 1864, 703. Chem. News X, 269.

catechusäure und der Protocatechusäure. Die Farbentöne erscheinen nämlich bei dem Homobrenzcatechin in neutraler Lösung heller, in alkalischer Lösung dunkler als bei dem Brenzcatechin.

Wir stellen schliesslich die approximativen Löslichkeitsverhältnisse der von uns untersuchten Alphahomovanillinsäure, sowie einiger damit nahe verwandter Verbindungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen in einer Tabelle zusammen.

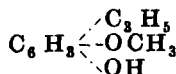
| 1 Gramm                  | löst sich in Cc. Wasser |         |            |             |
|--------------------------|-------------------------|---------|------------|-------------|
|                          | bei 14°                 | bei 60° | bei 75—80° | bei 95—100° |
| Protocatechusäure . . .  | 53—55                   | 10—10.5 | 3.5—3.7    | —           |
| Vanillinsäure . . . . .  | 850—860                 | —       | 62—63      | 39—40       |
| Alphahomovanillinsäure . | 145—150                 | —       | 5.3—5.5    | —           |
| Acetolphomovanillinsäure | 650—700                 | —       | 40         | 11—12       |
| Vanillin . . . . .       | 90—100                  | —       | 20         | —           |

Die obigen Löslichkeitsverhältnisse beziehen sich auf reine Verbindungen; es verdient dies bemerkt zu werden, da die Löslichkeit nicht unbeträchtlich verändert wird, wenn Verunreinigungen noch zugegen oder wenn mehrere der genannten Verbindungen gemeinschaftlich in einer Lösung vorhanden sind. So löst sich z. B. 1 Gr. Vanillinsäure in 850—860 Cc. reinem Wasser bei 14° und 39—40 Cc. bei 95—100°, dagegen schon in 650 resp. 29—30 Cc. einer gesättigten, wässerigen Lösung von Alphahomovanillinsäure bei den gleichen Temperaturen. Noch mehr wird die Löslichkeit der Protocatechusäure bei Anwesenheit von Alphahomoprotocatechusäure verändert.

Die letztere geht erst bei längerem Schmelzen mit Kaliumhydrat in Protocatechusäure über. So kommt es, dass auf diesem Wege direct aus Eugenol dargestellte rohe Protocatechusäure häufig Alphahomoprotocatechusäure enthält und dann nur äusserst schwierig und mit grossen Verlusten umzukrystallisiren ist.

Der Nachweis der Alphahomoprotocatechusäure in den Produkten von derartigen Schmelzoperationen gelingt, wenn man die gebildeten Säuren mit Benzol auskocht, von welchem Protocatechusäure nicht oder doch nur spurenweise gelöst wird.

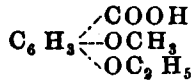
Erlenmeyer <sup>1)</sup> hat aus der Thatsache, dass Eugenol



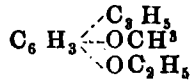
bei der Einwirkung stark oxydirender Agentien glatt auf in Koh-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 372 und 377.

lensäure, Essigsäure und Wasser umgewandelt wird, so wie aus der Bildung von Essigsäure und Aethylmethylprotocatechusäure



bei der Oxydation des Aethyleugenols



gefolgert, dass die Kohlenstoffseitenkette des Eugenols nach der Formel  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  zusammengesetzt sei. Er stützt sich dabei auf die Annahme, dass in einem Körper, welcher bei der Oxydation Essigsäure liefert, eine Methylgruppe präformirt enthalten sein müsse. Es lässt sich dagegen einwenden, dass bei der Oxydation z. B. von Acrylsäure, welche kein Methyl enthält, nichtsdesto weniger Essigsäure gebildet wird. Wir haben dennoch geglaubt, uns der Erlenmeyer'schen Ansicht anschliessen zu müssen, weil Aethyleugenol und wie es scheint auch andere Verbindungen des Eugenols sich leicht polymerisiren, weil Eugenol, sowie Aethyl- und Methyl Eugenol bei einer vorsichtigen Oxydation neben aromatischen Säuren (Vanillinsäure, Aethylmethylprotocatechusäure, Dimethylprotocatechusäure) auch die diesen Säuren entsprechenden Aldehyde liefern und weil die genannten Verbindungen sich in diesem Verhalten eng an die Glieder der Zimmtsäurereihe schliessen, deren Seitenkette analog der Erlenmeyer'schen Formel zusammengesetzt ist.

Das von uns nachgewiesene Entstehen von Alphahomovanillinsäure aus Eugenol ist dagegen mit der Erlenmeyer'schen Ansicht nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen. Es sind daher neue Versuche zu der Entscheidung der Frage erforderlich, ob das Eugenol vom Phenylpropylen  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  oder vom Phenylallyl  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  abzuleiten ist.

Unabhängig von dieser Frage darf man jedoch folgern, dass in dem Eugenol, da dasselbe glatt in Vanillinsäure<sup>1)</sup>, die parahydroxy-lirte, methamethoxy-lirte Benzoesäure übergeführt werden kann, der Kohlenstoffseitenkette gegenüber das Hydroxyl in der Parastellung und das Methoxyl in der Metastellung steht.

Die beschriebene Elimination eines einzelnen Kohlenstoffatoms aus einer mehr als zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette einer aromatischen Verbindung ist, soviel wir wissen, der erste in dieser Richtung beobachtete Fall; wir werden daher versuchen, ob sich unter den von uns bei der Darstellung der Alphahomovanillinsäure eingehaltenen Bedingungen auch ein allmählicher Abbau anderer

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, S. 1278.

höher gegliederter, aromatischer Verbindungen erreichen lässt und zumal prüfen, ob so die Zimmtsäure in Alphetolylsäure und das Anethol in die paramethoxylirte Toluylsäure übergeführt werden kann.

**58. Ferd. Tiemann u. Herm. Herzfeld: Zur Darstellung des Paroxybenzaldehyds (Berichtigung).**

Bei Angabe der Verhältnisse, welche man zweckmässig bei der Darstellung des Paroxybenzaldehyds aus Phenol, Alkali und Chloroform innehält, ist im vorigen Hefte dieser Berichte Seite 63 statt 20 Gr. Phenol fälschlich 10 Gr. Phenol gedruckt worden. — Wir glauben den erwähnten Druckfehler auf diesem Wege verbessern zu müssen.

**59. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Chrysoïdins.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXIII.)

Während der Ausarbeitung des Artikels: Anilinfarben für den Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends, wurde meine Aufmerksamkeit durch Herrn Dr. Martius auf einen neuen orangerothern Farbstoff gelenkt, welcher unter dem Namen „Chrysoïdin“ seit Mitte des vorigen Jahres von der Firma Williams, Thomas und Dower in London auf den Markt gebracht, aber, wie es scheint, auch bereits von einigen continentalen Fabriken dargestellt wird. Da ich in der Literatur keine näheren Angaben über diese Substanz auffinden konnte, so wurden zur Ermittlung ihrer Natur einige Versuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen geführt haben.

Der Farbstoff, den ich von Hrn. Martius erhielt, ist eine schonkrystallisirte Substanz, welche alle Charaktere eines chemischen Individuums an sich trägt. Er besteht aus theilweise ziemlich gut ausgebildeten Krystallen von erheblichen Dimensionen mit stark glänzenden Flächen, so dass sich die Form ohne grosse Schwierigkeit wird bestimmen lassen. Im reflectirten Lichte erscheinen sie schwarzgrau und zeigen einen ins Grünliche spielenden Metallglanz, allein in geringerem Grade als die Mehrzahl der Anilinfarben. Im durchfallenden Lichte erscheinen dünne Krystalle tiefroth gefärbt, dickere Krystalle sind undurchsichtig. Zerrieben bilden sie ein rothes Pulver. Die Krystalle lösen sich ziemlich reichlich in kaltem, noch reichlicher in siedendem Wasser, mit Leichtigkeit in Alkohol. In Aether sind sie unlöslich. Die heiss gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten, zumal wenn etwas Säure zugesetzt wird, zu einer Gallerte, welche aus einer verfilzten Masse haarfeiner Nadeln besteht. Häufig