

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

dann natürlich nicht Amidophlorol  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NH_2 \\ C_2H_5 \end{array} \right.$  (Hüfner), sondern

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ C_2H_4NH_2 \end{array} \right.$  Der Unterschied der letzteren Formel von der der genannten Chemiker  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NH \\ C_2H_5 \end{array} \right.$  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  $NH \cdot C_2H_5$ , sondern  $C_2H_4 \cdot NH_2$  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.

Ueberführung der Oxybenzoessäure in Protokatechusäure, und auf seine Veranlassung habe ich nachstehende Versuche zu ihrer Reindarstellung unternommen, sowie einige Salze derselben analysirt.

Dem Verfahren zur Bereitung der Sulfoxybenzoessäure habe ich wenig Neues mehr hinzuzufügen. Die Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure wurden in einen Kolben geleitet, der ganz reine, mehrmals umkrystallisirte, dann zerriebene und getrocknete Oxybenzoessäure enthielt. Die Vorlage wurde nicht gekühlt, so dass die Temperatur darin circa 100°) erreichte.

Die Einwirkung geht Anfangs ziemlich rasch vor sich, die Masse wird von oben nach unten braun und zähe, schließt aber allmählig die noch unzersetzte Oxybenzoessäure so ein, dass 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 Sulfoxybenzoessäure, unzersetzter Oxybenzoessäure und überschüssiger Schwefelsäure, vorsichtig mit dem 10—12fachen Volumen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit erhält dabei eine entschiedene grünbraune Farbe.

Durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt man die Oxybenzoessäure. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde zuerst mit kohlsaurem 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, dass man die Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschuss von kohlsaurem 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 heißem Wasser anrührt und durch mehrere Stunden, während er auf 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 zeisigrünen nadelförmigen Krystallen. Sie wird im unreinen Zustande an der Luft rasch feucht, rein besitzt sie diese Eigen-

schaft in geringerem Mafse. Mit Eisenchlorid giebt sie eine weinrothe Reaction, die auf Zusatz von kohlen- saurem Natron verschwindet.

Durch Bleizucker wird sie nicht gefällt, wohl aber, wie ihre Darstellung zeigt, durch Bleiessig. In Wasser ist sie zerfließlich, Weingeist löst sie ebenfalls sehr leicht, in Aether ist sie fast ganz unlöslich.

Das Wasser verliert sie erst bei  $160^{\circ}$ .

Die Analyse ergab die Formel  $C_7H_7SO_6$ .

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 annähernd  $1\frac{1}{2}H_2O$  entspricht.

Die reine Säure schmilzt bei  $208^{\circ}$  zu einer schwarzen breiigen Masse.

Zur Controle wurde das Barytsalz analysirt.

Es entspricht getrocknet der Formel  $C_7H_4BaSO_6$ .

Der Wasserverlust des lufttrockenen Salzes betrug bei  $160^{\circ}$  in Procenten 20.81; für  $4\frac{1}{2}H_2O$  berechnet sich 20.86.

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- und schwefelsaurem Baryt wird erst nach wiederholtem Auskochen entfernt, da auch der sulfoxybenzoësäure Baryt ziemlich schwierig löslich ist.

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

Zur Reinigung wurden letztere mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat nach einem geringen Aetzbaryt-Zusatz durch Schwefelwasserstoff die Spuren vorhandenen Eisens entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt, der Barytüberschuss durch Kohlensäure beseitigt. Die so erhaltene, fast wasserhelle Flüssigkeit giebt beim Verdunsten schön farblose, durchsichtige, 2—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 verblasst.

Bleisalz. Der durch Fällen der freien Säure mit Bleiessig entstehende fleischrothe 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 Pct. Blei.

Cadmiumsalz. Kohlensaures Cadmium in die wässrige kochende Lösung der Säure eingetragen, wird Anfangs rasch gelöst, ohne dass sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit ändert. Nachdem das Filtrat stark eingedunstet und lange sich selbst überlassen worden war, war es zu strohgelben Warzen eingetrocknet, die unter dem Mikroskop nur Spuren von Krystallisation zeigten. Beim Trocknen wird die Farbe des Salzes etwas dunkler. Im 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  $2(C_7H_5SO_6)Cd$  am nächsten kommt.

0.6125 Gr. getrocknete Substanz gab 0.152 Cadmiumoxyd = 24.98 Pct. Cadmium. Die obige Formel verlangt 20.51.

Die lufttrockene Substanz gab bei  $125^\circ$  getrocknet 12.84 Pct. Wasser. Der Formel  $2(C_7H_5SO_6)Cd + 2HO_2$  entspricht 13.59 Pct.

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 Absättigung der freien Säure mit kohlensauren Alkalien, dann durch Wechselersetzung von schwefelsauren Alkalien und dem Barytsalz, 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.

## 182. Georg Malin: Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

Zum Zwecke der Ausführung einiger Versuche mit Protocatechusäure, namentlich zur Darstellung von Methyl- und Aethylprotocatechusäure benöthigte ich eine etwas gröfsere Menge derselben.

Die vielen Methoden, welche bis jetzt bekannt sind, liefern sämmtlich eine verhältnissmässig geringe Ausbeute.\*)

\*) 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