

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.

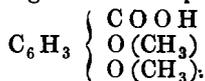
189. Rudolf Koelle: Ueber Bimethyl- und Biaethylprotokatechusäure.

(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

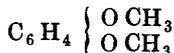
Krystallwasser sind und die charakteristische Eisenreaction der Protocatechusäure nicht mehr zeigen. Sie entsprechen der Formel



Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170—171°.

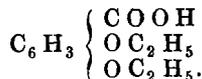
Zur Bestätigung der Formel wurde das Silber-, Baryt- und Natriumsalz untersucht, die sämmtlich krystallisiren.

Durch Destillation mit Kalk erhält man ein Oel von vanilleartigem Geruch zwischen 210—220° siedend, das der Analyse nach die Formel



besitzt. Es giebt eine schön grüne Eisenreaction, reducirt Silberlösung, giebt aber mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung. Mit dem Kreosol und Veratrol ist es demnach nur isomer. Die Ausbeute an diesem Methyläther des Brenzkatechins ist sehr gering.

Diäthylprotocatechusäure, ganz ähnlich wie die vorige dargestellt, bildet ebenfalls weisse glänzende Krystallnadeln, ohne Krystallwasser, die bei 149° schmelzen und gleichfalls keine Reaction mit Eisenchlorid zeigen. Ihre Formel ist



Diese Formel wurde durch das Silber-, Baryt- und Kalisalz controllirt. Auch diese Salze krystallisiren leicht.

Das Product der Destillation mit Kalk ist dem der vorigen Säure sehr ähnlich. Es giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction. Der Geruch ist angenehm aromatisch. Sein Siedepunkt liegt höher als der der Methylverbindung, konnte jedoch nicht genau bestimmt werden. Beim längern Stehen erstarrt das Oel krystallinisch.

Beide Säuren geben endlich krystallinische Bromproducte.

Innsbruck, im Juni 1871.

190. A. Horstmann: Zur Theorie der Dissociation.

(Eingegangen am 9. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zwei Wege wurden bisher von mir eingeschlagen, um den Zusammenhang aufzufinden, welcher bei Dissociationserscheinungen zwischen der Temperatur und den andern in Betracht kommenden Grössen (Grad der Zersetzung, Zersetzungstension u. s. w.) stattfinden muss. Der eine beruhte auf einer Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung*), der andere benutzte direkt die Formeln der mechan. Wärmetheorie.**)

*) Diese Berichte I, 210.

**) Ann. Ch. Ph. VIII. Suppl. Bd. 112.