

**188. L. Barth: Ueber die Darstellung der Protokatechusäure aus Oxybenzoëssäure und die Constitution der ersteren.**

(Mittheilung aus dem Univ.-Laboratorium in Innsbruck; eingegangen am 8. Juli, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In früheren Arbeiten habe ich ausgeführt, dass Protokatechusäure sowohl aus Paraoxybenzoëssäure als auch aus Oxybenzoëssäure entstehen kann. Remsen hat nun gezeigt, dass nach meinem Verfahren dargestellte Oxybenzoëssäure stets etwas Paraoxybenzoëssäure beigemischt enthält, und ich muss diese Beobachtung bestätigen. Fittig setzt nun Zweifel in die Entstehung der Protokatechusäure aus Oxybenzoëssäure, indem er glaubt, erstere Säure verdanke ihren Ursprung der beigemischten Paraoxybenzoëssäure.

Obwohl ich mir bewusst war, zu meinen Versuchen reines Material verwendet zu haben, stellte ich doch nochmals ganz reine Oxybenzoëssäure dar, führte sie in die Sulfosäure über und zersetzte diese mit Kali. Ich erhielt, wie ich erwartete, wieder Protokatechusäure. Daneben stellte ich aus Sulfoparaoxybenzoëssäure ebenfalls Protokatechusäure dar und fand, dass hierbei die Ausbeute viel schlechter ist, als aus Sulfanissäure, Bromanissäure und Jodparaoxybenzoëssäure. Es bildete sich daneben noch eine schwerer lösliche Säure mit rother Eisenreaction, die ihre Entstehung wahrscheinlich einer isomeren Sulfosäure verdankt, und über die ich hoffe in Kürze berichten zu können.

Nimmt man daher die Stellung der Paraoxybenzoëssäure zu 1—4 und der Oxybenzoëssäure zu 1—3 an, so musste wohl die der Protokatechusäure 1—3—4 sein. Dass beim Schmelzen mit Kali leicht statt der erwarteten, isomere Verbindungen entstehen, wie Hübner und jüngst wieder Friedburg behauptete, scheint mir durch die Erfahrung nicht gerechtfertigt. Orthobrombenzoëssäure giebt beim Erhitzen mit Kali neben Spuren von Salicylsäure über 70 Procent der theoretischen Menge Oxybenzoëssäure\*) und das Beispiel der Phenolmetasulfosäure, die beim Erwärmen ihrer Lösung schon in Parasäure übergeht, und womit man die Leichtigkeit, mit der solche Umsetzungen häufig vor sich gehen, demonstrieren will, scheint mir, auf die Reaction mit schmelzendem Kali angewendet, nicht am Platze, da gerade bei dieser Reaction aus der Metaverbindung immer Brenzkatechin und niemals das der Parareihe entsprechende Resorcin entsteht. Fittig hält die Stellung 1—3—4 in der Protokatechusäure für nicht richtig, weil diese bei der trockenen Destillation stets Brenzkatechin erzeugt.

Ich habe nun Protokatechusäure der verschiedensten Abstammung (aus Nelkenöl, aus Sulfoanissäure, aus Chinasäure mit Brom) für sich

\*) Vergl. auch v. Richter, Zeitschrift für Chemie 1869, S. 457.

oder mit Bimstein etc. destillirt und auch stets nur Brenzkatechin daraus erhalten. Ich habe auch Hydrochinon mehrmals für sich und mit Sand gemischt destillirt, aber niemals eine Umsetzung desselben in Brenzkatechin beobachten können. Wenn man daher nicht eine Umlagerung (und das ist nicht wahrscheinlich) im Entstehungszustande annehmen will, so muss man entweder Oxybenzoësäure als 1—2 annehmen, oder umgekehrt im Brenzkatechin eine benachbarte Lagerung der Hydroxyle. Damit würde dann Hydrochinon 1—3 werden. Ein directer Beweis für die Stellung 1—2 im Hydrochinon ist noch nicht geliefert, und wenn man will, ist gerade die Bildung von Protokatechusäure aus Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, und die Thatsache, dass aus der erstgenannten Säure nur Brenzkatechin entsteht, ein indirecter Beweis für die Stellung der Hydroxyle 1—3 im Hydrochinon.

Ein Versuch, den ich nur mit kleinen Mengen anstellen konnte, phenolmetasulfosaures Kali durch Schmelzen mit ameisensaurem Salz in Salicylsäure oder Oxybenzoësäure überzuführen, wodurch die Stellung des Brenzkatechins zu einer der beiden Oxysäuren präcisirt worden wäre, lieferte ein negatives Resultat. Ich beabsichtige ihn mit grösseren Quantitäten zu wiederholen.

### 189. Rudolf Koelle: Ueber Bimethyl- und Biaethylprotokatechusäure.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laboratorium in Innsbruck; eingegangen am 8. Juli, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer Notiz hatte Malin angezeigt, dass er die genannten Säuren darzustellen und zu untersuchen beabsichtige. Er ist leider kurze Zeit nachher seinen Arbeiten durch den Tod entrissen worden, und ich habe es daher unternommen, diese Untersuchung durchzuführen.

Zur Darstellung der Bimethylprotokatechusäure schliesst man 1 Gramm Protokatechusäure, 4 Gramm Jodmethyl und 1 Gramm reines Kali mit Methylalkohol in Röhren ein und erhitzt einige Stunden lang auf etwa 140°. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Jodkalium, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade und kocht den öligen Rückstand einige Zeit mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure angesäuert und dadurch eine flockige Ausscheidung der neuen Säure erhalten. Man schüttelt mit Aether und krystallisirt den Rückstand des Aetherausuges mehrmals aus Wasser um. Man erhält so glänzende, weisse Nadeln, die frei von