

162. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Glieder der Protocatechursäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXV; eingegangen am 26. März.)

Als Glieder der Protocatechursäure habe ich bei meinen bisherigen Untersuchungen alle die Verbindungen bezeichnet, welche den Rest der Protocatechursäure  $C_6H_3$   enthalten. Dieselben werden, soweit sie zur Zeit studirt sind, zweckmässig eingetheilt:

1) in Glieder der Protocatechursäurereihe im engeren Sinne, in deren Kohlenstoffseitenkette nur ein Kohlenstoffatom  $---C\equiv$  vorhanden ist,

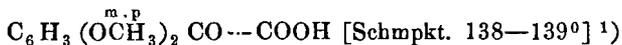
2) in Glieder der Alphahomoprotocatechursäurereihe, in deren Kohlenstoffseitenkette der Kohlenwasserstoffrest  $---CH_2---C\equiv$  angenommen werden muss,

3) in Glieder der Hydrokaffeesäurereihe, deren Kohlenstoffseitenkette den Kohlenwasserstoffrest  $---CH_2---CH_2---C\equiv$  enthält, und

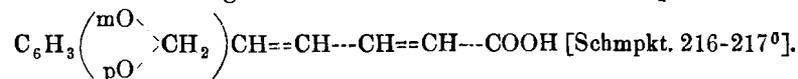
4) in Glieder der Kaffeesäurereihe, in deren Kohlenstoffseitenkette der ungesättigte Kohlenwasserstoffrest  $---CH=CH---C\equiv$  sich findet.

Wenn man nach diesem Princip die bis jetzt bekannten Säuren der Protocatechursäure ordnet, so gelangt man zu der umstehenden Zusammenstellung.

Zwei zu den Gliedern der Protocatechursäure im weiteren Sinne ebenfalls zählende Säuren, welche keiner der obigen vier Classen von Verbindungen angehören, sind die Veratroylcarbonsäure



und die von Fittig und Remsen zuletzt untersuchte Piperinsäure



In der zweiten und dritten Columne sind die nächsten Homologen der Verbindungen der ersten Reihe aufgeführt; die Säuren der vierten Reihe stehen zu denen der dritten Reihe in demselben Verhältniss, wie die Acrylsäure zur Propionsäure oder wie die Zimmtsäure zur Phenylpropionsäure.

Wie aus der umstehenden Zusammenstellung erhellt, zeigt sich ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn man in den homologen Reihen aufsteigt; man bemerkt dagegen ein allgemeines Steigen der Schmelzpunkte, wenn man von den Gliedern der Hydrokaffeesäurereihe zu denen der Kaffeesäurereihe übergeht. Weiter ist ersichtlich, dass von den monomethylirten Säuren der obigen Gruppe, diejenigen, deren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 142.

Protocatechusäurereihe im engeren Sinne	Alphahomoprotocatechusäurereihe
Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ Schmpkt. 199°	Alphahomoprotocatechusäure $C_6H_3(OH)_2CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 127°
Vanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OH)COOH$ Schmpkt. 207°	Alphahomovanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OH)CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 142 – 143°
Acetvanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)COOH$ Schmpkt. 142°	Acetalphahomovanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 140°
Isovanillinsäure $C_6H_3(OH)(OCH_3)COOH$ Schmpkt. 250°	Alphahomoisovanillinsäure unbekannt
Acetisovanillinsäure $C_6H_3(OC_2H_3O)(OCH_3)COOH$ Schmpkt. 206 – 207°	Acetalphahomoisovanillinsäure unbekannt
Veratrinsäure $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$ Schmpkt. 174 – 175°	Alphahomoveratrinsäure $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 98 – 99°
Diacetprotocatechusäure unbekannt	Diacetalphahomoprotocatechusäure $C_6H_3(OC_2H_3O)_2CH_2\cdots COOH$ Schmpkt. 89 – 90°
Piperonylsäure <sup>1)</sup> $C_6H_3\left(\begin{matrix} PO \\ \vdots \\ PO \end{matrix}\right)CH_2COOH$ Schmpkt. 228° (von Fittig)	—

<sup>1)</sup> Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 155. Zeitschr. Chem.

d e r

Hydrokaffeesäurereihe	Kaffeesäurereihe
<p style="text-align: center;"><b>Hydrokaffeesäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m.p.}{\text{OH}})_2\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmpkt. nicht bestimmt</p>	<p style="text-align: center;"><b>Kaffeesäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m.p.}{\text{OH}})_2\text{CH}::\text{CH}\cdots\text{COOH}$ <p>zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne einen charakteristischen Schmelzpunkt zu zeigen.</p>
<p style="text-align: center;"><b>Hydroferulasäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m}{\text{OCH}_3})(\overset{p}{\text{OH}})\cdots\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmpkt. 89—90°</p>	<p style="text-align: center;"><b>Ferulasäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m}{\text{OCH}_3})(\overset{p}{\text{OH}})\text{CH}::\text{CH}\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmpkt. 168—169°</p>
<p style="text-align: center;"><b>Acethydroferulasäure</b></p> <p style="text-align: center;">unbekannt</p>	<p style="text-align: center;"><b>Acetferulasäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m}{\text{OCH}_3})(\overset{p}{\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}})\text{CH}::\text{CH}\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmpkt. 196—197°</p>
<p style="text-align: center;"><b>Hydroisoferulasäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m}{\text{OH}})(\overset{p}{\text{OCH}_3})\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmelzpkt. 146°</p>	<p style="text-align: center;"><b>Isoferulasäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m}{\text{OH}})(\overset{p}{\text{OCH}_3})\text{CH}::\text{CH}\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmpkt. 211—212°</p>
<p style="text-align: center;"><b>Acethydroisoferulasäure</b></p> <p style="text-align: center;">unbekannt</p>	<p style="text-align: center;"><b>Acetisoferulasäure</b></p> <p style="text-align: center;">unbekannt</p>
<p style="text-align: center;"><b>Hydrodimethylkaffeesäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m.p.}{\text{OCH}_3})_2\text{CH}_2\cdots\text{CH}_2\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmpkt. 96—97°</p>	<p style="text-align: center;"><b>Dimethylkaffeesäure</b></p> $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{m.p.}{\text{OCH}_3})_2\text{CH}::\text{CH}\cdots\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">Schmpkt. 180—181°</p>
<p style="text-align: center;"><b>Diacethydrokaffeesäure</b></p> <p style="text-align: center;">unbekannt</p>	<p style="text-align: center;"><b>Diacetkaffeesäure</b></p> <p style="text-align: center;">Schmpkt. 190—191°</p>

Protocatechylreihe:			
Homobrenzcatechin <sup>1)</sup>	Protocatechylalkohol	Protocatechualdehyd <sup>2)</sup>	Protocatechensäure
$C_6H_3(OH)_2CH_3$ <sup>m.p</sup>	unbekannt	$C_6H_3(OH)_2COH$ Schmpkt. 150°	$C_6H_3(OH)_2COOH$ Schmpkt. 199°
Vanillylreihe:			
Kreosol	Vanillylalkohol <sup>3)</sup>	Vanillin	Vanillinsäure
$C_6H_3(OCH_3)(OH)CH_3$ Schpkt. 220°	$C_6H_3(OCH_3)(OH)CH_2(OH)$ Schmpkt. 103—105°	$C_6H_3(OCH_3)(OH)COH$ Schmpkt. 81°	$C_6H_3(OCH_3)(OH)COOH$ Schmpkt. 207°
Veratrylreihe:			
Methylkreosol <sup>4)</sup>	Veratrylalkohol	Veratrylaldehyd <sup>5)</sup> [Methylvanillin]	Veratrylsäure
$C_6H_3(OCH_3)_2CH_3$ Schpkt. 214—218°	unbekannt	$C_6H_3(OCH_3)_2COH$ Schmpkt. 42—43°	$C_6H_3(OCH_3)_2COOH$ Schmpkt. 174—175°
Piperonylreihe:			
Methylenhomobrenzcatechin	Piperonylalkohol <sup>6)</sup>	Piperonal <sup>7)</sup>	Piperonylsäure
unbekannt	$C_6H_3\left(\begin{array}{c} mO \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ pO \end{array}\right)CH_2OH$ Schmpkt. 51°	$C_6H_3\left(\begin{array}{c} mO \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ pO \end{array}\right)COH$ Schmpkt. 37°	$C_6H_3\left(\begin{array}{c} mO \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ pO \end{array}\right)COOH$ Schmpkt. 228°
Coniferylreihe:			
Eugenol	Coniferylalkohol	Ferulaaldehyd	Ferulinsäure
$C_6H_3(OCH_3)(OH)C_3H_5$ Schpkt. 245°	$C_6H_3(OCH_3)(OH)C_3H_4(OH)$ Schmpkt. 74—75°	unbekannt	$C_6H_3(OCH_3)(OH)C_3H_4COOH$ Schmpkt. 168—169°

Methoxyl der Kohlenstoffseitenkette gegenüber die Parastellung einnimmt, durchgehend höher schmelzen, als diejenigen, deren Methoxyl die Metabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette zeigt. Keineswegs lässt sich aber aus den bisher erhaltenen Resultaten folgern, dass dem gleichen Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen miteinander nahe verwandten Verbindungen oder dem gleichen Unterschiede in der molecularen Anordnung der denselben gemeinsamen Atomgruppen immer der nämliche Unterschied in den Schmelzpunkten entspreche.

Von einer jeden der oben angeführten Säuren leitet sich ein Aldehyd, ein Alkohol und eine durch Umwandlung des Carboxyls der Säure in Methyl entstehende Verbindung ab, welche letztere zu der betreffenden Säure in demselben Verhältniss steht, wie z. B. der Kohlenwasserstoff Aethan zu der Essigsäure. Es ergibt sich so eine grössere Anzahl neuer Verbindungsreihen, von denen eine jede vier Glieder zählt. Von diesen Reihen sind die vorstehenden mehr oder weniger vollständig untersucht:

#### Constitution des Eugenols.

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich die Gründe dargelegt, welche dafür sprechen, dass die Kohlenstoffseitenkette des Eugenols nach der Formel  $\text{---CH}=\text{CH---CH}_3$  und die des Coniferylalkohols nach der Formel  $\text{---CH}=\text{CH---CH}_2\text{OH}$  zusammengesetzt ist. Nur wenn diese Voraussetzungen zutreffen, darf man in dem oben erläuterten Sinne Eugenol, Coniferylalkohol und Ferulasäure als Glieder ein und derselben Reihe, für welche ich den Namen „Coniferylreihe“ vorgeschlagen habe, ansprechen.

Die obige Constitution der  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Gruppe des Eugenols ist zuerst

<sup>1)</sup> Zuletzt untersucht: Diese Berichte X, 210.

<sup>2)</sup> Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 149. Haarmann und Tiemann u. s. f., diese Berichte VII, 620. IX, 1269.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1126. IX, 415.

<sup>4)</sup> Ebendasselbst VIII, 1137.

<sup>5)</sup> Der Schmelzpunkt des Methylvanillins ist von mir früher (diese Berichte VIII, 1135) bei  $15\text{---}20^\circ$  angegeben worden, während Beckett und Alder Wright (Chem. Soc. J. 1876, I, 146) den Schmelzpunkt des aus der Opiansäure dargestellten Methylvanillins bei  $41^\circ$  beobachtet haben. Einer genauen Schmelzpunktsbestimmung stellten sich bei meiner ersten Untersuchung, welche während des Hochsommers ausgeführt wurde, Schwierigkeiten entgegen. Neuere mit einem, in der Winterkälte scharf abgepressten Präparate angestellte Versuche haben gezeigt, dass das aus Vanillin gewonnene Methylvanillin nahezu übereinstimmend mit den Angaben Beckett und Alder Wright's bei  $42\text{---}43^\circ$  schmilzt.

<sup>6)</sup> Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 138.

<sup>7)</sup> Fittich und Mielch, Ann. Chem. Pharm. CLII, 37. Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 155.

<sup>8)</sup> Diese Berichte IX, 409.

von Erlenmeyer und Wassermann<sup>1)</sup> aus der Bildung von Essigsäure bei der Oxydation des Eugenols und des Aethyleugenols unter der Voraussetzung gefolgert worden, dass Essigsäure unter den angegebenen Bedingungen nur aus solchen organischen Verbindungen entstehen könne, in denen die Gruppe  $\text{CH}_3\text{---C}$  vorgebildet enthalten sei. Später hat Erlenmeyer<sup>2)</sup> selbst gezeigt, dass Essigsäure auch unter den Oxydationsproducten von Salicylsäure und Methoxybenzoesäure auftritt. Diese Säuren enthalten die Gruppe  $\text{CH}_3\text{---C}$  nicht.

Es folgt mithin aus diesen Versuchen, dass die obige Voraussetzung keine allgemein zutreffende ist. Auch aus der Bildung von Essigsäure aus Eugenol kann daher nicht mehr mit Sicherheit gefolgert werden, dass die Kohlenstoffseitenkette desselben nach der Formel  $\text{---CH}=\text{CH---CH}_3$  zusammengesetzt ist.

Da die von Nagai und mir nachgewiesene Bildung von Acetalphahomovanillinsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_2\text{---COOH}$ <sup>3)</sup> aus Aceteugenol mit der soeben angeführten Zusammensetzung der Kohlenstoffseitenkette dieser Verbindung nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen ist, so glaubt Erlenmeyer die obige Formel verwerfen zu müssen und spricht die  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Gruppe des Eugenols nunmehr als eine Allylgruppe  $\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH}_2$  an. Das in vieler Beziehung gleiche Verhalten des Eugenols, des Coniferylalkohols und der Ferulasäure, die Bildung von Vanillin bei einer geeigneten Oxydation aller dieser Verbindungen, welche anscheinend in gleicher Weise, wie die Bildung von Benzaldehyd und Anisaldehyd bei der Oxydation von Zimmtsäure resp. Anethol erfolgt und auf eine gleichartige Anordnung der Kohlenstoffatome in den Seitenketten dieser Verbindung hindeutet, der Umstand also, dass die neue Formel des Eugenols allen diesen Beziehungen nicht Rechnung trägt, sowie endlich die von Matsmato und mir<sup>4)</sup> vor einigen Monaten nachgewiesene Bildung von Veratroylcarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CO---COOH}$  aus Methyleugenol, welche bei Annahme einer Allylgruppe  $\text{CH}_2\text{---CH}=\text{CH}_2$  in dieser Verbindung nur schwierig zu deuten ist, haben mich bis jetzt verhindert, den gleichen Schluss zu ziehen.

Ich glaube die bisher angenommene Formel des Eugenols um so weniger verwerfen zu sollen, als aus derselben auch die Bildung von Alphahomovanillinsäure leicht zu erklären ist, wenn man annimmt, dass das Wasser sich an den bei der Aboxydation von Aceteugenol u. s. f. eintretenden Reactionen beteiligt. Durch diese Annahme, welche ebenfalls von Erlenmeyer<sup>5)</sup> bereits angedeutet, aber damals

1) Ann. Chem. Pharm. CLXXIX, 366.

2) Diese Berichte IX, 273.

3) Ebendasselbst X, 201.

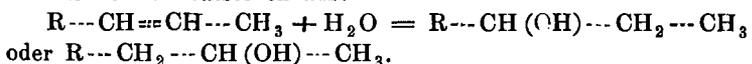
4) Ebendasselbst XI, 141.

5) Ebendasselbst X, 630.

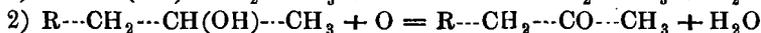
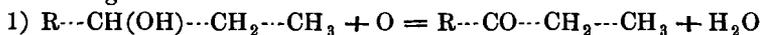
für unwahrscheinlich erklärt worden ist, wird, wie es scheint, auch auf die leichte Bildung aromatischer Aldehyde aus Substanzen, welche sich von dem Phenylpropylen  $C_6H_5---CH=CH---CH_3$  ableiten, ein Streiflicht geworfen.

Es erhellt dies aus dem folgenden Schema, bei welchem ich, behufs Abkürzung der Formeln, den mit der  $C_3H_5$ -Gruppe im Acet-eugenol, Methyleugenol u. s. f. verbundenen aromatischen Rest mit R bezeichnet habe, zumal es sich in dem vorliegenden Falle ausschliesslich um Umwandlungen der Kohlenstoffseitenkette dieser Verbindungen handelt.

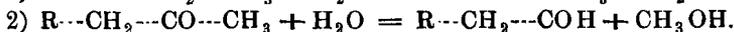
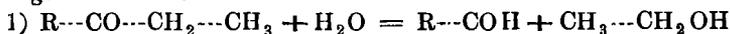
Es können entstehen aus:



Die letzteren beiden Verbindungen werden bei der Oxydation zunächst übergehen in:



Die in der zweiten Phase der Reaction entstehenden Substanzen würden Ketone sein, welche einerseits der aromatischen, andererseits der fetten Reihe angehören. So zusammengesetzte Verbindungen werden, wie neuerdings besonders Hunaeus und Zincke <sup>1)</sup> gezeigt haben, bei Einwirkung starker chemischer Agentien unter Wasseraufnahme leicht zu aromatischen Aldehyden zersetzt. Die Bildung der letzteren würde in den vorliegenden Fällen durch folgende Gleichungen zu veranschaulichen sein:



Wenn oxydirende Agentien zugegen sind, werden an Stelle des Aethyl- und Methylalkohols deren Oxydationsproducte Essigsäure, Ameisensäure und Koblensäure auftreten. Findet bei der Spaltung der ketonartigen Verbindung gleichzeitig eine Oxydation statt, so wird man nicht die Aldehyde  $R---COH$  und  $R---CH_2---COH$ , sondern die denselben entsprechenden Säuren  $R---COOH$  und  $R---CH_2---COOH$  erhalten. Nimmt man endlich an, dass die sogenannte doppelte Bindung der Verbindung  $R---CH=CH---CH_3$  bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels dadurch gelöst wird, dass gleichzeitig Sauerstoff und die Bestandtheile des Wassers, d. h. zwei Hydroxylgruppen sich damit vereinigen, so wird ein nach der Formel  $R---CHOH---CH(OH)---CH_3$  zusammengesetzter Körper entstehen. Aus diesem kann bei weiterer Oxydation leicht die Säure  $R---CO---COOH$  gebildet werden.

Substituirt man in den Verbindungen  $R---COH$ ,  $R---CH_2---COH$ ,  $R---COOH$  und  $R---CH_2COOH$  R durch den Eugenolrest

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1487.

$C_6H_3(OCH_3)(OH)$ , so gelangt man zu den Formeln des Vanillins, des Alphahomovanillins, der Vanillinsäure und der Alphahomovanillinsäure. Ersetzt man dagegen in  $R---CO---COOH$  R durch den Rest des Methyl-eugenols  $C_6H_3(OCH_3)_2$ , so erhält man die Formel der Veratroyl-carbonsäure. Diese Verbindungen sind mit Ausnahme des Alphahomovanillins sämmtlich bekannt, und es ist Hrn. W. Haarmann und mir neuerdings auch gelungen, unter den Oxydationsproducten des Acet-eugenols, nach Eliminirung der Acetylgruppe aus denselben, neben Vanillin noch einen zweiten Aldehyd aufzufinden, welcher in Krystallform und Löslichkeit in Wasser vielfach mit der Alphahomovanillinsäure übereinstimmt, welcher in Geruch und Geschmack dem Vanillin unendlich nahe steht und daher voraussichtlich Alphahomovanillin ist. Wir haben den zweiten Aldehyd bis jetzt nicht von Spuren anhaftenden Vanillins trennen können, was mich verhindert, denselben schon heute ausführlich zu beschreiben.

Ich verhehle mir nun durchaus nicht, dass die Hypothese, auf welcher das obige Schema basirt, noch sehr der weiteren experimentellen Begründung bedarf; ich habe das Schema gleichwohl mitgetheilt, weil die bei der Oxydation des Eugenols und seiner Derivate bis jetzt gemachten Beobachtungen sich so am leichtesten unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenfassen lassen. Auch habe ich geglaubt, eine Betheiligung des Wassers an den obigen Reactionen um so eher annehmen zu dürfen, als aus der bereits erwähnten Bildung von Essigsäure aus Salicylsäure und Methoxybenzoësäure, sowie aus anderen von Erlenmeyer<sup>1)</sup>, und auf einem durchaus verschiedenen Gebiete von Wallach<sup>2)</sup>, angestellten Versuchen unzweideutig hervorgeht, dass das Wasser bei einer ganzen Reihe von Oxydationsprocessen eine hervorragende Rolle spielt.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass man bei einer grossen Anzahl von Gährungsvorgängen (z. B. bei der Bildung von Aethylalkohol und Kohlensäure aus Traubenzucker) gezwungen ist, eine gleiche Betheiligung des Wassers an den verlaufenden Reactionen anzunehmen. Die nämliche Wirkung wie manche Fermente (Emulsin Diastase), üben aber auch starke chemische Agentien (z. B. verdünnte Schwefelsäure bei der Spaltung der Glucoside) aus. Die Wirkung dieser Substanzen besteht immer darin, dass dieselben, genau wie dies bei den obigen Reactionen vorausgesetzt ist, Wasser hinzufügen und dessen Spaltung in Wasserstoff und Hydroxyl befördern. Dieses Zerfallen des Wassers gilt als eine durchaus nicht auffallende Erscheinung, wenn, wie z. B. bei dem Verseifen eines zusammengesetzten

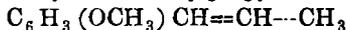
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 634.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 1528.

Aethers, dadurch gleichzeitig eine einheitliche Verbindung in zwei verschiedene Körper zerlegt wird.

Es ist bekannt, dass secundäre Alkohole unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel leicht in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, und die von mir gemachte Annahme ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass die letzteren Verbindungen, wenn auch nur vorübergehend, in die ersteren zurück verwandelt werden, wenn wasserhinzuführende Mittel unter geeigneten Bedingungen darauf einwirken.

Perkin<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit durch Kohlensäureabspaltung aus der paramethoxylierten, aus Anisaldehyd dargestellten Phenylcrotonsäure  $C_6H_4(OCH_3)CH::CH---CH_2---COOH$  Anethol erhalten, und dasselbe dadurch als paramethoxyliertes Phenylpropylen

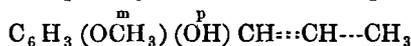


charakterisirt. Durch diesen Versuch ist auch der Weg angezeigt, den man einzuschlagen hat, um die Formel des Eugenols



einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Ich habe versucht, eine parahydroxylierte, methoxylierte Phenylcrotonsäure in ähnlicher Weise, wie die Ferulasäure, darzustellen, und zu dem Ende Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat zusammen auf Vanillin einwirken lassen. Bis jetzt habe ich von der fraglichen Säure nicht genügende Mengen gewonnen, um dieselbe mit Erfolg durch Kohlensäureabspaltung in eine Verbindung von der Formel



überzuführen.

Ich hoffe jedoch, der Gesellschaft über diese Versuche später weitere Mittheilungen machen zu können.

#### Constitution des Coniferylalkohols.

Auch gegen die von mir aufgestellte Formel des Coniferylalkohols:  $C_6H_3(OCH_3)(OH)CH=CH---CH_2OH$  hat Erlenmeyer<sup>2)</sup> einige Bedenken geltend gemacht; er findet nämlich:

1) dass das von Haarmann und mir bei der Oxydation des Coniferylalkohols mit Chromsäuregemisch beobachtete Auftreten von Essigsäure und Aethylaldehyd,

2) die von uns bei der Digestion des Coniferylalkohols mit rauchender Jodwasserstoffsäure nachgewiesene Bildung eines Gemisches von Jodäthyl und Jodmethyl, und

3) die von uns gemachte Angabe, als Producte dieser Zersetzung träten auch Protocatechusäure und Brenzcatechin auf, mit der obigen Formel nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen seien.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1877, I, 412. Ebendasselbst 1877, II, 669.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 630.

### Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure aus Coniferylalkohol.

Die Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure bei der Oxydation des Coniferylalkohols ist von meinen Freunden und mir wiederholt, wenn auch immer nur auf Grund qualitativer Reactionen, constatirt worden. Schon in der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> aber habe ich hervor gehoben, dass gleichzeitig eine nur sehr geringe Menge Vanillin gebildet wird und dass bei der Oxydation sehr tiefgreifende, zerstörende Zersetzungen eintreten. Das letztere Verhalten, welches alle phenolartigen Verbindungen zeigen, ist einer<sup>2)</sup> der Gründe gewesen, welche mich später zur Annahme eines Phenolhydroxyls in dem Coniferylalkohol geführt haben.

Hr. Erlenmeyer<sup>3)</sup> glaubt die Bildung von Essigsäure aus Salicylsäure und Methoxybenzoesäure durch die Annahme erklären zu sollen, dass die in den Benzolkernen dieser Verbindungen enthaltenen Kohlenwasserstoffreste  $\text{CH} = \text{CH}$  sich zunächst mit Wasser zu Aethylaldehyd vereinigen, und dass dieser durch die vorhandenen Oxydationsmittel in Essigsäure umgewandelt wird. Wenn Hr. Erlenmeyer, der meine Abhandlungen mit grosser Aufmerksamkeit gelesen haben will, auch das obige Verhalten des Coniferylalkohols beachtet hätte, so würde er in gleicher Weise die Bildung von Essigsäure auch aus dieser Verbindung erklärt haben; er hätte sich dann von seinem Standpunkte aus den ersten Einwand ersparen können. Ich selbst theile allerdings diese Ansicht von dem Ursprunge der aus Coniferylalkohol entstehenden Essigsäure nicht.

Um meinerseits zur Entscheidung der Frage beizutragen, ob sich Essigsäure leicht aus den Bestandtheilen des Benzolkerns und des Wassers bilde, habe ich Phenol wiederholt mit sehr verschiedenen Oxydationsmitteln und unter den abweichendsten Bedingungen oxydirt, dabei aber bis jetzt nur Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, nie aber auch nur eine Spur von Essigsäure erhalten. Obschon den sich auf negative Resultate stützenden Folgerungen eine nur sehr begrenzte Tragweite zukommt, so glaube ich doch aus diesen Versuchen schiessen zu müssen, dass die oben angeführte Annahme des Hrn. Erlenmeyer keine ganz zutreffende ist und dass bei der Bildung von Essigsäure aus Salicylsäure und Methoxybenzoesäure die Carboxylgruppen dieser Verbindungen eine Rolle spielen. Die aus Coniferylalkohol gewonnene Essigsäure entstammt nach meiner Ansicht allein der Seitenkette dieser Verbindung.

Bei der Oxydation des Coniferins mit Chromsäuregemisch wird nämlich, wie meine Freunde und ich bei der fabrikmässigen Darstellung

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 614.

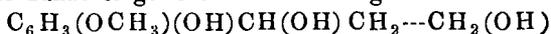
<sup>2)</sup> Ebendasselbst VIII, 1181.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst IX, 273.

des Vanillins häufig beobachtet haben, gerade im Anfange des Processes ein deutlicher Geruch nach Aethylaldehyd entwickelt, welche Verbindung nicht wohl anders, als durch Sprengung der Kohlenstoffseitenkette des im Coniferin enthaltenen Coniferylalkoholrestes entstanden sein kann, da diese, wie aus der von Reimer und mir<sup>1)</sup> nachgewiesenen Bildung von Zuckervanillinsäure aus Coniferin hervorgeht, bei der Oxydation zuerst angegriffen wird.

Der reine Coniferylalkohol ist absolut geruchlos, aber bereits beim Kochen desselben mit Schwefelsäure entwickelt sich ein deutlicher, bereits von Kubel beobachteter Vanillingeruch. Nachdem durch die von Hunaeus und Zincke<sup>2)</sup> bei der Untersuchung des Benzoylcarbinols gemachten Beobachtungen nachgewiesen worden war, dass Ketone, welche einerseits der fetten, andererseits der aromatischen Reihe angehören, ungemein leicht unter Bildung von aromatischen Aldehyden zerfallen, habe ich mir wiederholt die Frage vorgelegt, ob nicht die Kohlenstoffseitenkette des Coniferylalkohols am Ende doch nach der Formel  $---CO---CH_2---CH_3$  zusammengesetzt sei. Die grosse Aehnlichkeit in dem Verhalten des Coniferylalkohols und Zimmtalkohols auf der einen, und des Coniferylalkohols, Vanillylalkohols, Saligenins etc. auf der anderen Seite, der Umstand, dass die beim Kochen von Coniferylalkohol mit Schwefelsäure gebildete Vanillinmenge eine sehr geringe, nur durch den Geruch nachzuweisende ist, und besonders die grosse Leichtigkeit, mit welcher der Coniferylalkohol sich polymerisirt, welche nicht wohl ohne die Annahme eines ungesättigten Kohlenwasserstoffrestes in der Seitenkette desselben zu erklären ist, haben mich bei der bisherigen Auffassung der Constitution des Coniferylalkohols beharren lassen.

Ich glaube daher, vorläufig die Annahme machen zu müssen, dass bei der Einwirkung verdünnter, heisser Schwefelsäure auf Coniferylalkohol eine sehr kleine Menge einer aus letzterem durch Hinzutreten von Wasser zunächst gebildeten Verbindung:



in gleicher Weise in Vanillin  $C_6H_3(OCH_3)(OH)COH$  und Aethylalkohol  $C_2H_5(OH)$  zerlegt wird, wie unter den nämlichen Bedingungen nach Erlenmeyer's Versuchen<sup>3)</sup> Gährungsmilchsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure zerfällt. Eine derartige Zersetzung wird voraussichtlich noch leichter eintreten, wenn oxydirende Agentien zugegen sind; der zuerst gebildete Aethylalkohol wird in letzterem Falle alsbald in Aethylaldehyd und Essigsäure übergeführt werden.

Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu controliren, habe ich Oxydationsversuche mit Zimmtalkohol und Allylalkohol begonnen.

1) Diese Berichte X, 1484.

2) Diese Berichte VIII, 515.

3) Diese Berichte X, 634.

### Bildung eines Gemisches von Jodmethyl und Jodäthyl aus Coniferylalkohol.

Vor einigen Jahren haben Haarmann und ich durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf krystallisirten Coniferylalkohol ein Alkyljodidgemisch erhalten, welches zwischen 40 und 72° siedete und dessen Dampfdichte bei verschiedenen Versuchen zwischen 73.5 und 74.7 gefunden wurde. Nach der Behandlung mit wässerigem Ammoniak stieg die Dampfdichte des Alkyljodides bei mehreren Beobachtungen auf 76.2 bis 76.6. Der Jodgehalt des aus der wässerigen Lösung isolirten tetrasubstituirten Ammoniumjodides wurde zu 60,16 pCt. gefunden. Zu den obigen Versuchen wurden auf dem angegebenen Wege zweimal je 10—15 Gr., einmal 20—25 Gr. des Alkyljodidgemisches dargestellt. Die Temperatur während des Digerirens wurde im Allgemeinen auf 160° gehalten, stieg jedoch in einigen Fällen auf 180—200°. Methyljodid siedet bei 45°, Aethyljodid bei 72°. Auf Wasserstoff bezogen, beträgt die Dampfdichte des Methyljodids 71, die des Aethyljodids 78. Das Tetramethylammoniumjodid enthält 63.18 pCt., das Tetraäthylammoniumjodid 48.42 pCt. Jod.

Haarmann und ich haben aus den angeführten Zahlen gefolgert und wir folgern aus denselben auch jetzt noch, dass bei der, bei höherer Temperatur und unter Druck erfolgenden Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol ein Gemisch von Aethyljodid und Methyljodid entsteht.

Aus dem von mir schon früher geführten Nachweis, dass das Spaltungsproduct des Coniferins (Coniferylalkohol) neben einer Methoxylgruppe nur eine Hydroxylgruppe und nicht, wie aus den vorstehenden Versuchen hervorzugehen scheint, eine Aethoxylgruppe in Verbindung mit dem Benzolkern enthält, ergibt sich, dass das aus dem Coniferin dargestellte Jodäthyl nur aus einem Bruchstück der Kohlenstoffseitenkette dieser Verbindung und Jodwasserstoff entstanden sein kann, da die einzige in dem vorliegenden Falle ausserdem noch mögliche Bildung von Jodäthyl aus einem Theile des Benzolkerns und Jodwasserstoff, meines Wissens, noch niemals beobachtet worden ist, obschon sehr viele Forscher die Einwirkung der letzteren Säure auf Substanzen der aromatischen Reihe studirt haben. Ich habe umsoweniger gezögert, die Bildung des Jodäthyls aus Coniferylalkohol auf diese Weise zu erklären, als eine ähnliche Sprengung der Kohlenstoffseitenkette einer aromatischen Verbindung bereits von Hlasiwetz<sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist. Derselbe hat nämlich gefunden, dass Kaffesäure  $C_6H_3(OH)_2CH=CH-COOH$  durch Jodwasserstoffsäure unter Druck und bei höherer Temperatur in Homobrenzcatechin  $C_6H_3(OH)_2CH_3$  umgewandelt wird. Ich lege diesem Versuch eine besondere Wichtig-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLII, 227.

keit bei, weil die Kaffesäure, wie aus der an der Spitze dieser Mittheilung abgedruckten Zusammenstellung erhellt, in naher Beziehung zum Coniferylalkohol steht, und weil ihre Kohlenstoffseitenkette in analoger Weise wie diejenige zusammengesetzt ist, welche ich in dem Coniferylalkohol voraussetzte.

Gegen die von mir angenommene Bildung des Jodäthyls aus Coniferylalkohol und damit gegen die Auffassung desselben als hydroxylierten methoxylierten, Zimmtalkohol hat Erlenmeyer geltend gemacht, dass er unter den bei der Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Zimmtalkohol erhaltenen Zersetzungsproducten Jodäthyl nicht habe auffinden können. Dieser Versuch verdient gewiss Beachtung; ich habe denselben daher alsbald wiederholt und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche, meiner Ansicht nach, durchaus nicht mehr in Widerspruch mit der von mir gemachten Annahme stehen.

#### Bildung von Toluol und Phenylpropylen aus Zimmtalkohol.

Wenn man 10 Theile Zimmtalkohol mit 25 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure von 1.96 Vol. Gew. in zugeschmolzenen Röhren bei 180 — 200° 4 — 5 Stunden lang digerirt, so zeigen die Röhren beim Oeffnen einen aromatischen, etwas an Toluol erinnernden Geruch, welcher durchaus verschieden von dem des Zimmtalkohols ist. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und darauf im Dampfstrom destillirt. Es gingen dabei zuerst kleine Mengen eines Alkyljodides über, welche in dem, in der Vorlage befindlichen Wasser untersanken. Später destillirte eine, von mitgerissenem Jod gefärbte, trübe Flüssigkeit über. Nach einiger Zeit schied sich an der Oberfläche des Destillats ein Oel in grösserer Menge ab, während freies Jod in der Flüssigkeit untersank. Das abgetrennte Oel sowohl, wie die wässrige Lösung wurden darauf zur Entfernung des freien Jodes mit saurem, schwefligsaurem Natrium behandelt. Am Boden der wässrigen Lösung sammelten sich dabei wiederum Tröpfchen eines Alkyljodides an, deren Menge jedoch eine zu geringe war, um die Natur dieser Verbindung genau feststellen zu können. Das durch Waschen u. s. w. gereinigte, vom Wasser getrennte, specifisch leichte, das Licht nunmehr stark brechende Oel siedet zwischen 110 und 170°, und es gelang leicht, dasselbe durch fractionirte Destillation in eine um 111° und eine zweite um 165° siedende Fraction zu zerlegen.

Die erstere bestand, wie sich bei der Prüfung durch die Dampfdichte herausstellte, aus nahezu reinem Toluol; es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnete Dichte	Gefundene Dichte
von C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	46	48.33 48.26.

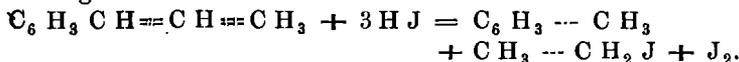
Das um 165° siedende Oel wurde auf demselben Wege als Phenylpropylen  $C_6H_5-CH=CH-CH_3$  erkannt. Die bei der Prüfung desselben erhaltene Zahl ist die folgende:

	Berechnete Dichte	Gefundene Dichte
von $C_9H_{10}$	59	60.26.

Das Phenylpropylen ist bereits von Fittig und Krügener<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von Zimmtalkohol dargestellt worden; Fittig giebt den Siedepunkt dieser Verbindung bei 165—170° an.

Toluol bildet sich in um so geringerer Menge, je niedriger man die Temperatur beim Digeriren hält, und je kürzere Zeit man dasselbe fortsetzt.

Zimmtalkohol wird mithin unter den angegebenen Bedingungen zunächst zu Phenylpropylen reducirt und dieses zerfällt bei andauernder Einwirkung der Jodwasserstoffsäure voraussichtlich nach der Gleichung:



Dass die Isolirung und die genaue Charakterisirung des neben Toluol gebildeten, zugleich mit letzterem und mit Phenylpropylen in das Destillat gelangenden Alkyljodides die grössten Schwierigkeiten bietet, ist nicht auffallend und kann jedenfalls nicht länger als ein Grund gegen die von mir angenommene Constitution des Coniferylalkohols geltend gemacht werden.

#### Bildung von Homobrenzcatechin aus Coniferylalkohol.

Wenn der Coniferylalkohol durch Jodwasserstoffsäure entmethylirt und ausserdem genau ebenso wie Zimmtalkohol umgewandelt wird, so muss daraus neben dem mehrfach erwähnten Gemisch von Jodmethyl und Jodäthyl ein Dioxyphenylpropylen  $C_6H_3(OH)_2-CH=CH-CH_3$  und ein Dioxytoluol  $C_6H_3(OH)_2-CH_3$  und zwar Homobrenzcatechin entstehen. Die erstere Verbindung scheint sehr wenig stabil zu sein; alle Versuche, dieselbe unter den, bei Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol entstehenden Zersetzungsproducten aufzufinden, sind bis jetzt gescheitert. Ich habe statt der gesuchten Substanz immer nur ein rothes, in Wasser nahezu unlösliches, stark jodhaltiges Harz beobachtet. Auch Erlenmeyer<sup>2)</sup> hat bei Versuchen, ein Dioxyphenylpropylen durch Entmethyliren von Eugenol darzustellen, nur ein rothes Harz erhalten.

Das Homobrenzcatechin ist beständiger, aber ebenfalls eine schwierig zu charakterisirende Verbindung, da es bisher nur als ein,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 204.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Chem. 1866, 430.

in Wasser leicht lösliches, bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel erhalten worden ist.

Gegen Eisenchlorid zeigt Homobrenzcatechin zugleich das Verhalten der Protocatechusäure und des Brenzcatechins. Eisenchlorid erzeugt nämlich in verdünnten Lösungen von Protocatechusäure und Homobrenzcatechin nahezu gleiche, grüne Farbentöne; die Färbung ist etwas heller als die durch Brenzcatechin veranlasste. Die Eisenchloridreactionen des Brenzcatechins und Homobrenzcatechins stimmen dagegen insofern überein, als bei beiden gewöhnlich geringe schwarze Niederschläge entstehen.

Wenn man das durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol erhaltene Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, die gebildeten Alkyljodide durch Erwärmen verjagt, von dem entstandenen Harze und dem ausgeschiedenen Jod abfiltrirt, das jodhaltige Filtrat mit schwefeliger Säure entfärbt und darauf mit Aether ausschüttelt, so gewinnt man durch Verdunsten desselben ein Oel, welches die oben beschriebenen Eigenschaften des Homobrenzcatechins besitzt. Dasselbe besteht allem Anschein nach wirklich aus dieser Verbindung; es ist mir jedoch bei der grossen Schwierigkeit, kleine Mengen des Oeles von Wasser u. s. w. vollständig zu befreien, nicht möglich gewesen, die Richtigkeit dieser Folgerung durch die Analyse zu controliren.

Die Reaction scheint demnach bei dem Coniferylalkohol genau ebenso wie beim Zimmtalkohol zu verlaufen.

Ein nicht krystallisirendes Oel, welches nahezu dieselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene, und namentlich dasselbe Verhalten gegen Eisenchlorid besitzt, und unzweifelhaft zum grössten Theile <sup>1)</sup> aus Protocatechusäure und Brenzcatechin besteht, wird gewonnen, wenn man die Mutterlaugen von der Darstellung der Protocatechusäure aus Eugenol, Coniferin u. s. f. mit Aether auszieht. Diese Uebereinstimmung der Eigenschaften hat Haarmann und mich früher zu der Annahme veranlasst, dass das bei der Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol entstehende Oel ein Gemisch aus Protocatechusäure und Brenzcatechin sei. Ich glaube diese Annahme nach den neuerdings angestellten Versuchen, indem ich zugleich die Berechtigung des dritten, von Hrn. Erlenmeyer erhobenen Einwandes anerkenne, nicht mehr aufrecht erhalten zu können.

Schliesslich bitte ich die Gesellschaft um die Erlaubniss, auf einige, meine Person betreffende Bemerkungen des Hrn. Erlenmeyer antworten zu dürfen.

<sup>1)</sup> Es befinden sich in diesem Oele wie neuere Versuche gezeigt haben, auch kleine Mengen von Alphahomoprotocatechusäure.

Hr. Erlenmeyer hat in diesen Berichten früher<sup>1)</sup> die Aeusserung gethan, dass ihm die von Haarmann und mir veröffentlichten Abhandlungen über die durch Abbau des Coniferins entstehenden Verbindungen u. s. w. in vieler Beziehung schwer oder garnicht verständlich seien und ein Jahr später<sup>2)</sup> versucht, diese Mittheilung durch die im Vorstehenden erläuterten Einwände sachlich zu begründen.

In der zuletzt citirten Veröffentlichung erhebt Hr. Erlenmeyer gegen mich den Vorwurf, dass ich die von ihm als schwer verständlich bezeichneten Beobachtungen nur in der ersten Abhandlung erwähnt und bei meinen späteren Publicationen nicht genügend oder garnicht berücksichtigt habe; er folgert daraus, dass ich den Leser möglichst allmählich aus der in der ersten Abhandlung aufgestellten irrthümlichen, in die zum Theil durch Einfluss von Anssen veränderte richtige Anschauung hinüber habe leiten wollen.

Haarmann und ich haben früher aus der mehrfach erwähnten Bildung von Jodäthyl aus dem Spaltungsproduct des Coniferins (Coniferylalkohol) gefolgert, dass dasselbe Aethylvanillin sei. Ich habe diese Auffassung durch die Synthese des Aethylvanillins controlirt und nicht bestätigt gefunden, da dabei eine von dem erwähnten Spaltungsproducte durchaus verschiedene Verbindung entstand. Aus diesem Versuche und dem gleichzeitig von mir nachgewiesenen Vorhandensein eines Phenolhydroxyls in dem Coniferinspaltungsproducte ergab sich, wie schon erwähnt, mit Nothwendigkeit, dass die Gruppe  $C_2H_4$  einen Bestandtheil der Kohlenstoffseitenkette dieser sich von einem Vanillinrest  $C_6H_3(OCH_3)(O---)C---$  ableitenden Verbindung bildet und dass Jodäthyl, Essigsäure u. s. w. daraus nur durch tief eingreifende Zersetzungsprocesse entstanden sein konnten. Ich habe den Verlauf dieser Zersetzungsprocesse nicht alsbald durch Anwendung derselben auf verwandte Verbindungen von bekannter Constitution studirt, weil mir zunächst noch einfachere Wege für die Ermittlung der Constitution des Coniferylalkohols zu Gebote standen. So lange aber die Reactionen, durch welche Jodäthyl, Essigsäure u. s. f. aus den Kohlenstoffseitenketten aromatischer Substanzen entstehen, in ihren Details nicht genau erforscht sind, hat die Bildung der erwähnten Verbindungen für die Aufklärung der Atomgruppierung im Coniferylalkohol jede Bedeutung verloren und ist daher von mir absichtlich zunächst nicht weiter erwähnt worden.

Mit welchem Rechte nun Hr. Erlenmeyer dieses einfache, und wie ich glaube, einzig folgerichtige Vorgehen in der eben angedeu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 273.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 628.

teten Weise zu verdächtigen und auf einen Einfluss von Aussen, was doch nur heissen kann, auf eine Belehrung durch seine Arbeiten zurückzuführen sucht, das muss ich dem Urtheil der Fachgenossen überlassen.

## Correspondenzen.

### 163. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen Bd. 191, Heft 1 und 2) giebt zunächst Hr. Jul. Philipp in einer zweiten Mittheilung die Fortsetzung seiner Untersuchungen „über grünes und blaues Ultramarin“. Hr. Philipp hat wiederum sein Augenmerk auf das Verhältniss der in verschieden gebundenem Zustande in den Ultramarinen befindlichen Schwefelmengen zu einander gerichtet und namentlich durch zahlreiche Analysen die Aenderung dieses Verhältnisses bei der Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues, (mittelst Borsäure, Salmiak, Chlor) und bei der Umwandlung des blauen Ultramarins in grünes mittelst Wasserstoff, kennen zu lernen gesucht und gelangt auf Grund dieser Analysen zu der Annahme, dass der Schwefel im grünen Ultramarin hauptsächlich als Schwefelmetall, sei es Schwefelnatrium oder ein anderes Sulfid, im blauen dagegen hauptsächlich als Sauerstoffverbindung, als schweflig-saures oder unterschwefligsaures Salz, enthalten sei.

Unter dem Titel „über die Sulfo Säuren der Parabrom- und Parachlorbenzoesäure“ haben die HH. C. Böttinger und Th. Cölln die Resultate ihrer Untersuchungen, welche sie in zerstreuten Mittheilungen in den Jahren 1874—1877 in den Berichten bekannt gemacht haben, in einer ausführlichen Abhandlung zusammengefasst.

Ebenso sind die folgenden Abhandlungen von Hrn. A. Claus „über die Einführung von Cyangruppen in organische Verbindungen und die Zersetzung organischer Cyanide“ und von den HH. E. Schmidt und J. Berendes „zur Kenntniss der flüchtigen Säuren des Crotonöls“ den Mitgliedern der Gesellschaft durch vorläufige Mittheilungen bereits bekannt geworden.

Hr. Heintz hat durch den Versuch bestätigt, dass die Entstehung des Vinyldiacetonamins aus dem käuflichen Aceton einer Verunreinigung desselben mit Aldehyd zuzuschreiben ist.

Hr. W. Winogradow hat seine, den Mitgliedern durch die Petersburger Correspondenz bekannte Untersuchung „über die Einwirkung von Bromacetyl bromid auf Zinkmethyl und Zinkäthyl“ ausführlich beschrieben.