

Quantität gänzlich wasserfreien Allylkohol erhalten und diesen einer erneuerten Untersuchung unterworfen habe. \*)

Prag, 7. Juli 1871.

Chem. techn. Laboratorium des deutschen Polytechnicums.

### 195. Max Ascher: Vorläufige Mittheilung über Bioxybenzoesäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Von den sechs nach Kekulé's Benzolttheorie möglichen Modificationen der Bioxybenzoesäure kannte man bisher drei, nämlich die Protocatechusäure, deren Identität mit der Carbohydrochinonsäure Barth nachwies, die Oxysalicylsäure, und die Hypogallussäure, deren Auffassung als Dioxybenzoesäure indessen kürzlich von Liechti in Zweifel gezogen worden ist. —

Die Constitution dieser Säuren kann nicht dadurch ermittelt werden, dass man denselben Kohlensäure entzieht, und die entstehenden Bioxybenzole untersucht, da — abgesehen davon, dass hierdurch ein Aufschluss über die Stellung der Carboxylgruppe zu den OH-Gruppen überhaupt nicht erwartet werden konnte — die entstehenden Producte, Brenzcatechin und Hydrochinon, die Fähigkeit besitzen, in einander überzugehen und daher nicht festzustellen erlauben, ob der erhaltene Körper direkt das Product einer Kohlensäureabspaltung, oder einer darauf folgenden Umlagerung der Seitenketten sei.

Es musste daher zur Feststellung der Constitution der Bioxybenzoesäuren ein anderer Weg betreten werden, und es war zuerst V. Meyer, der, gestützt auf seine Versuche, welche die 1,3 Stellung der Oxybenzoesäure feststellten, und auf die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure durch Einführung einer OH-Gruppe sowohl in die Oxybenzoesäure als in die Paraoxybenzoesäure, die Constitution der Protocatechusäure als entsprechend der Stellung 1,3,4 bezeichnete.

\*) Wenn ich bei dieser Gelegenheit erwähnen musste, dass Hr. Tollens meine Arbeit über das spec. Volum verschiedener Flüssigkeiten nicht beachtet habe, so muss ich eine Bemerkung über diese Arbeit von anderer Seite als nicht zur Sache gehörend bezeichnen. Hr. Schultz-Sellack berichtet nämlich in seiner Abhandlung über die Modificationen des Schwefelsäureanhydrids (d. Ber. III. 216), ich hätte die Angaben Marignac's hierüber nicht bestätigt. Dieses ist nun allerdings ganz richtig, aber ich habe auch nicht daran gedacht, diese Angaben zu prüfen. Meine Untersuchung beschränkte sich auf die Bestimmung des Siedepunktes und der Ausdehnung des geschmolzenen Schwefelsäureanhydrids und meine Angaben über Erstarrungs- und Schmelzpunkt beziehen sich auf das Verhalten des Anhydrids in zugeschmolzenen Röhren. Dieses hätte Hr. Schultz-Sellack beachten sollen. Da ich hierbei die von Marignac beobachteten Erscheinungen nicht wahrgenommen habe, so hatte ich auch keine Veranlassung, darüber zu berichten.

Inzwischen zeigte Remsen,\*) dass die aus Sulfobenzoessäure gewonnene Oxybenzoessäure Paraoxybenzoessäure beigemengt enthält, und Fittig\*\*) wies darauf hin, dass hierdurch die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure aus Oxybenzoessäuren an Beweiskraft verlieren, da dieselbe möglicherweise ihren Ursprung der Gegenwart von Paraoxybenzoessäure in der angewandten Oxybenzoessäure verdanke. Gleichzeitig erinnerte er an die Bildung von Brenzkatechin aus Protocatechusäure, welche ihm die von V. Meyer angenommene benachbarte Stellung der OH-Gruppen unannehmbar erscheinen liess.

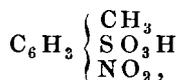
Bei consequenter Durchführung dieser Ansicht würde sich, da die Bildung der Protocatechusäure aus Paraoxybenzoessäure keinem Zweifel unterliegt und somit die eine der OH-Gruppen unzweifelhaft gegen die COOH-Gruppe die Stellung 1,4 besitzt, für die Protocatechusäure folgende Stellung ergeben:



welche die einzige ist, die unter Berücksichtigung ihrer Bildung aus Paraoxybenzoessäure dieselbe als Carbonsäure des Brenzkatechins erscheinen lässt.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass diese Constitution einer neuen, von der Protocatechusäure völlig verschiedenen Bioxybenzoessäure zukommt, und dass demnach für die Protocatechusäure die von V. Meyer zuerst aufgestellte Formel 1, 3, 4 beibehalten werden muss.

Zur Darstellung einer Bioxybenzoessäure von bestimmt feststehender Constitution schien es vor Allem wichtig, von einem sicher als einheitlich charakterisirten Triderivate des Benzols auszugehen. Ein solches ist die Sulfosäure des 1,4 Nitrotoluols



welche von Beilstein und Kuhlberg durch Behandeln von festem Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, und welche, wie diese Forscher ausdrücklich nachgewiesen haben, eine einzige, keine Isomeren enthaltende Substanz ist.

Geht man von diesem Triderivate des Benzols aus, so hat man, um zu einer Bioxybenzoessäure zu gelangen, — die Nitro- und Sulfo-Gruppe in demselben durch OH zu ersetzen, und endlich die Methyl-Gruppe zu Carboxyl zu oxydiren. Um indessen die Constitution der

\*) Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 81.

\*\*) Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 180

so zu erhaltenden Bioxybenzoesäure zu kennen, war es zunächst erforderlich, die Constitution der Nitrotoluolsulfosäure aufzuklären.

Da die Stellung der  $\text{NO}_2$ - zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe in dieser Säure bekannt (1,4) ist, so blieb nur noch die Stellung der Sulfo- zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu bestimmen übrig.

Zu diesem Zweck wurde die nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Nitrotoluolsulfosäure in die Amidosäure und diese in die Diazoverbindung übergeführt, in welcher letzterer die Stickstoffgruppe nach der Methode von Griess eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt wurde.

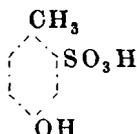
Dies gelingt leicht, wenn man die Diazoverbindung, welche ich durch Behandlung der fein gepulverten Amidosäure mit salpetriger Säure unter Alkohol erhielt, mit absolutem Alkohol unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von ca. 320<sup>mm</sup> kocht. Die Verbindung löst sich dabei unter Entwickelung von Stickstoff und brauner Färbung, und man erhält eine Toluolsulfosäure, deren Kalisalz durch Schmelzen mit Kalihydrat zuerst in ein Kressol und dann weiter durch Oxydation in eine Oxybenzoesäure verwandelt wurde.

Dabei geht die Vertretung des Schwefelsäurerestes durch OH ziemlich glatt vor sich, und man erhält ein flüssiges Kressol. Es schien mir rathsam die Operation an dieser Stelle zu unterbrechen, das Kressol durch Extrahiren der Schmelze mit Aether zu gewinnen und sodann durch nochmaliges Schmelzen mit Kali die Oxydation des Methyl zu Carboxyl zu bewirken. Man erhält so eine Säure, die sich sofort durch ihre schöne Eisenreaction als Salicylsäure ausweist.

Die Säure wurde dadurch gereinigt, dass man den Aetherauszug mit kohlensaurem Ammoniak schüttelte, wobei das noch unangegriffene Kressol unverändert in der ätherischen Lösung bleibt. Die ammoniakalische Lösung wurde dann angesäuert und ihr die Salicylsäure wieder durch Aether entzogen. Darauf wurde dieselbe der Sublimation unterworfen und so in schönen, zolllangen, blendend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 155° C. gefunden wurde, die mit Eisenchlorid die tiefviolette Färbung zeigten und deren Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  entsprach. Aus diesem Versuche ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass die Stellung der Methyl- zur Sulfo-Gruppe in der Sulfosäure des festen Nitrotoluol 1,2 ist, und, da die Nitro-Gruppe gegen die  $\text{CH}_3$ -Gruppe die Stellung 1,4 besitzt, so ergiebt sich die Constitution dieser Nitrotoluolsulfosäure zu 1, 2, 4.

Um dieselbe in eine Bioxybenzoesäure überzuführen, wurde ähnlich wie bei erstem Versuche verfahren, die Nitrosulfosäure in die Amidosäure und diese in die Diazoverbindung übergeführt. Letztere ist eine in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Substanz, die gegen Alkalien ziemlich beständig ist und beim Erhitzen auf Platinblech schwach verpufft. Kocht man diese mit Wasser, so ent-

steht unter Stickstoffentwicklung eine Kressolsulfosäure, die folgende Constitution hat:



Hieraus erhält man die Bioxybenzoesäure, wenn man das Kalisalz mit KOH schmilzt, indem gleichzeitig der Schwefelsäurerest durch OH vertreten und die CH<sub>3</sub>-Gruppe zu COOH oxydirt wird.

Durch Schütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man eine in Nadeln krystallisirende Säure, die noch phenolartige Verunreinigungen enthält.

Man nimmt nun den Aetherrückstand mit Wasser auf, filtrirt vom ungelösten, und setzt zur Lösung etwas essigsäures Blei. Hierauf wird das Blei wieder durch H<sub>2</sub>S ausgefällt, wobei gleichzeitig alle Verunreinigungen mit zu Boden gerissen werden. Das Filtrat ist eine farblose Flüssigkeit, der man durch Aether die Säure entzieht. Sie krystallisirt hieraus in sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Dieselbe ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothbraune Färbung und schmilzt krystallwasserhaltig bei 148<sup>o</sup>.

Trocknet man die Säure bei 120<sup>o</sup>, so verliert sie alles Krystallwasser und schmilzt nun bei 194<sup>o</sup>. Sie lässt sich leicht sublimiren, und man erhält kleine weisse Nadeln, die denselben Schmelzpunkt (194<sup>o</sup>) zeigen.

Das Bariumsalz (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Leider war die Ausbeute an dieser Säure, die ich 2,4 Bioxybenzoesäure nennen will, eine sehr geringe, so dass ich keine weiteren Versuche damit anstellen konnte, doch geht zur Genüge aus den angeführten Eigenschaften hervor, dass dieselbe völlig verschieden von der Protocatechusäure ist, und da ihr die Stellung 1, 2, 4 zukommt, so glaube ich, dass für die Protocatechusäure die von V. Meyer aufgestellte Formel 1, 3, 4 beibehalten werden muss.

#### 196. H. Salkowski: Ueber die Constitution der Chrysanissäure.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie ich kürzlich mitgetheilt habe,<sup>\*)</sup> geht die Chrysanissäure bei Behandlung mit salpetriger Säure in eine Oxyssäure von der Zusammensetzung der Dinitrooxybenzoesäure über. Die zweibasische Natur der-

\*) Diese Berichte IV. 222.