

den letzten Zweifel an der Identität beider Säuren vollständig beseitigt. Die abweichenden Angaben von Böttinger sind mir einstweilen nicht verständlich.

Mittlerweile hat auch Hr. Dietzel die aus Acetessigäther und Brenzweinsäure erhaltene homologe zweibasische Säure  $C_9H_{10}O_3$  weiter untersucht und gefunden, dass sie beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sich ebenfalls ganz glatt in Kohlensäure und die mit der Pyrotritarssäure homologe Säure  $C_8H_{10}O_3$  spaltet, welche der Pyrotritarssäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich und auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, aber schon bei  $97-98^\circ$  schmilzt.

Man findet in den Mittheilungen von Paal und Knorr manche Beobachtungen, welche mit den obigen Formeln nicht gut im Einklange stehen, man sieht besonders keinen Grund ein, weshalb die Pyrotritarssäure und ihr Ester keine Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin eingehen. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufklärung verschaffen. — Die obigen Formeln sollen auch einstweilen nichts weiter sein, als ein Versuch, unsere Beobachtungen und diejenigen von Harrow in Einklang zu bringen. Um mit einiger Sicherheit Constitutionsformeln aufzustellen, muss das ganze Gebiet genauer erforscht sein, als es bis jetzt ist. Dass aber die Anschauungen von Paal und Knorr unhaltbar sind, scheint mir erwiesen zu sein, denn, wie man sich auch den Vorgang vorstellen mag, niemals wird durch directe Vereinigung von gleichen Molekülen Acetessigsäure und Bernsteinsäure, ohne Abspaltung von Kohlenstoff, aber unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff (2 Molekülen Wasser) eine Verbindung entstehen können, welche zwei Methylgruppen in ihrem Molekül enthält.

Strassburg, den 23. December 1885.

#### 667. R. Fittig und R. Marburg: Notiz über die Vinaconsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. December.)

Bei seinen theoretischen Ableitungen hat Hr. Perkin jun. bekanntlich sehr grosses Gewicht darauf gelegt, dass die Vinaconsäure (Trimethylen dicarbonsäure nach Perkin) sich nicht mit Brom vereinige. Es ist dies auch anderweitig zu allgemeinen Schlussfolgerungen verwerthet worden (vergl. Baeyer, diese Berichte XVIII, 2279), allein diese Beobachtung ist unrichtig. Die Vinaconsäure vereinigt sich in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslicht (im Sommer rasch, im Winter langsamer), wie

alle ungesättigten Säuren mit Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem Dibromadditionsproduct,  $C_3H_4Br_2 \begin{matrix} \text{CO} \cdots \text{OH} \\ \text{CO} \cdots \text{OH} \end{matrix}$ , welches aus Chloroform sehr gut krystallisirt und zwischen 100 und 110° unter beginnender Zersetzung schmilzt.

Auch die von Perkin vor Kurzem (diese Berichte XVIII, 1734; Journ. chem. soc. 1885, I, 820) publicirte Beweisführung wird man kaum als zutreffend ansehen können, weil die Versuche leider in unrichtiger Weise ausgeführt worden sind. Wir wenigstens zweifeln, nach unsern Erfahrungen über die Ersetzung des zweiten Wasserstoffatoms im Acetylessigäther und Malonsäureäther und über den Austausch des Chloratoms im Benzylchlorid, nicht daran, dass Perkin ebenfalls nur Benzyläthyläther erhalten würde, wenn er zu Isobernsteinsäureäther zuerst Benzylchlorid und darauf Natriumäthylat setzte.

Strassburg, den 23. December 1885.

### 668. C. Liebermann: Bemerkungen zu Herrn Herzig's Abhandlungen über Quercetin und Rhamnetin.

(Eingegangen am 27. December.)

Die in den Monatsheften für Chemie 1885, S. 1020—1047 von Herrn Herzig über Quercetin und Rhamnetin gemachten Mittheilungen nöthigen mich, wegen mannigfacher darin enthaltener irrthümlicher Angaben über meine und meiner Schüler Beobachtungen, zu einigen Gegenbemerkungen, die ich um so kürzer halten will, als mir augenblicklich in Folge anderweitiger Arbeiten neues experimentelles Material nicht zu Gebote steht.

1. Nach Herrn Herzig (S. 1022) sollen Hamburger und ich für die Darstellung des Di- (resp. Tri-) bromquercetins »ursprünglich« die Bromirung des Quercitrins und die nachträgliche Spaltung des bromirten Productes vorgeschrieben haben. Von einer solchen Vorschrift findet sich in unserer Abhandlung kein Wort; vielmehr haben wir die Verbindung stets durch Bromiren von Quercetin dargestellt. Herzig's Irrthum ist daher wohl kaum durch die Lectüre unserer Originalabhandlung, möglicherweise aber durch einen zufälligen Setzfehler, die Verwechslung der Ueberschriften »Acetylbromquercetin« und »Tetrabromquercetin« in Beilstein's Lehrbuch d. organ. Chemie, S. 1826, veranlasst. Herzig's an diese vermeintliche Darstellungs-