Krystallgestalt, wie die reine Paraoxybenzoësäure. Diefs Verhalten zeigt deutlich, dafs nicht die Gruppe $\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sondern $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ Wasserstoff im Benzolkern substituirt.

Aus den früheren Auseinandersetzungen ist es ferner ersichtlich, dafs das Tyrosin ebensogut von der Hydroparacumarsäure als von der Phloretinsäure, durch Substitution von NH_2 in der Seitenkette, abgeleitet werden kann. Trotzdem dafs bisher alle Versuche, die ich zur Synthese des Tyrosins angestellt habe, vergeblich waren, beabsichtige ich dennoch dieselben auf Grundlage der so eben mitgetheilten Anschauungsweise fortzusetzen.

Innsbruck, im Mai 1869.

5. Ueber die Sulfoxybenzoësäure;

von *Carl Senhofer*.

Die Sulfoxybenzoësäure war bisher noch nicht rein dargestellt worden. In seinen Untersuchungen über die Oxybenzoësäure *) hat Prof. Barth derselben Erwähnung gethan als Zwischenglied bei der Ueberführung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure, und auf seine Veranlassung habe ich nachstehende Versuche zu ihrer Reindarstellung unternommen, sowie einige Salze derselben analysirt.

Dem Verfahren zur Bereitung der Sulfoxybenzoësäure habe ich wenig Neues mehr hinzuzufügen.

Die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure wurden in einen Kolben geleitet, der ganz reine, mehrmals umkrystallisirte, dann zerriebene und getrocknete Oxybenzoësäure ent-

*) Diese Annalen CXLVIII, 30.

hielt *). Die Vorlage wurde nicht gekühlt, so dafs die Temperatur darin circa 100° erreichte.

*) In der so eben citirten Abhandlung hat Prof. Barth eines Körpers mit rother Eisenreaction Erwähnung gethan, der aus den Mutterlaugen der Oxybenzoësäure durch Blei gefällt werden kann. In der Absicht, die Natur dieses Körpers zu erforschen, habe ich eine beträchtliche Quantität von solchen Mutterlaugen, die bei Gelegenheit einer neuerlichen Darstellung von gröfserer Menge Oxybenzoësäure erhalten wurden, in dieser Richtung verarbeitet.

Die rohe Oxybenzoësäure, wie sie nach dem Ausschütteln der Sulfoxybenzoësäureschmelze mit Aether und nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt, wurde 6^{mal} bis 7 Male umkrystallisirt, bis die Mutterlaugen der letzten Krystallisation keine rothe Färbung mit Eisenchlorid mehr zeigten, darauf alle Mutterlaugen vereinigt und mit Bleizucker gefällt, der entstandene bläulichgraue Niederschlag filtrirt und einstweilen aufgehoben *a*. Das Filtrat wurde entbleit, zur Verjagung der freigewordenen Essigsäure bis zur Trockene verdampft, in Wasser aufgenommen, die Lösung, die noch eine rothe Eisenreaction gab, neuerdings mit Blei gefällt. Die freiwerdende Essigsäure löst nämlich eine nicht unbeträchtliche Menge des Bleisalzes wieder auf. Der Niederschlag wurde wieder abfiltrirt, mit dem ersterhaltenen vereinigt und das Filtrat nach dem Entbleien zur Trockene gebracht. Die ganze Operation wurde viermal wiederholt. Die nunmehr vom Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit gab nach dem Entfernen des überschüssig gelösten Bleies mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction. Die von jetzt an auf obige Weise erhaltenen neuen Bleifällungen *b* (die Operation mußte noch viermal wiederholt werden, bis keine Fällung mehr entstand) wurden für sich gesammelt. Beide verschiedenen Bleisalze wurden für sich in heifsem Wasser angerührt und bei 100° mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Flüssigkeit, durch Zersetzung von *a* erhalten, lieferte schon bei geringer Concentration eine gelbe gelatinirende Substanz, sehr schwer löslich in Wasser. Diese wurde filtrirt, mehrmals in Wasser aufgenommen und wieder sich ausscheiden gelassen. Beim Trocknen schwindet ihr Volum sehr beträchtlich und ihre Farbe wird dunkler. Sie ist vollkommen amorph. Ihr Schmelzpunkt liegt über 250°, derselbe konnte wegen schon beginnender Zersetzung nicht genau bestimmt werden. — Bei der Analyse gab sie Zahlen, die zwischen denen der Oxybenzoësäure und der Dioxybenzoësäure lagen. Beim Destilliren für sich scheint ein Theil unverändert überzugehen, wie die rothe Eisenreaction des Destillates zeigte,

Die Einwirkung geht Anfangs ziemlich rasch vor sich, die Masse wird von oben nach unten braun und zähe,

während ein anderer Theil verkohlt. Die geringe Menge derselben (aus 1 Pfund Benzoesäure 1 Gramm Substanz) verhinderte eine weitere Untersuchung. Ueber die Constitution dieses Körpers, auf dessen procentische Zusammensetzung sich kaum eine Formel ausrechnen läßt, die nach seiner Entstehung durch eine Gleichung gerechtfertigt werden kann, kann man sich vielleicht eine Vorstellung machen, wenn man denselben als ein intermediäres Product zwischen Oxy- und Dioxybenzoesäure ansieht, entstanden durch moleculare Umwandlung oder eine Accumulation des Moleculs, ähnlich vielleicht wie dieß bei der Veränderung des Benzaldehyds durch Phosphorsäure (diese Annalen CXXXIX, 86) der Fall ist, wobei ein amorpher Körper entsteht, der seinem Procentgehalte nach zwischen dem Bittermandelöl und der Benzoesäure steht.

Das Filtrat resp. die Mutterlauge von der ersten Ausscheidung dieser gelatinirenden Substanz lieferten beim Eindampfen einen Syrup von bräunlicher Farbe ohne Spur von Krystallisation, der ebenfalls eine rothe Eisenreaction gab und trotz mehrmaligen Auflösens und wieder Eindampfens sich nicht weiter veränderte oder Krystallansätze zeigte. Im Wasserbade zur Entfernung der letzten Antheile Wassers erwärmt, erweicht er und wird dann in der Kälte fest und brüchig.

Die Analysen zeigten einen Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher zwischen dem der Benzoesäure und Oxybenzoesäure lag. Ueber seine Constitution kann man eine der früher entwickelten ähnliche Ansicht haben, wonach er ein intermediäres Product zwischen den genannten beiden Säuren wäre.

Die oben mit *b* bezeichneten Bleisalze, bedeutend geringer an Quantität als die vorigen, gaben nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats Krystalle, die umkrystallisirt ganz die Formen der Protocatechusäure zeigten, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction gaben, die auf Zusatz von Soda zuerst blau, dann roth wurde. — Die Verbrennung lieferte in Procenten Kohlenstoff 55,2, Wasserstoff 4,2, Zahlen, die sich denen, welche die Protocatechusäure verlangt, sehr nähern und nur eine kleine Verunreinigung mit einer kohlen- und wasserstoffreicheren Substanz (Brenzcatechin) anzeigen. Die kleine Menge Protocatechusäure verdankt ihre Entstehung offenbar einer Disulfobenzoessäure, und es zeigt sich, daß die Gruppe SHO_2 das zweitemal an diejenige Stelle im Benzolkern tritt, welche bei der bromirten oder jodirten Paraoxybenzoesäure oder Anissäure das Brom oder Jod oder endlich bei der Sulfanissäure (siehe folgende

schlieft aber allmählig die noch unzersetzte Oxybenzoësäure so ein, dafs es nur schwierig gelingt, die Reste der letzteren zu zersetzen.

Wenn neue Mengen wasserfreier Schwefelsäure keine merkliche Einwirkung mehr zeigen, wird die ganze Masse, bestehend aus gebildeter Sulfoxybenzoësäure, unzersetzter Oxybenzoësäure und überschüssiger Schwefelsäure, vorsichtig mit dem 10- bis 12 fachen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit erhält dabei eine entschieden grünbraune Farbe. Durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt man die Oxybenzoësäure. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde zuerst mit kohlensaurem Baryt gekocht, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat der gelöste Baryt möglichst genau wieder mit Schwefelsäure ausgefällt; doch erwies sich diese Methode als nicht geeignet zur Darstellung der freien Säure, da dieselbe sich stets stark aschenhaltig zeigte. Ein besseres, wenn gleich auch nicht vollkommen entsprechendes Resultat erzielt man dadurch, dafs man die Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschufs von kohlensaurem Blei ausfällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, den dadurch entstehenden fleischrothen Niederschlag, nachdem er zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter gut ausgewaschen wurde, mit heifsem Wasser anrührt, und durch mehrere Stunden, während er auf

Notiz) wieder der Schwefelsäurerest einnimmt. Es scheint damit eine Bestätigung des Satzes gegeben, dafs gleiche oder verwandte Elemente oder Gruppen, wenn sie neuerdings Wasserstoff im Benzolkern substituiren, stets an einem bestimmten, durch das früher vorhandene Radical bedingten Ort einzutreten geneigt sind.

Das in der früher citirten Abhandlung von Prof. Barth angegebene Verhalten und die Zusammensetzung des Körpers, den er aus den Mutterlaugen der Oxybenzoësäure erhielt, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dafs wegen der geringen Quantität Substanz, die zur Verfügung stand, eine Trennung der darin enthaltenen drei Körper, die ohnedieß nur in sehr kleiner Menge gebildet werden, nicht wie im vorliegenden Falle ausgeführt werden konnte.

100° erhitzt wird, einen Strom von Schwefelwasserstoff durchleitet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist goldgelb und giebt, nachdem man sie im Wasserbade ziemlich stark eingedampft und dann längere Zeit sich selbst überlassen hat, schmutziggelbe Krystallkrusten.

Die so dargestellte Säure enthält noch ziemlich viel Asche, kann aber davon zum grössten Theil befreit werden, indem man sie wiederholt gut getrocknet mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Aether behandelt, worin sich die reine Substanz wenn auch schwierig löst, und die Lösung vom Rückstande abfiltrirt.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure in zeisiggrünen nadelförmigen Krystallen. Sie wird in unreinem Zustande an der Luft rasch feucht, rein besitzt sie diese Eigenschaft in geringerem Mafse. Mit Eisenchlorid giebt sie eine weinrothe Reaction, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet. Durch Bleizucker wird sie nicht gefällt, wohl aber, wie ihre Darstellung zeigt, durch Bleiessig. In Wasser ist sie zerfliefslich, Weingeist löst sie ebenfalls sehr leicht, in Aether ist sie fast ganz unlöslich.

Das Wasser verliert sie erst bei 160°.

Die Analyse ergab:

0,2582 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,3582 Kohlensäure und 0,0681 Wasser;

0,8492 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,9008 schwefels. Baryt, was der Formel $C_7H_6SO_6$ hinlänglich entspricht:

	berechnet	gefunden
C	38,07	37,83
H	2,74	2,93
S	14,69	14,49.

Die Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinen genügenden Resultaten, da die Substanz zu schwierig lufttrocken zu erhalten ist. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab beim Trocknen einen Wasserverlust, der an-

nähernd $1\frac{1}{2}$ H₂O entsprach. — Die reine Säure schmilzt bei 208° zu einer breiigen schwarzen Masse.

Zur Controle wurde das Barytsalz analysirt.

Es entspricht getrocknet der Formel C₇H₄BaSO₆:

I. 0,2936 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2535 Kohlensäure und 0,0411 Wasser.

II. 0,478 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,3146 schwefels. Baryt.

	berechnet	gefunden
C	23,79	23,58
H	1,13	1,12
S	9,06	8,94
Ba	38,81	38,64.

Der Wasserverlust des lufttrockenen Salzes betrug bei 160° in Procenten 20,81; für $4\frac{1}{2}$ H₂O berechnet sich 20,36.

Das *Barytsalz* war aus dem Anfangs erwähnten Gemisch von Schwefelsäure und Sulfoxybenzoësäure, nach Entfernung der Oxybenzoësäure durch Aether, durch Absättigen desselben mit kohlen saurem Baryt in der Siedhitze erhalten worden. Es tritt dabei vorübergehend eine rothe Färbung ein, die von Spuren den Baryt verunreinigenden Eisens herrührt und wieder verschwindet, sobald die Flüssigkeit neutral geworden ist.

Der gebildete Niederschlag von kohlen saurem und schwefelsaurem Baryt wird erst nach wiederholtem Auskochen entfernt, da auch der sulfoxybenzoësaure Baryt ziemlich schwierig löslich ist.

Die ablaufende Flüssigkeit zeigt eine hellrothgelbe Farbe und giebt beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur Anfangs drusig vereinigte kleinere, später gröfsere, gleichmäfsiger ausgebildete prismatische Krystalle von mehr oder weniger röthlicher Farbe.

Zur Reinigung wurden letztere mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat nach einem geringen Aetzbarytzusatz durch Schwefelwasserstoff die Spuren vorhandenen Eisens

entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt, der Barytüberschuß durch Kohlensäure beseitigt. Die so erhaltene fast wasserhelle Flüssigkeit giebt beim Verdunsten schöne, farblose, durchsichtige, 2 bis 3 Linien lange Krystalle, die an der Luft bald opak werden und sich dann leicht zwischen den Fingern zerreiben lassen.

Ihre Lösung giebt gleich der freien Säure eine rothe Eisenreaction, die beim Stehen etwas verblaszt.

Bleisalz. Der durch Fällen der freien Säure mit Bleiessig entstehende Niederschlag ist voluminös, wird beim Stehen unter der Flüssigkeit wenig dichter und trocknet zu einer amorphen, blaßrothen, lockeren Masse ein.

Sein Bleigehalt entspricht der Formel $C_{14}H_6Pb_3S_2O_{12}$; es ist daher ein basisches Salz, worin auch der Hydroxylwasserstoff durch Blei ersetzt ist.

Gefunden 58,59, berechnet 59,08 pC. Blei.

Cadmiumsalz. Kohlensaures Cadmium in die wässrige kochende Lösung der Säure eingetragen, wird Anfangs rasch gelöst, ohne daß sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit verändert. Nachdem das Filtrat stark eingeeengt und lange sich selbst überlassen worden war, war es zu strohgelben Warzen eingetrocknet, die unter dem Mikroskop neue Spuren von Krystallisation zeigten. Beim Trocknen wird die Farbe des Salzes etwas dunkler. In Wasser ist es zerfließlich und seine Lösung giebt mit Eisenchlorid gleichfalls eine weinrothe Reaction.

Es ist ein saures Salz, das, wie die Cadmiumbestimmung zeigt, getrocknet der Formel $(C_7H_5SO_6)_2Cd$ am nächsten kommt:

0,6125 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,152 Cadmiumoxyd = 21,98 pC. Cadmium.

Die obige Formel verlangt 20,51.

Die lufttrockene Substanz gab bei 125° getrocknet 12,84 pC. Wasser.

Der Formel $2(C_7H_5SO_6)Cd + 2H_2O$ entspricht 13,59 pC.

Wie man aus den Zahlen ersieht, war die Substanz wahrscheinlich mit etwas des neutralen Salzes verunreinigt.

Die *Salze der Alkalien* zur Analyse darzustellen versuchte ich auf zwei Wegen, einmal durch Absättigen der freien Säure mit kohlensauren Alkalien, dann durch Wechselzersetzung von schwefelsauren Alkalien und dem Barytsalze; doch erhält man beim Eindampfen stets syrupartige Massen, die namentlich im ersteren Falle sich stark bräunten und in keine zur Analyse taugliche Form gebracht werden konnten.

6. Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure;

von *Georg Malin*.

Zum Zwecke der Ausführung einiger Versuche mit Protocatechusäure, namentlich zur Darstellung von Methyl- und Aethylprotocatechusäure, benöthigte ich einer etwas gröfseren Menge derselben. Die vielen Methoden, welche bis jetzt bekannt sind, liefern sämmtlich eine verhältnifsmäfsig geringe Ausbeute *). Indem ich nach einer neuen suchte, benutzte ich

*) Ich habe bei dieser Gelegenheit, um die von Prof. Barth bereits ausgesprochene Identität von Protocatechusäure mit Carbohydrochinonsäure auch durch das Experiment festzustellen, letztere nach der Angabe von Hesse aus Chinasäure durch Behandeln derselben mit Brom dargestellt und gefunden, dafs sie in allen Reactionen und im Schmelzpunkt mit der Protocatechusäure übereinstimmt. Die grüne Reaction mit Eisenchlorid, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Roth übergeht, die Reactionen auf alkalische Kupferoxydlösung und auf salpetersaures Silber, welche als bei beiden Säuren verschieden angegeben wurden, stimmten mit reinen Materialien angestellt vollkommen überein, indem beide Säuren zwar Silberlösung, nicht aber Kupferoxydlösung reducirten.