

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 ΘH 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 β 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.

schüssigem Kalihydrat (1 Thl. Säure auf 5—6 Thl. $\text{KH}\Theta$) anhaltend, zieht dann die angesäuerte Masse mit Aether aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, die nach dem Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkoble als vollkommen farblose Prismen erscheinen. Die Analyse der Krystalle führte zur Formel $\text{C}_7\text{H}_6\Theta_3$.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° getrocknet 11.4 Proc. Wasser, und die getrocknete gab bei der Analyse:

Gefunden	$\text{C}_7\text{H}_6\Theta_3$
C 60.8	60.9
H 4.3	4.3

Für die lufttrockene Säure ($\text{C}_7\text{H}_6\Theta_3 + \text{H}_2\Theta$) berechnen sich 11.5 Proc. Krystallwasser.

Die Reactionen, der Schmelzpunkt, der bei 210° lag, und der äussere Habitus der Krystalle charakterisiren sie als Paraoxybenzoesäure.

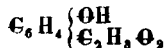
Beim Lösen des ätherischen Auszuges der Schmelze in Wasser und Einengen der Lösung bemerkte man ferner deutlich den Geruch nach Essigsäure.

Diese Thatsache erscheint bemerkenswerth, wenn man sich eine Vorstellung von der Constitution dieser isomeren Säuren zu machen bestrebt ist.

Betrachtet man dieselben nach den jetzt herrschenden Theorien, so erscheint zunächst, dass alle nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten und weiter, dass bei der Oxydation mit Kali wie bei der mit Salpetersäure, die Länge der Seitenkette ohne Einfluss auf das Endproduct ist, indem sich die Seitenkette auf $\text{C}\Theta\Theta\text{H}$ reducirt*). Wären mehrere Seitenketten vorhanden, so würden sie entweder alle in $\text{C}\Theta\Theta\text{H}$ übergehen, die entstehenden Säuren müssten dann mehr Kohlenstoff enthalten und zwei- oder dreibasisch sein; oder wenn die Seitenketten auch nicht sämmtlich oxydirt werden, müssten sie jedenfalls als solche erhalten bleiben, da bei dem Oxydationsprocesse durch Kali ein Auslösen derselben und eine Substitution durch Wasserstoff nicht wohl angenommen werden kann.

Es erscheint nun eigenthümlich, dass nach dieser Auffassung zwei Säuren $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta\text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_5\Theta_2 \end{array} \right.$ existiren, welche beide durch Oxydation Paraoxybenzoesäure liefern, während man vielmehr erwarten sollte,

*) Unterbricht man das Schmelzen der Phloretinsäure mit Kali zu frühe, so erhält man eine Substanz, die ein Gemisch von Phloretinsäure und Paraoxybenzoesäure ist, wovon man sich leicht durch eine Schmelzpunktbestimmung überzeugen kann, aber niemals eine Säure



dass von den drei Oxyphenylpropionsäuren jede einer der drei bekannten Oxybenzoesäuren entsprechen sollte.

In dem mir soeben zugekommenen 7. Hefte der Zeitschrift für Chemie 1869 haben Buchanan und Glaser in ihrer interessanten Abhandlung über die Synthese der Hydroparacumarsäure der letzteren Vermuthung Ausdruck gegeben und die Phloretinsäure als der Orthoreihe angehörig und der Oxybenzoesäure entsprechend bezeichnet. Nach dem oben mitgetheilten Versuche ist diese Auffassung der Phloretinsäure jedoch unzulässig, und es muss die Säure noch gefunden werden, welche wirklich der Orthoreihe entspricht. Vielleicht ist es die von Rochleder neuerlich entdeckte Isophloretinsäure.

Zugleich sieht man, dass es vorläufig nicht möglich ist, den eigentlichen Grund der Isomerie von Phloretinsäure und Hydroparacumarsäure anzugeben, und man muss entweder die bisherige Theorie als nicht ausreichend zur Erklärung dieser Isomerie ansehen, oder man kann sich die letztere auf die Weise erklären, dass der Rest Oxyphenyl C_6H_4OH verschiedene Wasserstoffe in der Propionsäure ersetzt, ähnlich wie z. B. eine α und β Chlorpropionsäure bekannt sind.

Versuche, die ich in dieser Richtung ausführen will, werde ich seinerzeit, wenn sie ein positives Resultat ergeben haben werden, mittheilen.

Im Anschluss an diese Bemerkungen über die Phloretinsäure sei es mir noch gestattet, einige Worte über das Tyrosin zu sagen, einen Körper, der nach Versuchen von Hüfner als Amidophloretinsäure anzusprechen wäre.

Da die Phloretinsäure auch Paraoxybenzoesäure liefert, wie das Tyrosin, so konnte diese Ansicht noch mehr an Bedeutung gewinnen.

Das sicherste Mittel, die Identität oder Nichtidentität des letzteren Körpers mit Amidophloretinsäure zu zeigen, die Darstellung derselben und der Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen des Tyrosins, scheiterte an der Unmöglichkeit, eine Mononitrophloretinsäure zu erhalten (wie dies schon Hlasiwetz gefunden hatte), aus der dann eine Amidosäure hätte gebildet werden können.

Gegen die Ansicht Hüfner's, ebenso wie gegen meine eigene frühere, wornach das Tyrosin als C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ NH C_2H_5 \\ COOH \end{array} \right.$ Aethylamidoparaoxybenzoesäure betrachtet wurde, spricht das Verhalten amidirter aromatischer Säuren gegen schmelzendes Kalihydrat. Es wird dadurch nämlich keineswegs die Gruppe NH_2 durch H ersetzt, sondern die Reaction verläuft entweder unter Substitution von OH statt NH_2 oder unter weitergehender Zersetzung, wobei braune, grösstentheils nicht krystallisirende Producte erhalten werden. Ich habe diese Versuche

mit Amidobenzoessäure, Amidoparaoxybenzoessäure, Amidosalicylsäure und Amidophenylpropionsäure (Amidohydrozimmtsäure) angestellt.

Die erstgenannte Amidosäure liefert dabei sehr wenig Oxybenzoessäure neben viel einer unkrystallisirbaren, schmierigen Masse, aber keine Benzoessäure. Die zweite und dritte scheinen überhaupt grösstentheils flüchtige Producte zu geben, allerdings neben Spuren von Paraoxybenzoessäure resp. Salicylsäure*) und einer kleinen Menge durch Blei fällbarer Substanz. Die Amidohydrozimmtsäure gibt dagegen neben Essigsäure eine sehr reichliche Menge von Paraoxybenzoessäure fast ohne andere Nebenproducte**). Es scheint daher, als ob eine kohlenstoffhaltige Seitenkette, welche beim Schmelzen in $\text{C}\Theta\Theta\text{H}$ verwandelt wird, auch die Ersetzung von NH_2 durch ΘH begünstige.

Ich habe absichtlich auch eine Amidosäure mit kohlenstoffreicherer Seitenkette zu diesen Versuchen gewählt, um mich zu überzeugen, dass auch in diesem Falle keine Rücksubstitution von H statt NH_2 eintrete, wie man vielleicht einwerfen könnte, wenn nur die drei erstgenannten Amidosäuren der Behandlung mit Kalihydrat unterzogen worden wären. Denn die Ansicht war von vorneherein nicht zu verworfen, dass eine solche Rücksubstitution bei solchen Substanzen eher eintreten könne, weil der freiwerdende Sauerstoff leichter die Nebenkette als den Benzolkern oxydirt. Der Versuch hat, wie ersichtlich ist, gezeigt, dass diese letztere Ansicht nicht haltbar ist.

Reines Tyrosin liefert aber fast ganz genau die theoretische Menge Paraoxybenzoessäure, welche die Gleichung verlangt.

Nimmt man nun diese Thatsachen zu Hilfe, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass das Tyrosin als eine Oxyphenylamidopropionsäure zu betrachten ist, womit seine Eigenschaften, seine Entstehung neben andern Amidosäuren der fetten Säurereihe, und auch die Beobachtung von Hüfner übereinstimmt, wornach es mit Jodwasserstoff nur Ammoniak liefert. Geht die Zersetzung, wie Hüfner annimmt, weiter, so wird sich unter Kohlensäureausscheidung allerdings Phlorol

*) Diese Spuren konnten ebenso leicht der Nitrirung und Amidirung entgangen und daher nicht aus den Amidosäuren durch Kali entstanden sein.

***) Die Säure, auf gewöhnliche Weise aus der geschmolzenen Masse gewonnen, zeigte schon vor dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der Paraoxybenzoessäure. Um zu erfahren, ob sich nicht doch vielleicht eine Spur Benzoessäure gebildet hatte, wurde die Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Nachdem derselbe von den ungelösten Krystallen abgossen und verdampft war, blieb im Schälchen ein fast unwägbarer Rückstand, der beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern ein paar feine Nadelchen als Sublimat lieferte, die aber nicht Benzoessäure, sondern der Eisenreaction nach Salicylsäure waren, welche aus Spuren einer der Hauptmasse beige-mengten isomeren Amidosäure entstanden sein musste. Die Hauptmasse der ungelösten Paraoxybenzoessäure wurde aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle unkrystallisirt und dadurch ganz rein erhalten. Bei der Analyse gab die bei 100° getrocknete Substanz: $\text{C} = 60.9$ — $\text{H} = 4.5$ Pct.: die lufttrockene verlor 11.7 Pct. Wasser; berechnet $\text{C} = 60.9$ — $\text{H} = 4.3$ — $\text{H}_2\text{O} = 11.5$ Pct.

oder ein Isomeres bilden können. Die Basis, welche Schmitt und Nasse durch vorsichtiges Erhitzen aus Tyrosin erhalten haben, wäre

dann natürlich nicht Amidophlorol $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ (Hüfner), sondern

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array} \right.$ Der Unterschied der letzteren Formel von der der genannten Chemiker $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ bestünde darin, dass der

Stickstoff nicht direct mit dem Benzolkerne verbunden, sondern an die Seitenkette angelagert wäre. Eine Behandlung dieser Basis mit Oxydationsmitteln, wobei, wenn die von mir mitgetheilte Ansicht richtig ist, wahrscheinlich Paraoxybenzoesäure entstehen musste, konnte genaueren Aufschluss über ihre Constitution geben.

Ich habe daher aus reinem Tyrosin die Basis von Schmitt und Nasse dargestellt, und sie mit Kalihydrat erhitzt.

Die Substanz verschmilzt nicht ganz leicht, es scheiden sich anfangs dunkle ölige Tropfen an der Oberfläche der Schmelze aus, nach und nach verschwinden sie, man nimmt den Geruch nach Ammoniak wahr, und die Masse fängt beträchtlich zu schäumen an. In diesem Zeitpunkte unterbricht man die Reaction, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether, der nach dem Abheben und Verdunsten Krystalle hinterlässt, die leicht als Paraoxybenzoesäure erkannt werden. Nach dem Umkrystallisiren zeigten sie einen Schmelzpunkt von 210—211° und genau dieselbe Krystallgestalt, wie die reine Paraoxybenzoesäure. Dies Verhalten zeigt deutlich, dass 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 Benzolkerne substituirt.

Aus den früheren Auseinandersetzungen ist es ferner ersichtlich, dass das Tyrosin eben so gut von der Hydroparacumarsäure als von der Phloretinsäure durch Substitution von NH_2 in der Seitenkette abgeleitet werden kann.

Trotzdem, dass bisher alle Versuche, die ich zur Synthese des Tyrosins angestellt habe, vergeblich waren, beabsichtige ich dennoch dieselben auf Grundlage der soeben mitgetheilten Anschauungsweise fortzusetzen.

181. Carl Senhofer: Ueber die Sulfoxybenzoesäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Die Sulfoxybenzoesäure war bisher noch nicht rein dargestellt worden. In seinen Untersuchungen über die Oxybenzoesäure*) hat Prof. Barth derselben Erwähnung gethan als Zwischenglied bei der

*) Annal. Bd. 148, S. 80.