

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 = 21.98 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

Indem ich nach einer neuen suchte, benützte ich die Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium in Bezug auf die Darstellung von Protocatechusäure aus Bromanissäure und von Oxybenzoesäure aus Sulfobenzoesäure gemacht waren. Ich versuchte nämlich aus Sulfanissäure durch schmelzendes Kali Protocatechusäure zu erzeugen.

Sulfanissäure wurde nach der Methode von Zervas\*) dargestellt und mit überschüssigem Kalihydrat so lange erhitzt, bis das starke Schäumen vorüber war.

Aether entzog der angesäuerten Lösung der Schmelze eine Substanz, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischen Krusten zurückblieb und nach mehrmaligen Umkrystallisiren die Formen und Reactionen der Protocatechusäure zeigte. Namentlich wurde die Veränderung der Formen der Krystalle beim Stehen in der Mutterlauge und die schön grüne auf vorsichtigen Sodazusatz zuerst blau dann roth werdende Farbenreaction mit Eisenchlorid beobachtet. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei  $198^{\circ}$ .

Die Analyse ergab  $C=54.7$ ,  $H=4.0$  statt der berechneten  $C=54.5$ ,  $H=3.9$ . Die lufttrockene Substanz verlor, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, 10.5 Pct. Wasser, berechnet 10.3

Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 Gr. reiner Substanz Säure aus 1 Loth Sulfanissäure.

Das Erhitzen mit Kali muss, wenn man die eben erwähnte Menge Protocatechusäure erhalten will, öfters geübt werden, um die Dauer desselben sowie die Temperatur richtig ermessen zu können. Erhitzt man zu lange, so bildet sich leicht Brenzcatechin (Hydrochinon) neben unkrystallisirbaren schmierigen Producten. Erhitzt man aber zu kurze Zeit, so findet man häufig einen Theil der Sulfanissäure noch unzersetzt. Etwas Brenzcatechin bildet sich übrigens stets, auch bei vorsichtigem Erhitzen und aus eingetrockneter Mutterlauge sublimirt es von selbst in weissen flimmernden Blättchen, die sich an der Oberfläche der Masse absetzen.

Im Ganzen scheint die Ersetzung von  $SHO_3$  durch  $\Theta H$  und der Austritt von  $\Theta H_3$  ziemlich gleichzeitig zu erfolgen, und es gelang durch früheres Unterbrechen der Schmelzung weder Sulfoparaoxybenzoesäure noch Methylprotocatechusäure abzuscheiden.

Was die Versuche sur Darstellung der Methyl- und Aethylprotocatechusäure betrifft, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin, so

---

durch Behandeln derselben mit Brom dargestellt, und gefunden, dass sie in alle Reactionen und im Schmelzpunkte mit der Protocatechusäure übereinstimmt. Di grüne Reaction mit Eisenchlorid, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Rot übergeht, die Reactionen auf alkalische Kupferoxydlösung und auf salpetersaur Silber, welche als bei beiden Säuren verschieden angegeben wurden, stimmten, in reinen Materialien angestellt, vollkommen überein, indem beide Säuren zwar Silber lösung, nicht aber Kupferoxydlösung reduciren.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 388.

erwähne ich nur, dass die Reaction innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu verlaufen scheint, indem ich fast jedesmal statt der erwarteten Säure ein Oel von sehr angenehmem, an Guajacol erinnernden Geruche erhielt, das höchst wahrscheinlich aus Methylprotocatechusäure unter Austritt von  $\text{CO}_2$  entstanden war.

Aus Aethyl- oder Bimethylprotocatechusäure müsste auf diese Weise ein Oel entstehen, das identisch oder isomer mit Veratrol oder Kreosol wäre.

Ich hoffe nächstens darüber berichten zu können.

---

Nächste Sitzung: Montag den 25. October.

Vor derselben:

**7 Uhr präcise: Ausserordentliche General-Versammlung.**

---