Eine Gleichung für die Bildung des Diphenylenoxyds wage ich nicht zu geben; doch kann man vermuthen, daß wie bei der Bildung von Diphenyl beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren zunächst zwei Atome phosphorsaurer Phenyläther sich in ähnlicher Weise an einander lagern, aus denen dann durch Einwirkung des Kalks das Diphenylenoxyd sich abspaltet. Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß bei der Reaction keine bemerkbare Spur von Phenyläther auftritt. Auch macht es das Verhalten des Phenyläthers, der unzersetzt durch rothglühende Röhren destillirt, wahrscheinlich, daß das Diphenylenoxyd nicht aus dem Phenyläther entstanden, sondern das directe Product der Reaction ist.

Prof. Graebe's Laboratorium in Königsberg, Juli 1871.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

11. Ueber Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure;

von *L. Barth* und *K. Senhofer*.

Aus der Benzoësäure hatte man bisher nur eine Monosulfosäure dargestellt. Mehrere Gründe ließen es uns interessant erscheinen, die Gruppe SHO_3 zweimal in das Molecul der Benzoësäure einzuführen. Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen ist uns dieß gelungen, und zwar fanden wir in der wasserfreien Phosphorsäure ein Mittel, diesen Zweck zu erreichen, wenn man sie mit Vitriolöl, besser noch

mit den zum Theil krystallisirenden, erst übergehenden Antheilen, die bei der Destillation des Vitriolöls erhalten werden, gemischt, unter erhöhtem Drucke auf Benzoësäure wirken läßt.

Das Verfahren, dessen wir uns zur Darstellung der Disulfobenzoësäure bedienten, ist kurz folgendes. Etwa 10 Grm. Benzoësäure wurden mit circa 20 Grm. Vitriolöl erwärmt, nach dem Erkalten mit etwa 15 Grm. wasserfreier Phosphorsäure und 15 bis 20 Grm. des oben erwähnten breiigen Destillats aus Vitriolöl in starke Glasröhren eingeschlossen und im Luftbade durch 3 bis 4 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Auskühlen zeigte sich in den Röhren beim Oeffnen nur ein geringer Druck und war der Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar. Die Masse in den Röhren war homogen, braun gefärbt und dickflüssig. Sie wurde in Wasser gegossen und die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat erhitzt. Vom kohlen sauren und schwefelsauren Baryt filtrirt, zeigte das eingeeengte Filtrat nach dem Versetzen mit Salzsäure bald krystallinische Ausscheidungen eines Barytsalzes, die unter dem Mikroscope als büschelförmig vereinigte Nadeln erschienen *). Die darüber stehende Lösung schied beim Eindampfen noch mehrmals dasselbe Salz aus, schliesslich bleibt in den Mutterlaugen Chlorbaryum. Das Salz entspricht lufttrocken der Formel

Es verlor bei 160° getrocknet 7,84 pC. Wasser. Für obige Formel berechnen sich 7,94 pC.

*) Es ist vorthailhaft, durch Salzsäurezugabe ein saures Salz zu erzeugen, das sich durch seine Schwerlöslichkeit sehr gut zur Reindarstellung der Säure verwenden läßt.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Procentgehalte :

	gefunden	berechnet
G	19,8	20,1
H	1,3	0,9
Ba	32,5 bis 32,8	32,9
S	15,4	15,3
Θ	—	30,7.

Zur Darstellung der freien Säure sowie der übrigen Salze wurde aus dem sauren Barytsalze zuerst durch Kochen mit Baryumcarbonat das neutrale Barytsalz dargestellt.

Dieses krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten Prismen und hat lufttrocken die Formel

Es verliert sein Krystallwasser bei 160° :

	gefunden	berechnet
H ₂ Θ	11,3	11,5.

Das lufttrockene Salz enthielt :

	gefunden	berechnet
Ba	41,5 bis 41,6	42,4.

Fällt man die Lösung des neutralen Barytsalzes durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, so erhält man einen voluminösen weissen Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt die freie Säure liefert. Da aber das Bleisalz nicht unlöslich in Wasser ist, erscheint es vortheilhafter, das Barytsalz durch Schwefelsäure genau zu zersetzen, vom schwefelsauren Baryt zu filtriren und das Filtrat einzudampfen. Man erhält nach dem Verjagen des Wassers eine weisse krystallinische Masse, die noch aschenhaltig war und deshalb in absolutem Alkohol aufgenommen wurde, wobei ein geringer Rückstand ungelöst hinterblieb. Der Alkohol wurde verjagt, die zurückgebliebene Säure in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Man erhielt eine äußerst hygroskopische weisse Krystallmasse, die unter

dem Mikroskope nadelförmige Prismen zeigt *). Der Wassergehalt der Säure läßt sich nicht bestimmen. Bei 130° getrocknet, wobei sie schon anfängt bräunlich zu werden, hält sie noch ein Molecul Wasser zurück. Die Analyse führte zu der Formel :

	gefunden	berechnet
C	27,8	28,0
H	3,2	2,7
S	21,5	21,3.

Bei 140° getrocknet wird die Substanz ganz braun und entspricht dann annähernd der Formel :

	gefunden	berechnet
C	29,2	29,8
H	2,9	2,1
O	—	22,7.

Kupfersalz. — Kocht man die wässrige Lösung der freien Säure mit Kupferhydroxyd, filtrirt und dampft ein, so erhält man eine krystallinische, aus mikroskopischen feinen Nadelchen bestehende Masse, hellgrün gefärbt, in Wasser leicht löslich.

Das Salz hat lufttrocken die Formel $2(\text{C}_7\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_8)\text{Cu}_3 + 8\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und verliert sein Krystallwasser bei 130°.

	gefunden	berechnet
H ₂ O	16,9	16,98.

*) Diese freie Sulfosäure wird manchmal in zolllangen glatten Nadeln erhalten, wenn man den Inhalt der Röhren, in denen sie ursprünglich dargestellt wurde, mit wenig Wasser vermischt in offenen Gefäßen längere Zeit stehen läßt. Von der Schwefelsäure durch Pressen möglichst befreit, ist sie eben so zerfließlich, wie die aus dem Barytsalz dargestellte Säure.

Die getrocknete Substanz enthielt :

	gefunden	berechnet
Cu	25,6	25,4.

Silbersalz. — Es wird dargestellt, indem man die freie Säure in Ammoniak löst, den Ueberschufs des Ammoniaks im Wasserbade verjagt und die so entstandene Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Fluorsilber fällt. Weißer krystallinischer Niederschlag, vom Lichte nicht schnell geschwärzt. Er hat lufttrocken die Formel $C_7H_3Ag_3S_2O_8 + 2H_2O$ und verliert sein Krystallwasser bei 130^0 .

	gefunden	berechnet
H_2O	5,6	5,6.

Die bei 130^0 getrocknete Substanz enthielt :

	gefunden	berechnet
Ag	53,65	53,73.

Cadmiumsalz, erhalten durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Cadmium, Filtriren und Einengen des Filtrats, stellt eine sehr lösliche weißse krystallinische Masse dar, deren Cadmiumgehalt etwas kleiner, als dem neutralen Salze entspricht, gefunden wurde, wahrscheinlich wegen geringer Beimischung von etwas saurem Salze.

Natronsalz. — Durch sorgfältiges Neutralisiren der freien Säure mit Soda. Große, dicke, wohlausgebildete Prismen, sehr löslich in Wasser.

Kalisalz, wie das Natronsalz dargestellt. Farblose feine weiche Nadeln, die lufttrocken der Formel $C_7H_3K_3S_2O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ entsprechen. Sie verlieren ihr Krystallwasser bei 130^0 .

	gefunden	berechnet
H_2O	6,7	6,4.

Die trockene Substanz enthielt :

	gefunden	berechnet
K	28,9	29,5.

Erhitzt man das Kalisalz der eben beschriebenen Sulfosäure mit überschüssigem Kalihydrat, so färbt sich die Masse röthlich, dann bei stärkerem Erhitzen grünlich, endlich wieder röthlich, es tritt Wasserstoffentwicklung ein und in diesem Stadium unterbricht man den Proceß. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entweichen Ströme von schwefliger Säure und Aether nimmt aus der sauren Flüssigkeit eine neue Säure auf, die nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in dicken Krusten hinterbleibt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren zolllange massive Prismen oder lange dünne concentrisch gruppirte Nadeln zeigt, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich sind, sich auch sehr leicht in Alkohol und Aether auflösen. Diese neue Säure, von der man fast genau die von der Theorie verlangte Menge erhält, hat die Formel der Protocatechusäure, unterscheidet sich aber scharf von dieser durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, den Mangel einer Farbenreaction mit Eisenchlorid und dadurch, daß sie von Bleizuckerlösung nicht gefällt wird. Ihr Geschmack ist rein sauer. Sie schmilzt erst oberhalb 220°, doch ist ihr Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen. Dabei sublimirt ein Theil, ein Theil zersetzt sich. Wir nennen diese neue Säure *Dioxybenzoësäure* *). Eine charakteristische Reaction zeigt sie gegen Schwefelsäure. Erwärmt man eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich mit tief rother Farbe darin auf und auf Wasserzusatz fallen schön grüne, undeutlich krystallinische Flocken heraus. Wir werden später noch auf dieses Product zurückkommen.

*) In einer früheren Abhandlung hat der Eine von uns die aus Sulf-oxybenzoësäure entstehende Säure Dioxybenzoësäure genannt. Damit war damals nur eine generelle Bezeichnung gemeint. Da sich die damals erhaltene Dioxysäure als identisch mit Protocatechusäure erwies, so blieb für dieselbe selbstverständlich der ältere Name.

Die Säure krystallisirt mit Krystallwasser, und zwar entspricht sie lufttrocken der Formel $C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Bei 100 bis 105° getrocknet ergab sie

	gefunden		berechnet
H_2O	15,1	14,8	14,9.

Beim längeren Liegen an trockener Luft verliert sie übrigens leicht einen Theil ihres Krystallwassers. Die getrocknete Säure gab bei der Verbrennung :

	gefunden			$C_7H_6O_4$
C	54,7	54,6	54,6	54,5
H	4,1	3,9	4,1	3,9.

Zur Controle der obigen Formel wurden folgende Salze dargestellt und analysirt.

Silbersalz. — Man sättigt die freie Säure mit Ammoniak, verdunstet den etwaigen Ueberschufs des Ammoniaks und fällt mit Silbernitrat. Es fällt ein weißer krystallinischer Niederschlag heraus, der am Lichte dunkel wird und unter dem Mikroscope kleine Täfelchen zeigt. In Wasser ist er nicht unlöslich; das lufttrockene Salz entspricht der Formel $C_7H_5AgO_4 + H_2O$. Es verliert bei 105° getrocknet sein Krystallwasser.

	gefunden		berechnet
H_2O	6,6	6,8	6,5.

Das trockene Salz gab analysirt folgende Zahlen :

	gefunden		$C_7H_5AgO_4$
C	32,2	—	32,2
H	1,9	—	1,9
Ag	41,4	41,4	41,4.

Kupfersalz. — Vermischt man die concentrirte wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriollösung, so nimmt die Flüssigkeit eine grünliche Farbe an, und bald beginnt eine Ausscheidung von kleinen, unter sich verwachsenen blaugrünen Nadelchen, die in Wasser ziemlich löslich sind. Das lufttrockene Salz enthält $6\frac{1}{2}$ Molecule Krystallwasser, das bei 105° entweicht.

	gefunden	$(C_{14}H_{10}CuO_8 + 6\frac{1}{2}H_2O)$
H_2O	24,2	24,1.

Das wasserfreie Salz enthielt :

	gefunden	$C_{14}H_{10}CuO_8$
Cu	17,04	17,18.

Cadmiumsalz. — Die freie Säure, mit kohlensaurem Cadmium abgesättigt, läßt beim Concentriren farblose mikroskopische verfilzte Nadeln anschiesfen, die beim Umkrystallisiren deutlicher, etwa 1 bis 2''' lang werden. Das lufttrockene Salz enthält $4\frac{1}{2}$ Molecule Krystallwasser, die bei 105° entweichen.

	gefunden	$C_{14}H_{10}CdO_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	16,4	16,2.

Das getrocknete Salz zeigte einen Cadmiumgehalt :

	gefunden	$C_{14}H_{10}CdO_8$
Cd	26,1	26,8.

Barytsalz, durch Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten; stellt warzige Aggregate dar, die unter dem Mikroscope die Formen von wahrscheinlich quadratischen Pyramiden zeigen. Es krystallisirt mit 4 Moleculen Krystallwasser, das bei 110° noch nicht vollständig entweicht.

	gefunden	$C_{14}H_{10}BaO_8 + 4H_2O$
$3 H_2O$	11,1	10,5.

Eine Barytbestimmung des so getrockneten Salzes ergab :

	gefunden	$C_{14}H_{10}BaO_8 + H_2O$
Ba	29,4	29,7.

Das Salz war bei der angeführten Temperatur schon etwas bräunlich geworden, daher ein weiteres Trocknen nicht zulässig erschien.

Natronsalz. — Durch sorgfältiges Neutralisiren der freien Säure mit Soda erhält man dasselbe nach dem Concentriren der wässerigen Lösung in hübschen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Lufttrocken entspricht es der Formel $C_7H_5NaO_4 + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 105° .

	gefunden	berechnet
H ₂ O	20,39	20,36.

Eine Natronbestimmung des getrockneten Salzes ergab :

	gefunden	C ₇ H ₅ NaO ₄
Na	13,39	13,07.

Ammoniaksalz. — Durch Sättigen der freien Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in farblosen Nadeln. Es ist sehr löslich in Wasser.

Aethyläther. — Löst man die freie Säure in Alkohol, leitet dann Salzsäuregas ein bis zur Sättigung und verdampft den Alkohol, so erhält man einen Syrup, der in Wasser gelöst alsbald in schönen langen glasglänzenden verwachsenen Prismen krystallisirt. Er schmilzt schon unter 100° und bleibt nach dem Auskühlen noch lange amorph durchsichtig. Die Analyse ergab :

	gefunden	C ₇ H ₅ (C ₂ H ₅)O ₄
C	59,2	59,3
H	5,4	5,5.

Basische Salze auf dem früher von dem Einen von uns bei der Protocatechusäure mit Erfolg eingeschlagenen Wege zu erzeugen gelang nicht.

Bromdioxybenzoësäure. — Verreibt man die freie Säure mit überschüssigem Brom, so wird die Masse halbflüssig, es entweichen Ströme von Bromwasserstoff und nach dem Verjagen des Broms im Wasserbade hinterbleibt eine gelblich gefärbte feste krystallinische Masse, die sich in heissem Wasser leicht löst und nach dem Umkrystallisiren in prachtvollen grossen tafelförmigen Krystallen erscheint. Die Substanz krystallisirt ohne Krystallwasser, schmilzt bei 183° und ist im Wesentlichen ein dreifach-gebromtes Product. Eine Brombestimmung ergab :

	gefunden	C ₇ H ₃ Br ₃ O ₄
Br	60,9	61,4.

Neben diesem Körper wird in geringerer Menge immer eine weniger gebromte Säure erzeugt, die mit der erst krystallisirenden vermischt in den Mutterlaugen bleibt und wohl nur beim Arbeiten mit großen Quantitäten rein erhalten werden kann. Der etwas zu niedrig gefundene Bromgehalt des analysirten Productes mag wohl auch von einer geringen Verunreinigung desselben mit dieser weniger gebromten Substanz herrühren.

Die Bildung einer neuen Säure aus Disulfobenzoësäure ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Wahrscheinlichkeit dagegen zu sprechen schien.

Benzoësäure mit Vitriolöl oder wasserfreier Schwefelsäure allein behandelt, erzeugt vorzugsweise eine Monosulfosäure, in der die Stellung 1,3 angenommen werden muß, daneben nach Remsen auch in geringer Menge eine Sulfosäure 1,4. Man sollte nun glauben, daß wenn beide Schwefelsäurereste gleichzeitig eintreten, das Product 1,3,4 sein werde. Dem ist nicht so, da sonst aus Disulfobenzoësäure Protocatechusäure entstehen müßte. Zwei gleichzeitig eintretende Schwefelsäurereste lagern sich also anders, als die Bildung der Monosulfosäuren 1,3 und 1,4 es erwarten liefs, und anders, als wenn sie nacheinander eingeführt und der zuerst vorhandene früher durch Hydroxyl ersetzt war.

Um Aufschluß über die Stellung der Hydroxyle in der neuen Säure und damit auch über die Stellung der zwei Schwefelsäurereste in der Disulfobenzoësäure zu erhalten, wurde Dioxybenzoësäure für sich destillirt. Zuerst ging etwas Wasser fort, dann folgte in geringen Mengen ein krystallinisches gelbgefärbtes Destillat, während sich ein scharf kratzender Geruch entwickelte. Die bei Weitem größte Menge der Substanz verkohlte in der Retorte. Das Destillat hält noch etwas unzersetzt sublimirte Dioxysäure zurück.

Man behandelt mehrmals mit siedendem Wasser, das die Beimengungen löst, während der gelbe Körper im Rückstande bleibt. Dieser wird in Alkohol aufgenommen und giebt nach dem Verjagen desselben eine gelbe Masse, die unter dem Mikroscope, hübsche gröfstentheils gekreuzte Prismen von gelber Farbe zeigt. Die Substanz krystallisirt ohne Krystallwasser, schmilzt noch nicht bei 320° , sondern wird dabei nur dunkler. Sie löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe und wird aus ersterer Lösung durch Wasser in grünlichgelben Flocken gefällt. Von Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen, auch von Alkohol nur sehr schwierig gelöst.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen erlauben uns noch nicht, die Formel dieses Körpers mit einiger Sicherheit zu geben. Jedenfalls scheint er ein complexeres Molecul als die Säure, woraus er entsteht, zu besitzen, und unter Wasseraustritt daraus sich zu bilden. Kohlensäure konnte als Spaltungsproduct bei der Destillation nicht nachgewiesen werden.

Die Ausbeute ist äufserst gering, und wir müssen, um uns nur einigermafsen Untersuchungsmaterial zu verschaffen, sehr grofse Quantitäten Dioxybenzoësäure in Arbeit nehmen.

Jedenfalls scheint es bemerkenswerth, dafs die Dioxybenzoësäure bei der Destillation sich nicht in der gewöhnlichen Weise unter Kohlensäureabspaltung und Bildung eines Bihydroxylbenzols zersetzt.

Destillirt man sie mit Kalk, so bildet sich der gelbe Körper oft nur spurenweise, der Retorteninhalt verkohlt gänzlich.

Endlich haben wir noch versucht, die Säure durch Einschliessen mit concentrirter Salzsäure in Röhren und Erhitzen in der gewünschten Weise zu zerlegen. Unter 200° scheint gar keine Einwirkung stattzufinden. Zwischen 200 und 300°

färbt sich die Lösung bräunlich und es scheidet sich wenig einer kohligen Masse ab. Beim Oeffnen der Röhren ist kein Druck bemerkbar und die Flüssigkeit enthält neben unzersetzter Säure den gelben Körper, der auch durch Destillation derselben für sich gewonnen wurde.

Ueber 300° erhitzt explodirten auch die stärksten Röhren. Einen anderen Versuch, die Constitution unserer Säure aufzuklären, machten wir, indem wir das Kalisalz der Disulfobenzoësäure mit ameisensaurem Kali verschmolzen. Wir hofften dadurch zu einer der bekannten Tricarbonsäuren des Benzols zu gelangen. Der Verlauf des Processes war ganz ähnlich, wie ihn V. Meyer, der Entdecker dieser interessanten Reaction, bei der Monosulfobenzoësäure beschreibt. Aether nahm aus der angesäuerten Schmelze einen Körper auf, der nach dem Reinigen und Umkrystallisiren als Isophtalsäure mit allen den Eigenschaften erkannt wurde, die Meyer an seiner synthetisch dargestellten Isophtalsäure beschreibt. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag über 300°. Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen :

	gefunden	$C_8H_6O_4$
G	57,3	57,8
H	3,8	3,6.

Der Proceß verlief also so, daß nur ein Ameisensäurerest statt SHO_3 eintrat, während die zweite SHO_3 -Gruppe einfach durch Wasserstoff ersetzt wurde. Jedenfalls beweist der Versuch, daß die Carboxylgruppe zu einem Schwefelsäurerest in der Disulfosäure resp. zu einem Hydroxyl in der Dioxysäure die Stellung 1,3 einnimmt. Wir werden den Versuch noch mit größeren Mengen Substanz und unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholen.

Wir haben früher einer charakteristischen Reaction der Dioxybenzoësäure Erwähnung gethan, die sie beim Erhitzen

mit Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen der Lösung mit Wasser zeigt. Der grüne krystallinische Körper, der dabei erhalten wird, ist nach dem Auswaschen schwefelfrei, er löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe, Wasser fällt ihn aus der schwefelsauren Lösung in hellgrünen Flocken. In Wasser löst er sich fast gar nicht, in Alkohol sehr schwierig auf. Die alkoholische Lösung, eingeengt und mit Wasser versetzt, scheidet ihn auch in hellgrünen Flocken ab, die nach dem Trocknen im Wasserbade fast gelb erscheinen. Er schmilzt noch nicht bei 320°. Aus diesem ganzen Verhalten läßt sich schliessen, dafs er mit dem gelben Körper, der durch trockene Destillation aus Dioxybenzoësäure entsteht, höchst wahrscheinlich identisch ist. Er zeigt auch unter dem Mikroscope ganz ähnliche Krystallform. Die Farbenverschiedenheit beider Körper, die Anfangs so deutlich hervortritt, verschwindet beim weiteren Reinigen immer mehr und scheint uns kein genügender Grund, die Identität derselben auszuschliessen.

Auch für diese Verbindung können wir nach unseren bisherigen Analysen eine bestimmte Formel nicht aufstellen, und behalten uns vor, in einer späteren Abhandlung darauf zurückzukommen.

Die Mutterlaugen, aus denen schon mehrere Parteen Dioxybenzoësäure auskrystallisirt waren, gaben, wenn ihre Quantität schon sehr gering geworden war, keine einheitliche Krystallisation mehr. Vorwiegend ist noch immer Dioxybenzoësäure, doch sind auch sehr geringe Mengen eines durch Bleizucker fällbaren Körpers mit rother Eisenreaction (siehe folgende Abhandlung) darin enthalten, ausserdem ein in concentrisch vereinigten Nadelchen krystallisirter Körper, der, wie es scheint, keine Färbung mit Eisenchlorid erzeugt.

Protocatechusäure konnte trotz ihrer empfindlichen Reactionen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, eben so wenig Paraoxybenzoësäure. Bei einer Verarbeitung fanden wir dagegen geringe Mengen von Oxybenzoësäure, offenbar aus einer Monosulfosäure entstanden. Bei den meisten Bereitungen fehlte sie. Wahrscheinlich war in dem einen Falle die Dauer der Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Benzoësäure etwas zu kurz gewesen.

Die Gesammtmenge dieser letzten Krystallisation betrug bei der Verarbeitung von 250 Grm. Benzoësäure, welche nahezu eben so viel rohe Dioxybenzoësäure lieferten, kaum 2 Grm. Davon war der bei Weitem größte Theil noch Dioxybenzoësäure. Die ganze Reaction muß daher als eine ausnehmend glatt verlaufende bezeichnet werden. Wenn wir größere Mengen der neuen Säure behufs Fortsetzung ihrer Untersuchung werden dargestellt haben, wird es vielleicht auch gelingen, über die Natur der beobachteten Nebenproducte Aufklärung zu erhalten.

Innsbruck, Ende Juni 1871.

12. Ueber die Umwandlung der Oxybenzoësäure
in Protocatechusäure und die Constitution der
letzteren;
von *L. Barth*.

Fittig hat vor Kurzem (*Zeitschrift für Chemie* 1871, 181) im Hinblick darauf, daß die Protocatechusäure bei der trockenen Destillation nur Brenzcatechin liefert, die von V. Meyer für dieselbe gebrauchte Formel 1,3,4 als unbe-