

Behandlung mit kohlenurem Kali getrennt. Endlich wird das vereinigte Rohproduct aus verdünntem Weingeist wiederholt umkrystallirt.

Das Bijodphenol kann vollkommen farblos erhalten werden, hat jedoch meistens einen Stich ins Graue; die Krystalle aus verdünnter Lösung erhalten, sind weich, seidenglänzend, verfilzt. Sie besitzen einen schwachen aber haftenden, dem Monojodphenol ähnlichen Geruch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie sind sublimirbar, werden erst bei hoher Temperatur zersetzt und schmelzen bei 150° C

Die Analysen von Producten verschiedener Bereitung bestätigten die Formel.

Das Bijodphenol kann mit concentrirtester wässeriger oder alkoholischer Aetzkalilösung stundenlang gekocht werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Schmilzt man es mit Kalihydrat in einer Silberschale so lange, bis herausgenommene Proben, in Wasser gelöst und mit einer Säure gesättigt, nicht mehr gefällt werden, behandelt dann die gelöste und abgesättigte Schmelze mit Aether und destillirt diesen ab, so hinterbleibt eine nicht bedeutende Menge eines dickflüssigen braunen Rückstandes, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war, und von dem wir heute nur angeben können, dass er sicher kein Phloroglucin, dagegen kleine Mengen Brenzcatechin enthält, neben einem dritten der Menge nach geringen Körper, welchen wir noch nicht in einem für die Analyse brauchbaren Zustand darstellen konnten, und von dem wir glauben, dass er nicht sowohl das reine Product der Reaction als vielmehr deren secundäres Zersetzungsproduct ist. Die Gegenwart der Pyrogallussäure bemühten wir uns vergebens festzustellen.

Mit demselben Resultate verläuft der Vorgang mit Bibromphenol, wie Hr. Reim im hiesigen Laboratorium gefunden hat.

### 179. L. Barth: Ueber die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Erhitzt man toluolsulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so beobachtet man nach einiger Zeit in der Schmelze vereinzelte dunklere Punkte und Flecken, die sich rasch vermehren. Wenn man in diesem Stadium den Process unterbricht und die mit Schwefelsäure übersättigte Masse mit Aether auszieht, so hinterlässt derselbe nach dem Verdunsten eine dunkelbraune ölige Masse, in der nach einigen Stunden sich Krystallansätze zeigen. Destillirt man diese Masse für sich, so erhält man ein ziemlich farbloses Oel vom Geruche des Phenols, das mit Eisenchlorid eine inten-

siv violettrothe Farbenreaction giebt. Auch in diesem Destillate bemerkt man, namentlich in den letzten Partien, häufig Krystallansätze. Dieses Oel hielt ich für Kresol\*), zumal der Siedepunkt desselben annähernd mit dem des Kresols übereinstimmte. Die Analysen aber zeigten, dass hier ein Gemisch vorliegen musste.

In der That enthält das ursprüngliche Product mehrere Körper; Paraoxybenzoesäure, Salicylsäure, Kresol (wahrscheinlich in zwei isomeren Modificationen) und etwas Phenol.

Zur Trennung dieser Körper wurde folgender Weg eingeschlagen. Die ganze nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Masse wird zunächst mehrmals mit kohlenurem Ammon durchgeschüttelt, die ammoniakalische Lösung von dem Ungelösten getrennt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht (wobei übrigens stets der Geruch nach Phenol auftritt), dann mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten noch etwas gefärbte Krystalle, die durch Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden können.

Schon mit freiem Auge liessen sich darin zwei verschiedene Formen erkennen: lange, dünne Nadeln und kürzere dicke Prismen. Eine mechanische Trennung der beiden Körper schien nicht wohl möglich, und da dieselben nach dem äusseren Ansehen und der Eisenreaction ein Gemisch von Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure zu sein schienen, so wurde zunächst versucht, die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation zu trennen.

In der That bestanden die bei nochmaligem Umkrystallisiren zuerst anschliessenden Krystalle fast nur aus Paraoxybenzoesäure, während die zweite und dritte Krystallisation wieder ein Gemisch beider Körper lieferte. Der Grund, warum die viel leichter lösliche Paraoxybenzoesäure dennoch zuerst auskrystallisirt, liegt offenbar darin, dass sie ihrer relativen Menge nach weit überwiegend ist.

Die zuerst erhaltenen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt, und auf diese Weise ein Körper in blendend weissen, ziemlich grossen Prismen erhalten, der alle Eigenschaften der Paraoxybenzoesäure besass.

Mit Eisenchlorid gab er eine gelblich-bräunliche Färbung, wurde von Metallsalzen nicht gefällt, sein Schmelzpunkt lag bei 210°. Die lufttrockene Substanz gab bei 100° getrocknet 11.6 Proc. Wasser, die getrocknete bei der Verbrennung 60.8 Proc. Kohlenstoff und 4.3 Proc. Wasserstoff.

Um nun die Salicylsäure, deren Anwesenheit wegen der prachtvoll violetten Eisenreaction der später anschliessenden Krystalle sehr

\*) Annal. d. Chemie, Bd. 148, S. 85. Anmerkung.

wahrscheinlich war, nachzuweisen, digerirte ich das ganze Gemische\*) mit einem Ueberschusse von Kalkmilch, wobei, wie Gräbe gefunden hat, sich calciumsalicylsaures Calcium bildet, das wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidet, während das unter diesen Umständen entstehende Salz der Paraoxybenzoesäure viel leichter löslich ist.

Die Masse wurde filtrirt, das auf dem Filter Gebliebene mit heissem Wasser nachgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Aether mehrere Male ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus Wasser krystallisirt, zolllange, farblose, dünne Nadeln ansetzte, in ihrem äusseren Habitus vollkommen den Formen entsprechend, wie sie die Salicylsäure unter diesen Bedingungen zeigt.

Die Reaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt derselben, der bei  $156^{\circ}$  lag, liessen keinen Zweifel über die Identität derselben mit Salicylsäure. Eine Elementar-Analyse konnte ich der geringen Menge des vorhandenen Materiales wegen nicht anstellen.

Das vom calciumsalicylsauren Calcium, sowie vom überschüssigen Kalk getrennte Filtrat lieferte nach dem Ansäuern und Behandeln mit Aether noch eine gewisse Menge Paraoxybenzoesäure, die nach dem Umkrystallisiren rein weiss erschien und durch Zusatz von Eisenchlorid kaum einen Stich ins Röthliche erhielt.

Die von kohlensaurem Ammon nicht gelöste dunkelgefärbte Masse, welche Kresol enthalten sollte, wurde in Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Da die sich ausscheidenden Oeltröpfchen nicht leicht zu vereinigen waren, wurde die Flüssigkeit ebenfalls mit Aether geschüttelt, der ätherische Auszug von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, der Aether im Wasserbade verjagt, und der Rückstand für sich destillirt. Es ging nur gelbliches Oel vom Geruche des Phenols über, das beim Rectificiren keinen constanten Siedepunkt zeigte und mit dem seiner nicht grossen Menge wegen keine fractionirte Destillation vorgenommen werden konnte.

Zwei Elementaranalysen gaben Gehalte von C und H, die zwischen denen des Kresols und Phenols lagen.

Da nun das Oel seiner Entstehung nach wahrscheinlich ausser Phenol zwei isomere Körper  $C_7H_8O$  enthielt, so musste auf seine Reinigung unter diesen Umständen verzichtet werden. — Es gelang nicht die Bedingungen zu finden, unter denen das toluolsulfosaure Kali vornehmlich Kresol oder die zwei Säuren liefert. Durch sehr gelindes Erhitzen wurde das toluolsulfosaure Kali gar nicht zersetzt, und so

---

\*) Dieses Gemisch enthält noch eine sehr geringe Menge durch Bleizucker fällbarer Substanz, die man vor dem Behandeln mit Kalkmilch entfernen kann, obwohl ihre Anwesenheit auf den Gang des Processes keinen hindernden Einfluss ausübt. Sie giebt eine bräunlichrothe Eisenreaction, aber die erhaltene Quantität gestattete keine nähere Untersuchung.

wie Reaction eintrat, waren auch immer schon die Säuren gebildet. Dagegen konnte selbst durch sehr langes Schmelzen der ölige, nach Phenol riechende Körper nicht entfernt werden. Da nun Paraoxybenzoesäure sowohl als auch Salicylsäure beim Schmelzen mit einem grossen Ueberschusse von Kalihydrat auch nach längerer Zeit sich nicht merklich in Phenol und Kohlensäure zersetzen, so kann das gebildete Phenol möglicher Weise einer geringen Menge von Benzol im verwendeten Toluol\*) seinen Ursprung verdanken.

Ich werde zunächst versuchen, die zwei isomeren Toluolsulfosäuren, die sich ursprünglich bei der Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure gebildet haben mussten, zu trennen und rein darzustellen, da bisher nur das Gemische beider als einheitlicher Körper bekannt und beschrieben war. Ich werde weiter versuchen, die Zersetzung derselben durch Kalihydrat so zu leiten, dass die Ausbeute an Kresol eine einigermaassen bedeutende wird, um die so entstandenen Körper mit den schon bekannten Kresolen vergleichen zu können.

Es wäre ferner interessant zu erfahren, ob bei Zersetzungen von mit  $\text{SH}\Theta_3$ , Br. u. s. w. substituirten Homologen des Benzols durch Kali unter gewissen Bedingungen neben der Einführung von  $\Theta\text{H}$  auch eine oder mehrere Seitenketten oxydirt werden, und ob in dieser Beziehung irgend welche Gesetzmässigkeiten aufgefunden werden können. \*\*).

## 180. L. Barth: Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Die der Phloretinsäure isomeren Säuren, die Melilotsäure und die Hydroparacumarsäure, liefern beim Erhitzen mit Kalihydrat Essigsäure und je eine Oxybenzoesäure, die erstere Salicylsäure, die letztere Paraoxybenzoesäure. Es schien mir von Interesse, dieselbe Reaction auch mit Phloretinsäure zu wiederholen, um dadurch Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen. Erhitzt man Phloretinsäure\*\*\*) mit über-

\*) Das Toluol war aus der chem. Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen und vor seiner Verwendung nochmals rectificirt worden.

\*\*) Wurtz hat bekanntlich früher schon aus Xylol zwei isomere Phenole dargestellt und in neuester Zeit auch Pott aus Cymol auf diese Weise  $\beta$  Thymol erhalten, in keinem Falle geschieht aber einer dabei sich bildenden Säure Erwähnung. Dagegen haben ebenfalls ganz vor kurzem Fittig und Hoogewerff bei der Oxydation des mesitylensulfosauren Kali's Oxymesitylensäure erhalten, also auch die Oxydation einer Seitenkette beobachtet.

\*\*\*) Das Präparat war der Sammlung des hiesigen Laboratoriums entnommen und war von Prof. Hlasiwetz bei Gelegenheit seiner ausagezeichneten Untersuchung über die Phloretinsäure dargestellt worden.