

gedenken wir weiter zu verfolgen. Es dürfte auch von Interesse sein, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein Gemisch von Phthalsäureanhydrid und Aethylaldehyd zu versuchen. Wir hoffen, der Gesellschaft in Bälde Weiteres darüber mittheilen zu können.

105. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Ueber die Darstellung von Isomeren der Hemipinsäure, Opiansäure und Quercimerinsäure.

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

Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

Wir¹⁾ haben vor einigen Monaten gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Vanillinsäure in alkalischer Lösung Aldehydvanillinsäure neben Vanillin²⁾ gebildet wird. Aus der Paroxybenzoësäure³⁾ entstehen unter gleichen Bedingungen Orthoaldehydparoxybenzoësäure und Paroxybenzaldehyd. Wir haben aus der vollständigen Analogie im Verhalten der beiden Oxysäuren geschlossen, dass in der Vanillinsäure das am Benzolkern haftende Hydroxyl, wie in der Paroxybenzoësäure, der Carboxylgruppe gegenüber die Parastellung einnimmt, und dass in der Aldehydvanillinsäure die Aldehydgruppe zum Hydroxyl, wie in der Orthoaldehydparoxybenzoësäure, in der Orthostellung steht. Wässrige Lösungen der Aldehydvanillinsäure geben mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Reaction und werden, selbst wenn sie stark verdünnt sind, durch Alkalilauge und Ammoniak intensiv gelb gefärbt. Dieses Verhalten, welches für alle Abkömmlinge des Orthoxylbenzaldehyds charakteristisch ist, bestätigt die soeben gemachte Folgerung. Die Vanillinsäure ist ein Methylderivat der Protocatechusäure, der para- und metahydroxylirten Benzoësäure. Wenn in der Vanillinsäure, wie erläutert worden ist, das Hydroxyl in der Parastellung zur Carboxylgruppe steht, so muss dieser gegenüber das vorhandene Methoxyl die Metastellung einnehmen. Da die Aldehydvanillinsäure sich gleichzeitig von der

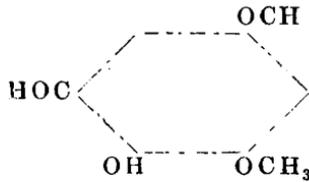
¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1278.

²⁾ Das auf diese Weise dargestellte Vanillin, welches wir zur Zeit der ersten Veröffentlichung nur an seinen äusseren Eigenschaften erkannt hatten, ist inzwischen von uns auch analysirt worden; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C _s	96	63.15 pCt.	63.38 pCt.
H ₈	8	5.26 -	5.70 -
O ₃	48	31.59 -	—
	102	100.00 pCt.	

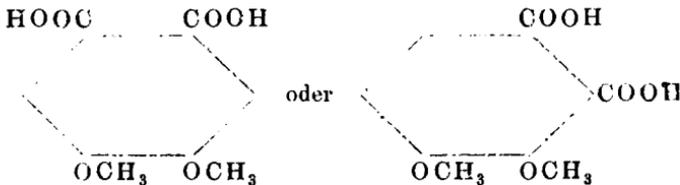
³⁾ Diese Berichte IX, S. 1274.

Vanillinsäure und dem Salicylaldehyd ableitet, so lässt sich ihre Zusammensetzung durch das folgende Schema versinnlichen:



Wenn die Beobachtungen und Folgerungen, welche zur Aufstellung dieses Schemas geführt haben, richtig sind, so muss die Aldehydvanillinsäure der Halbaldehyd einer hydroxylierten und methoxylierten Isophtalsäure sein.

Die HH. Beckett und Alder-Wright¹⁾ haben gezeigt, dass die nach der Formel $C_{10}H_{10}O_6$ zusammengesetzte Hemipinsäure, welche bei der Oxydation des Narcotins entsteht und der aromatischen Reihe angehört, zwei Carboxylgruppen enthält und, wie die Orthophtalsäure, durch Abspaltung von Wasser leicht in ein Anhydrid übergeführt werden kann. Sie folgern daraus, dass die Hemipinsäure ein Derivat der Orthophtalsäure sei. Die bei der soeben erwähnten Darstellung der Hemipinsäure sich gleichzeitig bildende Opiansäure, welche die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, ein Atom Sauerstoff weniger als die Hemipinsäure enthält und bei der Oxydation in diese übergeht, kann nur der Halbaldehyd der Hemipinsäure sein. Da Opiansäure, wenn man Kohlensäure daraus abspaltet, in Methylvanillin, d. i. Dimethylprotocatechualdehyd, übergeführt wird, so schliessen die HH. Beckett und Alder-Wright weiter, dass die Hemipinsäure eine dimethoxylierte Orthophtalsäure sei, deren Zusammensetzung durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt werde:

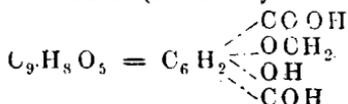


Sowohl die Aldehydvanillinsäure, als auch die Hemipinsäure sind, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, Derivate der Protocatechusäure; gleichwohl dürfen die analog zusammengesetzten Abkömmlinge beider Säuren nur isomer und nicht identisch sein, wenn wirklich die erstere sich von der Isophtalsäure, die zweite aber von der Orthophtalsäure ableitet. Diese Voraussetzung ist durch die im Folgenden beschriebenen Versuche bestätigt worden.

¹⁾ Journal Chem. Soc. 1876, March. 281.

Wir haben, um die nahen Beziehungen, welche zwischen den soeben erwähnten, analog zusammengesetzten Verbindungen bestehen, auch äusserlich hervortreten zu lassen, uns bei der Bezeichnung der aus der Aldehydovanillinsäure dargestellten Körper derselben Nomenclatur bedient, welche die HH. Beckett und Alder-Wright auf die Oxydationsproducte des Narcotins angewendet haben. Wir heben nur noch hervor, dass die genannten Forscher diejenigen Verbindungen, welche aus der Hemipinsäure resp. Opiansäure durch Austausch der in den beiden Methoxylgruppen dieser Säuren vorhandenen Methylreste gegen Wasserstoff entstehen, normale oder Norhemipinsäure resp. Noropiansäure nennen und die Verbindungen, welche sich bilden, wenn ein gleicher Austausch nur in einer der beiden Methoxylgruppen erfolgt, Is Methylnorhemipinsäure, resp. Methylnoropiansäure bezeichnen.

Aldehydovanillinsäure (Isomethylnoropiansäure).



Die Aldehydovanillinsäure, von welcher wir bei unseren Versuchen ausgegangen sind, haben wir in der früher beschriebenen Weise aus Vanillinsäure dargestellt. Um über die Zusammensetzung und die Reinheit der von uns weiter verarbeiteten Verbindung absolute Sicherheit zu erlangen, haben wir dieselbe auch neuerdings wiederholt analysirt und dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₇	108	55.10	54.97	54.72
H ₈	8	4.07	4.63	4.35
O ₅	80	40.82	—	—
	196	100.00.		

Die oben aufgestellte Formel wird durch diese Resultate von Neuem bestätigt.

Die Eigenschaften der Aldehydovanillinsäure sind bereits (diese Berichte IX, 1281) beschrieben.

Salze der Aldehydovanillinsäure.

In der Aldehydovanillinsäure ist sowohl der Wasserstoff der Carboxylgruppe als auch des am Benzolkern haftenden Hydroxyls durch Metalle vertretbar; sie bildet daher zwei Reihen von Salzen (neutrale und basische).

Die Kalium- Natrium- und Ammoniaksalze sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen besitzen eine charakteristische gelbe Farbe.

Aus einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Aldehydovanillinsäure werden durch Bariumchlorid und Calciumchlorid

schwer lösliche, voraussichtlich basische Barium- und Calciumsalze gefällt.

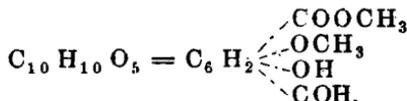
Wenn man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfersulfat versetzt, so fällt ein grünes Kupfersalz aus, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löst. Auch Fehling'sche Lösung wird durch Aldehydovanillinsäure grün gefärbt; es scheidet sich jedoch selbst beim Kochen der Lösung kein Kupferoxydul ab.

Durch Bleiacetat wird schon aus wässerigen Lösungen der Säure ein krystallinisches Bleisalz gefällt; der Niederschlag vermehrt sich, wenn man Ammoniak hinzufügt.

Eine wässrige Lösung der Aldehydovanillinsäure wirkt auf Silberlösung auch beim Erhitzen nicht reducirend ein. Aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung wird durch Silbernitrat ein gelblich weisses Silbersalz gefällt, welches sich durch Silberabscheidung schwärzt, wenn man es in heissem Wasser zu lösen versucht.

Es ist uns nicht gelungen, die Aldehydovanillinsäure durch directe Oxydation in eine Dicarbonsäure überzuführen.

Aldehydovanillinsaurer Methylaether
(Isomethylnoropiensaurer Methylaether)



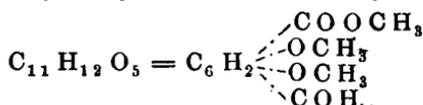
Wenn man 1 Mol. Aldehydovanillinsäure zusammen mit 2 Mol. Kaliumhydrat in absolutem Methylalkohol löst, die Lösung mit überschüssigem Jodmethyl 4—5 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt, aus der vom ausgeschiedenen Kaliumjodid abgegossenen Flüssigkeit den grössten Theil des Methylalkohols und das unzersetzte Jodmethyl durch Verdampfen verjagt, darauf Wasser hinzufügt und mit Aether ausschüttelt, so lösen sich die aus der Aldehydovanillinsäure unter diesen Bedingungen gebildeten aetherartigen Verbindungen in dem letzteren auf. Wir haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Aldehydovanillinsäure zwei Reihen von Salzen zu bilden vermag; in gleicher Weise können daraus verschiedene Aether entstehen, je nachdem der Wasserstoff in der Carboxyl- und in der Hydroxylgruppe oder nur in einer dieser Gruppen durch Methyl ersetzt wird.

Die obige aetherische Lösung wird mit stark verdünnter Alkalilauge geschüttelt, bis diese sich nicht mehr gelb färbt. Man hebt die Aetherschicht ab und säuert die wässrige alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an.

Es werden dadurch zu Flocken zusammengeballte, gelbe Nadeln gefällt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 134—135°

schmelzen. Die reine Verbindung wird auch von einer Lösung von Natriumcarbonat aufgenommen, zersetzt dieses Salz aber nicht mehr, wie die Aldehydvanillinsäure, unter Kohlensäureentwicklung. Der Körper zeigt also das Verhalten eines Phenoles und nicht mehr das einer Säure. Er ist darnach der Methyläther der Aldehydvanillinsäure und durch Aetherificirung nur der Carboxylgruppe dieser Säure entstanden. Durch Kochen mit Alkalilauge ist die Verbindung, wie alle Säureäther, leicht zu zerlegen; die auf diese Weise daraus zurückgewonnene Aldehydvanillinsäure schmolz genau bei 221—222°. Da über die Zusammensetzung des obigen Aethers Zweifel nicht obwalten können, haben wir von einer Analyse desselben Abstand genommen.

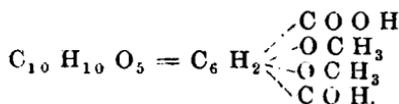
Isopiensaurer Methyläther
(Methylaldehydvanillinsaurer Methyläther)



Die im Vorstehenden erwähnte, mit verdünnter Alkalilauge behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich ist und sich bei dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel als weisse, voluminöse, aus einem Haufwerk feiner, verfilzter Nadeln bestehende Masse abscheidet. Die Verbindung schmilzt trocken bei 98—99°, unter Wasser jedoch schon früher und besitzt einen charakteristischen, aromatischen Geruch. Von verdünnter Alkalilauge wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Sie kann nach ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nur der Methyläther der methylirten Aldehydvanillinsäure d. i. der Isopiensäure sein. Diese Voraussetzung wird durch die damit angestellte Elementaranalyse bestätigt; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie.	Versuch.
		I.	II.
C ₁₁	132	58.93 pCt.	59.06 pCt.
H ₁₂	12	5.35 -	5.73 -
O ₅	80	35.72 -	—
	224	100.00.	

Isopiensäure
(Methylaldehydvanillinsäure)



Der isopiensaure Methyläther wird durch heisse Alkalilauge leicht zu Isopiensäure und Methylalkohol verseift. Die aus dem reinen

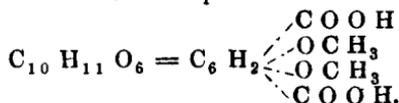
Aether dargestellte Isoopiensäure krystallisirt aus siedendem Wasser beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 210—211° (uncorr.) schmelzen.

Die Isoopiensäure geht mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine schwer lösliche Doppelverbindung ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie, wie die Aldehydvanillinsäure, mit intensiv gelber Farbe gelöst, von Alkalilauge wird sie dagegen ohne Farbenveränderung aufgenommen, auch mit Eisenchlorid giebt sie keine Reaction.

Salze der Isoopiensäure.

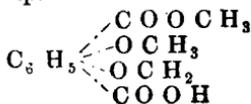
Die Alkali- und Ammoniaksalze der Säure sind in Wasser leicht löslich. Barium- und Calciumchlorid bringen selbst in einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes keine Niederschläge hervor. Kupfersulfat fällt aus dieser Lösung ein bläulich weisses Kupfersalz, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst; auf Zusatz von Bleiacetat scheidet sich ein schwer lösliches krystallinisches Bleisalz ab. Wenn man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat versetzt, so wird ein weisses Silbersalz gefällt, welches sich aus heissem Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren lässt.

Isohemipinsäure



Die Isoopiensäure geht bei der Oxydation in eine Dicarbonsäure, die Isohemipinsäure, über. Noch leichter lässt sich die letztere indirect, durch Oxydation des isopiensauren Methyläthers, darstellen. Man vertheilt zu diesem Zwecke die soeben erwähnte Verbindung in Wasser, erwärmt auf ca. 70° und lässt darauf etwas mehr als die berechnete Menge einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat (1 Th. $Ka Mn O_4$ auf 50 Th. $H_2 O$) unter fortwährendem Schütteln hinzufliessen. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyhydrat ahfiltrirte, farblose Flüssigkeit welche, wenn man Kaliumpermanganat im richtigen Verhältniss angewandt hat, neutral reagirt, wird durch Verdampfen auf ein geringes Volum gebracht.

Wenn man nach dem Erkalten mit Schwefelsäure ansäuert, so scheidet sich eine Verbindung in farblosen, bei etwa 167° (uncorr.) schmelzenden Nadeln aus, welche ihrer Bildungsweise nach der Monomethyläther der Isohemipinsäure:



sein muss, von uns jedoch nicht weiter untersucht ist. Wir haben dieselbe durch Verseifen mit Alkalilauge alsbald in die Isohemipinsäure übergeführt. Um diese zu isoliren und rein zu erhalten, übersättigten wir die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelten mit Aether aus und krystallisirten die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, weisse Masse wiederholt aus siedendem Wasser um. Die so dargestellte Isohemipinsäure bildet weisse Nadeln, welche bei 245—246° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, unschwer in heissem Wasser und in kaltem Wasser kaum löslich sind. Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C ₁₀	120	53.10	53.15
H ₁₀	10	4.42	4.93
O ₆	96	42.48	—
	226	100.00.	

Die Isohemipinsäure lässt sich bis zu der Temperatur ihres Schmelzpunktes und noch etwas höher erhitzen, ohne ein Anhydrid zu bilden oder irgend eine andere Zersetzung zu erleiden. Sie ist, wenn man vorsichtig operirt, sogar unzersetzt sublimirbar.

Salze der Isohemipinsäure.

Die Isohemipinsäure ist eine zweibasische Säure. Die Kalium-, Natrium-, Ammoniak-, Barium- und Calciumsalze sind gut krystallisirende und leicht lösliche Verbindungen.

Aus einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Isohemipinsäure fällt Kupfersulfat ein blauweisses Kupfersalz, Bleiacetat; ein krystallinisches Bleisalz und Silbernitrat ein weisses Silbersalz, welches sich aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt.

Die aus Narcotin gewonnene Hemipinsäure schmilzt bei 181—182°, die sich davon ableitende Opiansäure bei 140°. Der Schmelzpunkt der Isohemipinsäure dagegen liegt bei 245—246°, der der Isoopiansäure bei 210—211°. Die Hemipinsäure enthält Krystallwasser und bildet ein Anhydrid; beide Eigenschaften zeigt die Isohemipinsäure nicht.

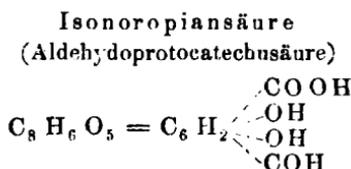
Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die sich von der gleichen Bruttoformel ableitenden, analog zusammengesetzten und durch ihre gemeinsamen Beziehungen zu der Dimethylprotocatechusäure nahe verwandten Verbindungen, welche aus dem Narcotin und der Aldehydovanillinsäure dargestellt werden können, nur isomer und nicht identisch sind.

Wir haben bereits in der früheren Mittheilung darauf hingewiesen, dass Derivate der Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die von Beckett und Alder-Wright aufgestellten Formeln ausgedrückt wird, d. h. also Abkömmlinge der Orthophthalsäure, sich voraussichtlich

durch die Chloroformreaction aus der bei 250° schmelzenden Monomethylprotocatechusäure, d. i. der paramethoxylierten Oxybenzoësäure erhalten lassen.

Die Beobachtungen, welche Hr. K. Reimer und der eine von uns bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf in überschüssiger Alkalilauge gelöste Oxybenzoësäure inzwischen gemacht haben, bestärken uns in dieser Ansicht.

Leider haben sich der Darstellung grösserer Mengen der obigen Monomethylprotocatechusäure, welche wir als Isovanillinsäure bezeichnen wollen und deren Eigenschaften Hr. Matsumoto in Gemeinschaft mit dem einen von uns in letzterer Zeit etwas eingehender untersucht hat, die grössten Schwierigkeiten entgegengestellt. Wir sind daher bis jetzt nicht im Stande gewesen, die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Ansicht experimentell zu prüfen und müssen diese Prüfung weiteren Versuchen vorbehalten.



Wenn man in der Methoxylgruppe der Aldehydvanillinsäure den Methylrest gegen Wasserstoff vertauscht, so muss eine nach der Formel $\text{C}_8 \text{H}_6 \text{O}_5$ zusammengesetzte Aldehydprotocatechusäure entstehen.

Eine Verbindung, welcher die gleiche Bruttoformel zukommt und welche bei weiterem Abbau in Protocatechusäure übergeht, ist seit einiger Zeit bekannt; es ist dies die von Hlasiwetz¹⁾ aus der Quercetinsäure dargestellte Quercimerinsäure. Hlasiwetz beschreibt dieselbe als eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, deren alkalische Lösung eine purpurrothe Farbe besitzt, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Reaction giebt und sowohl auf Silbernitrat als auch Cuprisalzlösungen reducierend einwirkt.

Wir haben in der Hoffnung, auf die Hlasiwetz'sche Quercimerinsäure zu stossen, die erwähnte Methylabspaltung bei der Aldehydvanillinsäure ausgeführt. Je 1 Grm. dieser Verbindung wurde zu dem Ende mit 20 CC Salzsäure von 1.10 Vol. Gew. und 30 CC Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 3—4 Stunden bei 170—180° digerirt. Lässt man die Temperatur niedriger sein (zwischen 160—170°), so bleibt ein grosser Theil der Aldehydvanillinsäure unangegriffen,

¹⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie vom 9. Juli 1864. Chem. Centralblatt 1864, 865. Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 298.

steigert man sie bis auf 190° und darüber, so werden fast nur schwarze, harzige Zersetzungsproducte gebildet. Auch bei der von uns erhaltenen Temperatur geht die Umwandlung nicht ganz glatt von Statten. Am Boden der digerirten Röhren befindet sich stets eine kleine Menge einer schwarzen, pulverigen Masse, welche neben Spuren unzersetzter Aldehydovanillinsäure nur kohlige Zersetzungsproducte enthält. Man filtrirt davon ab und schüttelt das saure, röthlich gefärbte Filtrat mit Aether aus. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird in viel siedendem Benzol gelöst, welches etwa gebildete Protocatechusäure zurücklässt, die unzersetzt gebliebene Aldehydovanillinsäure aber ebenfalls aufnimmt. Beim Erkalten der siedenden Benzollösung scheidet sich eine weisse, flockige Substanz ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten wird. Dieselben schmelzen etwas über 240° unter Zersetzung und lösen sich unschwer schon in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung wird durch Alkalien, wie die aller Derivate der salicyligen Säure, sofort gelb gefärbt; die gelbe Farbe wird bei längerem Stehen und sofort beim Erwärmen röthlich gelb, geht aber nie in ein Purpurroth über, welches nach Hlasiwetz für die Quercimerinsäure charakteristisch ist. Eisenchlorid bringt in einer wässerigen Lösung der Substanz eine dunkelgrüne Reaction hervor; die dunkelgrüne Farbe schlägt beim allmählichen Hinzufügen selbst von stark verdünnter Natriumcarbonat- oder Ammoniak-Lösung plötzlich in Rothviolett um; es treten in diesem Falle also nicht die bekannten Farbenübergänge durch Blau und Blauviolett ein, welche Protocatechusäure, Alphahomoprotocatechusäure, Brenzcatechin u. s. f. zeigen.

Die Substanz scheidet aus Fehling'scher Lösung, deren blaue Farbe sie zunächst in eine grüne umwandelt, beim Kochen Kupferoxydul ab. Wenn man eine wässerige Lösung des Körpers mit Spuren von Ammoniak und darnach mit Silbernitrat versetzt, so wird sogleich Silber reducirt; lässt man aber das Ammoniak fort, so kann man die Lösung bis zum Sieden erhitzen, ohne dass eine sichtbare Veränderung eintritt.

Natriumcarbonat wird durch die neue Verbindung unter Aufbrausen zersetzt; sie ist daher eine starke Säure. Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C ₈	96	52.75	53.45 pCt.
H ₆	6	3.30	3.88 -
O ₅	80	43.95	—
	<u>182</u>	<u>100.00</u>	

Die Aldehydovanillinsäure enthält 55.10 pCt. Kohlenstoff und

4.10 pCt. Wasserstoff. Der etwas zu hoch gefundene Gehalt der neuen Verbindung an Kohlen- und Wasserstoff rührt von Spuren von Aldehydovanillinsäure her, deren vollständige Abtrennung uns nicht gelungen ist. Aus den gefundenen Zahlen, der Darstellungsweise und dem beschriebenen Verhalten geht gleichwohl hervor, dass die Substanz in der That die sich von der Aldehydovanillinsäure ableitende Aldehydoprotocatechusäure ist und daher in Uebereinstimmung mit der auf die übrigen Derivate der ersteren Säure von uns angewandten Nomenclatur als Isonoropiansäure bezeichnet werden kann.

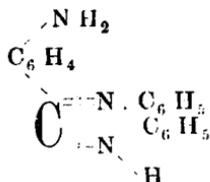
Die Eigenschaften dieser Säure sind denen im Allgemeinen ähnlich, welche Hlasiwetz von der Quercimerinsäure angiebt. Das Verhalten beider Verbindungen gegen Alkalilauge und Eisenchlorid jedoch ist durchaus verschieden; dieselben sind danach nur isomer und nicht identisch.

Correspondenzen.

103. R. Gnehm, aus Zürich, am 21. Februar.

Sitzungen der chemischen Gesellschaft am 22. Januar und 19. Februar.

Hr. Weith theilt mit, dass die von Hrn. Hofmann entdeckte und Carbotriphenyltriamin genannte Base durch Salzsäure, sowie durch Kaliumhydrat, in Anilin und Kohlensäure gespalten wird. Es müssen also auch in dieser Base, wie im isomeren α -Triphenylguanidin, die drei Phenylreste auf drei Stickstoffatome vertheilt sein. Diese Thatsachen können mit zur Begründung der von Hr. Weith vor einiger Zeit vorgeschlagenen Formel des α -Triphenylguanidins benutzt werden, falls nicht etwa dem Carbotriphenyltriamin die Formel



zukommt, welche die Basis als Derivat einer Amidobenzoësäure erscheinen lässt.

Die HH. V. Merz und W. Weith berichten über einige im Universitätslaboratorium ausgeführte Arbeiten: Hr. Wahl findet, dass der Bildung von Perbrombenzol aus Hexan, diejenige des wohlkrystalli-