

Die Versuche, die ich nach dieser Richtung hin mit Tyrosin und Ochsenpankreas anstellte, haben mir kein entschiedenes Resultat ergeben. Die geringen Quantitäten des erhaltenen Indols hätten auch vom Eiweiss der Drüse herrühren können und es wäre wünschenswerth, dass andere Chemiker, die sich im Besitz grösserer Quantitäten Tyrosin's befinden, diesen Versuch wiederholen möchten. Zum Schluss benutzte ich die Gelegenheit Hrn. J. H. Jäger aus Leipzig meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für den ausgezeichneten Eifer und die Geschicklichkeit, womit er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützte.

Bern, im Mai 1875.

### 209. H. Limpricht: Ueber Bromsulfo-benzolsäuren.

(Eingegangen am 24 Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf S. 322 dieses Jahrgangs der Berichte theilte ich mit, eine vierte Bromsulfo-benzolsäure gefunden zu haben, welche von den drei bekannten, aus den drei Amidosulfo-benzolsäuren sich ableitenden verschieden sein sollte. Es thut mir leid, diese Notiz so voreilig veröffentlicht zu haben, denn diese vierte aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Bromsulfo-benzolsäure ist identisch mit der aus Sulfanilsäure entstehenden. Am Ende der Notiz versprach ich in einigen Wochen ausführlicher zu berichten und hätte ich so lange gewartet, wäre mir diese Berichtigung erspart geblieben.

Die Untersuchung der aus Brombenzol und Schwefelsäure sich bildenden Bromsulfo-benzolsäure war schon vollendet (vergl. Goslich diese Ber. VIII, S. 352), dagegen noch nicht die der Bromsulfo-benzolsäure aus Sulfanilsäure. Die damals schon vorliegenden Resultate ergaben eine solche Verschiedenheit im Habitus und Löslichkeit der Salze beider Säuren, dass ich glaubte an ihrer Isomerie nicht mehr zweifeln zu dürfen, nichtsdestoweniger aber noch eine zweite Reihe von Versuchen anstellen liess. Bei der Untersuchung der drei isomeren Nitrosulfo-benzolsäuren (diese Ber. VIII, S. 431) hatte ich gefunden, dass zu ihrer vollständigen Trennung und Reinigung von den reinen Amidon ausgegangen werden musste. Die gleiche mühsame und langwierige Methode liess ich zur Reinigung der aus Sulfanilsäure gewonnenen Bromsulfo-benzolsäure anwenden und es resultirte jetzt — wenn also die Bromsulfo-benzolsäure aus Sulfanilsäure zuerst in das Chlorid, dieses dann in das Amid verwandelt und das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Amid endlich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wieder zersetzt wurde — eine Bromsulfo-benzolsäure, deren Salze im Habitus und in der Löslichkeit und deren Chlorid und Amid nicht

mehr von der aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellten Bromsulfobenzolsäure unterschieden werden konnten.

Greifswald, den 22. Mai 1875.

**210. W. Petrieff: Erwiderung auf die Bemerkung van't Hoff's, meine Arbeit über Dibrommalonsäure betreffend.**

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup>: „Ueber Dibrom- und Dioxy-malonsäure“ habe ich unter Anderem über die Resultate der Einwirkung von Brom auf Malonsäure berichtet. Ich fand damals, dass der günstigste Erfolg erzielt wird, wenn man die Säure in Chloroform gelöst anwendet; durch die Anwesenheit von Wasser und Aether dagegen wird der Erfolg beeinträchtigt.

Ich erwähnte, dass bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Malonsäurelösung die Entwicklung einer gewissen Menge Bromwasserstoffsäure und einer ziemlich grossen Menge eines anderen farblosen Gases stattfindet, und dass nach dem Verschwinden der ganzen Menge zugesetzten Broms eine schwere, ölige, neutrale Substanz sich ausscheidet. Die wässrige Lösung enthält etwas Bromprodukt, welches sich beim Abdampfen in weissen, nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Die ölige Flüssigkeit und das Gas wurden damals noch nicht näher untersucht.

Eine gewisse chemische Uebereinstimmung von Cyanessigsäure und Malonsäure in Betracht ziehend, will nun Hr. van't Hoff die Annahmen, zu denen er in Folge seiner Beobachtungen über die Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure gelangte, in analoger Weise auch auf den Verlauf der von mir studirten Reaction übertragen.

Nach der von ihm in seiner, meiner Arbeit gewidmeten Bemerkung<sup>2)</sup> angegebenen Deutung sollen als Produkte meiner Reaction Kohlensäure, Dibromessigsäure und Bromoform resultiren.

Es bliebe mir also eigentlich nichts übrig, als Hrn. van't Hoff zum grossen Danke verpflichtet zu sein, wenn ich nicht eine Deutung dieser Reaction schon vor einem halben Jahre, und zwar auf experimentellem Wege, vorgenommen hätte, welche mich jedoch zu etwas anderen, nicht ganz van't Hoff's Annahmen entsprechenden Resultaten geführt hat. Diese Resultate finden sich bereits in russischer Sprache in den Berichten der Naturforscher (Odessaer Universität), abgedruckt; ich verschob die Mittheilung in einer deutschen chemischen Zeitschrift bis zur Vollendung meiner Arbeit über Malon- und Oxymalonsäuren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 400.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 335