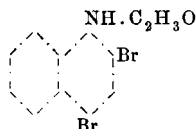


und Benzol gereinigt und lieferte eine weitere Menge von Dibromacetnaphthalid. Im Ganzen ist die Ausbeute gering, da das Bromacetnaphthalid ungefähr 74 pCt seines Gewichtes an rohem Dibromprodukt liefert, welches noch mit einer Substanz von grösserem Bromgehalt verunreinigt ist, die bei der Krystallisation aus Benzol zurückbleibt. Dies Nebenprodukt, welches nur in sehr kleiner Menge erhalten wurde, scheint, soweit ich es bisher untersuchen konnte, kein Tribromderivat zu sein und werde ich später über dasselbe berichten.

Dibromacetnaphthalid krystallisirt im reinen Zustande aus Benzol in weissen, seideglänzenden, faserigen Nadeln, welche leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether und nur schwierig löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleum sind. Sie schmelzen unter theilweiser Sublimation bei 225° C.

Unterwirft man Parabromacetanilid (1 : 4) der weiteren Einwirkung von Brom und verseift nachher das Reactionsprodukt, so erhält man, wie Körner¹⁾ zeigte, Paraorthodibromamidobenzol (1 : 2 : 4). Befindet sich daher das zweite Bromatom im Dibromacetnaphthalid in demselben Benzolring wie die Gruppe $\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, so kann diesem Körper die durch das folgende Schema ausgedrückte Constitution zukommen.



Weitere Versuche zur Bestätigung dieses Punktes sind in Angriff genommen.

London, Atlas Works, Hackney Wick, den 24. Octbr. 1878.

502. E. Baumann: Ueber die Aetherschwefelsäuren der Phenole.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli vom Verfasser.)

In früheren Mittheilungen²⁾ habe ich über das Vorkommen und die Entstehung der Phenolschwefelsäure im thierischen Organismus berichtet. Für die künstliche Darstellung des Kaliumsalzes dieser Säure³⁾ hat sich folgendes Verfahren als vortheilhaft erwiesen:

100 Th. Phenol wurden mit 60 Th. Kaliumhydroxyd und 80—90 Th. Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht; nachdem die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Th. feingepulvertes

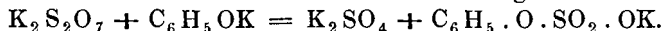
¹⁾ Gaz. chim. ital. 1874, 327.

²⁾ Diese Berichte IX, 54; Pflügers Arch. XIII, 285; Zeitschr. f. physiol. Chem. I, 60.

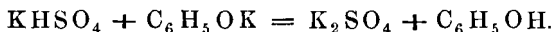
³⁾ Diese Berichte IX, 1715.

Kaliumpyrosulfat allmählig in dieselbe eingetragen. Die Masse wird nun unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 60—70° erhalten; alsdann ist die Reaction im Wesentlichen beendet. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit siedendem Alkohol von 95 pCt. extrahirt und heiss filtrirt. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei glänzender Krystallblättchen von phenolschwefelsaurem Kalium, das durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird.

Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. von der Menge des angewandten Phenols. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



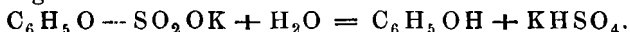
Es ist zweckmässig, während der Reaction die angegebene Temperatur von 60—70° einzuhalten; dieselbe geht auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber viel langsamer, vor sich; erhitzt man bis zum Kochen, so findet leicht eine reichlichere Umwandlung des Pyrosulfats durch das Wasser in Bisulfat statt, welches mit dem Phenolkalium sich in neutrales Sulfat und Phenol umsetzt:



Wird die Flüssigkeit durch reichliche Bildung von Bisulfat sauer, so wird nicht nur eine weitere Bildung von ätherschwefelsaurem Salze verhindert, sondern das schon gebildete wird in diesem Falle wieder zersetzt, die ganze Menge des Phenols scheidet sich dann an der Oberfläche der Masse ab. Aus diesem Grunde sind bei der angegebenen Darstellungsmethode die Verhältnisse so gewählt, dass auf 2 Mol. Phenolkalium nur 1 Mol. Kaliumpyrosulfat kommt; beobachtet man dieselben, so kann in der ganzen Masse niemals die saure Reaction¹⁾ eintreten.

Das phenolschwefelsaure Kalium krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen, die trocken sich fettig anfühlen. Aus einer warm gesättigten Lösung in Weingeist von 60 pCt. wurde es in grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln erhalten. Dieselben sind von Hrn. C. Bodewig gemessen und in der Zeitschrift für Krystallographie I, p. 583 beschrieben worden. Es löst sich in 7 Th. Wasser von 15°; in kaltem, absolutem Alkohol löst es sich kaum, in kochendem Alkohol ist es etwas leichter löslich.

Beim Aufbewahren an feuchter Luft zersetzt es sich zuweilen nach einigen Minuten in Phenol und Kaliumbisulfat:



Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in wässriger Lösung mit einer starken Mineralsäure versetzt wird, bei Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es in wenigen Minuten vollkommen zersetzt. Durch verdünnte Essigsäure wird diese Zersetzung bei län-

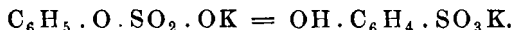
¹⁾ Dieselbe giebt sich zu erkennen durch einen Umschlag der grünen Farbe der alkalischen Flüssigkeit in Gelbroth.

gerem Kochen allmählig bewirkt. Das im Harn enthaltene phenolschwefelsaure Kali wird durch einstündiges Erwärmen des Harns mit verdünnter Essigsäure nicht zersetzt; es üben hier die gleichzeitig vorhandenen Alkalisalze einen schützenden Einfluss auf dasselbe aus. Diese Thatsache ist von Belang für die quantitative Bestimmung der Aetherschwefelsäuren im Harn¹⁾. Gegen die Fäulniss verhält sich das phenolschwefelsaure Kali sehr resistent; 1 g des Salzes in 1 l Wasser gelöst, wurde mit etwas Rindspankreas und einigen Tropfen kohlen-sauren Ammoniaks 10 Tage lang in einem verschlossenem Gefässe auf 40° erwärmt. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit vollkommen gefault; es fand sich aber kein freies Phenol in derselben; das phenolschwefelsaure Kali war vielmehr vollkommen unzersetzt geblieben.

Erhitzt man phenolschwefelsaures Kalium mit Wasser auf über 100° in geschlossenen Gefässen, so ist es nach einigen Stunden vollkommen zersetzt.

Gegen Alkalien zeigt dasselbe wie die äthylschwefelsauren Salze eine grosse Beständigkeit; durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali erfährt es keine Zersetzung, selbst beim Erhitzen auf 150° wird es von demselben nur sehr allmählig angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es gleichfalls nur sehr langsam zersetzt.

Das phenolschwefelsaure Kali kann nicht durch Erhitzen getrocknet werden; das lufttrockene Salz beginnt schon unter 100° sich zu zersetzen. Wird dasselbe aber bei Abschluss aller Feuchtigkeit in einem geschlossenen Rohre erhitzt, so erfährt es erst bei 150—160° unter Schmelzung eine vollkommene Zersetzung. Unter den Zersetzungsprodukten findet sich um so weniger Kaliumbisulfat, je vollkommener die Feuchtigkeit abgehalten war, neben diesem in geringer Menge eine roth gefärbte Substanz. Die Hauptmenge des Salzes ist aber durch eine molekulare Umlagerung in parapbenolsulfosaures Kali übergegangen:



Das durch Umkrystallisiren gereinigte phenolsulfosaure Salz krystallisirte wasserfrei, in verlängerten sechseitigen rhombischen Tafeln. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	15.18 pCt.	15.09 pCt.

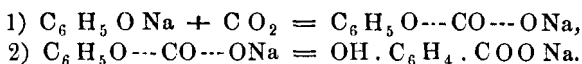
Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, das bei 170° entweicht:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	9.9 pCt.	10.1 pCt.

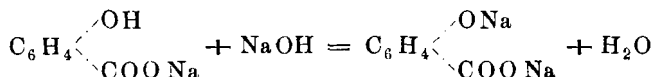
¹⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie I, 70.

Als circa 100 g des phenolschwefelsauren Salzes durch Erhitzen in dieser Weise umgewandelt wurden, ergaben auch die letzten Mutterlaugen noch wohlausgebildete Krystalle von paraphenolsulfosaurem Kalium. Es ist daraus zu schliessen, dass neben der Paraphenolsulfosäure keine der beiden ihr isomeren Sulfosäuren gebildet worden sind.

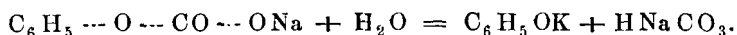
Die beschriebene Umlagerung von Phenolätherschwefelsäure in Phenolschwefelsäure hat einige Analogien in schon bekannten Processen, bei welchen der Vorgang freilich nicht so durchsichtig erscheint, wie in dem hier vorliegenden Falle. Ein nahe liegendes Beispiel einer solchen ist ohne Zweifel die von Kolbe entdeckte Bildung von Oxybenzoensäuren aus Phenolalkali und Kohlensäureanhydrid. Dieser Process verliefte somit in folgenden 2 Phasen:



Diese Erklärungsweise der Bildung der Salicylsäure macht es ferner verständlich, weshalb bei ihrer Darstellung immer nur circa die Hälfte des Phenols in die Säure umgewandelt wird. Denn das durch die Umlagerung der Phenolkohlensäure gebildete salicylsaure Natron wirkt auf das noch vorhandene Natriumhydroxyd unter Wasserabspaltung ein:



und das so gebildete Wasser zersetzt ein weiteres Molekül phenolkohlensaures Natron:



Der Versuch, das phenolkohlensaure Kalium selbst darzustellen, hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen.

Die freie Phenolschwefelsäure hält sich nur kurze Zeit in wässriger oder alkoholischer Lösung; sie kann deshalb im reinen Zustande nicht gewonnen werden. Das Natronsalz ist gleichfalls sehr leicht zersetzlich. Dasselbe wurde in folgender Weise dargestellt: Eine gesättigte Lösung von phenolschwefelsaurem Kali wurde in der Kälte durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt; die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte Lösung wurde sofort mit Natriumhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; die das phenolschwefelsaure Natron enthaltende Flüssigkeit zersetzt sich schon beim Verdampfen auf dem Wasserbade; durch überschüssig zugesetztem Aether wird dasselbe in farblosen Nadeln gefällt, die schnell über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dasselbe nimmt begierig Feuchtigkeit auf und kann nur kurze Zeit aufbewahrt werden. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf circa 130° findet nach einigen Stunden vollkommene Zer-

setzung statt; auch bei der Zersetzung des Natriumsalz wurde Paraphenolsulfosäure erhalten, ob gleichzeitig in diesem Falle noch eine andere Phenolsulfosäure gebildet wird, hat nicht mit Bestimmtheit entschieden werden können.

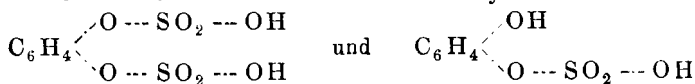
Kresolschwefelsäuren
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdots \text{SO}_2 \cdots \text{OH}$.

Das Kaliumsalz der Parakresolschwefelsäure ist ein constanter Bestandtheil des Pferdeharns,¹⁾ und kommt wahrscheinlich auch im Harn vieler anderer Säugethiere vor, dasselbe kann in reichlichen Mengen aus Pferdeharn genommen werden. Es ist äusserlich kaum zu unterscheiden von dem phenolschwefelsauren Salze und zeigt gegen Wasser, Säuren und Alkalien dieselben Reactionen wie jenes. In Wasser und Alkohol ist es etwas schwerer löslich als das phenolschwefelsaure Kalium. Beim Aufbewahren zersetzt es sich rascher als das letztere. Bei der Fäulniss des Pferdeharns wird es sehr allmählig gespalten, so zwar, dass noch nach Monaten reichliche Mengen desselben in dem faulen Harne vorhanden sind.

Das aus dem aus Pferdeharn gewonnene Salz dargestellte Kresol giebt beim Schmelzen mit Kali Paroxybenzoësäure. Der Pferdeharn enthält aber, wie C. Preusse²⁾ nachgewiesen hat, auch Ortho- und Meta-Kresolschwefelsäure in kleinen Mengen. Das Kaliumsalz der ersteren wurde aus reinem Orthokresol durch die Reaction mit Kaliumpyrosulfat erhalten. Es krystallisirt gleichfalls in glänzenden Blättchen und Tafeln, die in Wasser und Alkohol etwas leichter löslich sind als die Paraverbindung. Aus dem käuflichen Kresol erhält man vorzugsweise die Paraverbindung, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von den isomeren Verbindungen fast vollständig getrennt werden kann.

Die trockenen Kalisalze der Kresolschwefelsäuren gehen beim Erhitzen auf 140—150^o in Sulfosäuren über, deren Lösungen durch Eisenchlorid tief blau gefärbt worden.

Aetherschwefelsäuren der Dioxybenzole



Vom Resorcin wurden die Kalisalze der Mono- und der Diäthersäure in folgender Weise dargestellt: In eine Lösung von 20 Th. Aetzkali in 25 Th. Wasser wurden 20 Th. Resorcin eingetragen, die etwas erkaltete Mischung wird mit 45 Th. von gepulvertem Kaliumpyrosulfat, das allmählig zugesetzt wird, mehrere Stunden lang geschüttelt; nach

¹⁾ Diese Berichte IX, 1389.

²⁾ Zeitschr. d. physiol. Chemie II, Heft 5.

etwa 6 Stunden wurde die Masse auf dem Wasserbade erwärmt und mit nicht mehr als dem doppelten Volumen 90procentigen Alkohols extrahirt. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, es beginnt entweder sofort oder nach einiger Zeit eine krystallinische Abscheidung des diätherschwefelsauren Salzes, das von den anhaftenden gefärbten Materien durch Lösen in Wasser, Füllen mit Bleizucker bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, Entbleien des Filtrats, Eindampfen und Füllen mit Alkohol gereinigt wird. Dasselbe krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, die wasserfrei sind, wie alle bis jetzt dargestellten Kalisalze der Aetherschwefelsäuren von Phenolen.

In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, beim Eindampfen mit Essigsäure wird dieselbe nicht zersetzt, beim Erwärmen mit Salzsäure tritt vollkommene Spaltung ein in Resorcin und Schwefelsäure. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	18.5 pCt.	18.6 pCt.

Von der Resorcindiätherschwefelsäure kann auch ein Barytsalz dargestellt werden, die wässrige Lösung desselben kann indessen nicht unzersetzt abgedampft werden, durch absoluten Alkohol wird aus ihr das Salz $C_6H_4(SO_4)_2Ba$ in weissen Nadeln gefällt. Die Lösung desselben giebt beim Erwärmen mit Salzsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, eine gleiche Menge des letzteren entsteht, wenn das Filtrat des Niederschlages mit Chlorbarium versetzt wird.

Beim Erhitzen auf 160° wird das Kalisalz umgewandelt in resorcin-sulfosaures Salz, dessen Eigenschaften noch nicht genauer ermittelt sind.

Nach Eingabe von 2—3 g Resorcin erscheint im Harn von Hunden das Salz einer Aetherschwefelsäure desselben, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt; dieselbe ist also ohne Zweifel die Diäthersäure (vgl. Resorcinmonätherschwefelsäure).

Zur Gewinnung des monätherschwefelsauren Salzes wird die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher die zuletzt beschriebene Verbindung abgeschieden worden war, mit Schwefelsäure annähernd neutralisirt, so dass dieselbe nur noch einen geringen Ueberschuss an Alkali enthält, nach dem Abfiltriren und Eindampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei der mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Das so erhaltene monätherschwefelsaure Kali krystallisirt in dünnen farblosen Tafeln, aus Wasser in Zwillingskrystallen, die dem asymmetrischen System angehören, (Bodewig, Zeitschr. f. Krystallogr. I, 584). Häufig sind die selben noch verunreinigt durch das zweifach ätherschwefelsaure Salz, das erst durch wiederholte Behandlung

mit absolutem Alkohol völlig abgetrennt werden kann. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	14.3 pCt.	14.0 pCt.

Dieses Salz ist viel leichter zersetzlich als das zweifach äthersaure, häufig tritt die Spaltung schon ein beim Stehen der wässrigen Lösung, Erwärmen mit verdünnter Essigsäure bewirkt gleichfalls Zersetzung. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Violettfärbung, die aber nicht so intensiv ist als die Reaction des Resorcins selbst.

Die den eben beschriebenen entsprechenden Verbindungen des Brenzcatechins wurden in ganz analoger Weise erhalten wie jene. Das Kalisalz der Diätherschwefelsäure wurde in Form eines weissen Krystallpulvers erhalten, das in absolutem Alkohol unlöslich ist; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

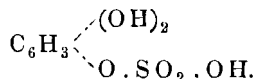
Das Kalisalz der Monätherschwefelsäure des Brenzcatechins krystallisirt nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind, die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Bestimmung des Schwefels ergab:

	Gefunden	O H . C ₆ H ₄ S O ₄ K verl.
S	13.8 pCt.	14.0 pCt.

Vom Hydrochinon wurde nur die monätherschwefelsaure Verbindung in derselben Weise erhalten wie beim Resorcin. Das Kalisalz krystallisirt in rhombischen Tafeln (C. Bodewig l. c. S. 585).

	Gefunden	Berechnet
S	13.7 pCt.	14.0 pCt.

Pyrogallolmonoätherschwefelsäure



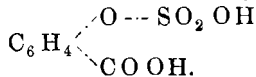
Das Kalisalz derselben wurde nach folgendem Verfahren erhalten. In eine abgekühlte Lösung von 33 Th. Aetzkali im gleichen Gewicht Wasser werden 25 Th. Pyrogallol eingetragen, der braunschwarzen Flüssigkeit werden unter beständigem Schütteln 70 Th. fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat zugesetzt, nach 2—3 stündiger Digestion bei ca. 60° wird die Masse mit Schwefelsäure soweit neutralisirt, dass sie nur noch einen geringen Ueberschuss an Alkali enthält und mit dem doppeltem Volumen absoluten Alkohol's extrahirt. Das Filtrat wird mit absolutem Alkohol versetzt so lange noch ein in Flocken sich absetzender Niederschlag entsteht. Nach nochmaligem Filtriren wird die Flüssigkeit mit absolutem Aether versetzt bis eine bleibende Trübung entsteht; nach einiger Zeit findet sich in derselben eine reichliche

Krystallisation farbloser Nadeln des pyrogallolmonätherschwefelsauren Kaliums.

	Berechnet	Gefunden
S	13.3 pCt.	13.1 pCt.

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es in Pyrogallol und Schwefelsäure gespalten. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung, die durch Spuren von Alkalien in eine schön blaue nach Zusatz von mehr Alkali in die roth violette Farbe übergeht. Vergleicht man diese Reactionen mit denjenigen einer entsprechend verdünnten Lösung von reinem Brenzcatechin, so ist ein Unterschied der ersteren von letzteren nicht wahrnehmbar. Da das Verhalten des Brenzcatechins gegen Eisenchlorid, wie F. Tiemann wiederholt gezeigt hat, mit grosser Regelmässigkeit bei denjenigen Derivaten derselben, welche die beiden Hydroxylgruppen intakt enthalten, und mit nur geringen Unterschieden der Nuancirung wiedergefunden wird, so darf es als wahrscheinlich gelten, dass auch die oben beschriebene Verbindung die beiden intakten Hydroxylgruppen in der Stellung 1.2 enthält.

Aetherschwefelsäuren der Oxybenzoësäuren



Die Darstellung derselben gelingt im allgemeinen durch dieselbe Reaction, welche die Aetherschwefelsäuren der einfachen Phenole liefert.

10 Th. Salicylsäure wurden mit 8 Th. Aetzkali in ca. 26 Th. Wasser gelöst, unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln werden 17 Th. gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium allmählig zugesetzt. Nach einigen Stunden wurde die Masse mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90 pCt. heiss extrahirt, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Aether gemischt, giebt eine Abscheidung einer dicken Flüssigkeit, welche das ätherschwefelsaure Kaliumsalz enthält, dieselbe wird in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt und mit absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt das salicylsäureätherschwefelsaure Kalium in fast farblosen Spiessen.

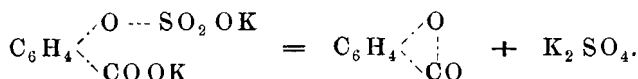
Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	SO ₄ K . C ₆ H ₄ COOK verl.
S	11.2 pCt.	10.9 pCt.

Das Salz ist luftbeständig, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch Säuren wird dieselbe überaus leicht zerlegt, nicht zur Salzsäure sondern schon verdünnte Essigsäure bewirkt diese Zersetzung in der Kälte nach

einiger Zeit schnell beim Erwärmen. Lässt man die mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzte Lösung einige Zeit stehen, so stellt sich allmählig die Farbe der Salicylsäurereaction ein. Normalsauer reagirender Harn bewirkt dieselbe Zersetzung bei Bluttemperatur nach einiger Zeit; menschlicher Harn der so eben mit salicylsäureätherschwefelsaurem Kalium versetzt wurde, giebt an Aether keine Salicylsäure ab; lässt man die Mischung aber über Nacht bei 40° stehen, so werden beim Schütteln derselben mit Aether geringe Mengen Salicylsäure aufgenommen, die von der Spaltung des ätherschwefelsauren Salzes herrühren.

Das salicylätherschwefelsaure Kalium zersetzt sich noch nicht beim Erhitzen auf 150°, zwischen 180 und 190° tritt allmählig vollkommene Zersetzung ein, durch welche Salicylid und andere anhydridartige Verbindungen der Salicylsäure neben schwefelsaurem Kalium gebildet werden:



Bringt man die erhitzte Masse in Wasser so bleibt ein amorpher Körper ungelöst. Durch kochendem Alkohol wird das Salicylid aufgenommen, das beim Erkalten in Krystallwarzen sich abscheidet, die durch Kochen mit Wasser nicht verändert werden, beim Erhitzen mit Alkalien in Salicylsäure übergehen. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde niedriger gefunden als der des reinen Salicylids, ohne Zweifel in Folge Beimengung anderer Anhydride der Salicylsäure.

Die Aetherschwefelsäure der Methoxybenzoesäure findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Eingabe von Methoxybenzoesäure¹⁾. Künstlich wird das Kaliumsalz derselben in der gleichen Weise gewonnen wie die Salicylsäureverbindung. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es nach Zusatz von Aether in farblosen Nadeln, die in feuchter Luft zerfließen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	10.96 pCt.	10.90 pCt.

Dasselbe wird durch verdünnte Säuren nicht so leicht zersetzt als die Salicylsäureverbindung, zerfällt aber vollständig beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Das trockene Salz kann ohne Zersetzung bis auf 200° erhitzt werden, bei 220—225° schmilzt es unter Zersetzung, indem schwefelsaures Kali gebildet wird und eine harzige in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz, die eine dem Salicylid entsprechende Verbindung zu sein scheint. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieselbe wieder in Oxybenzoesäure zurückverwandelt.

¹⁾ Baumann und Heiter Zeitschr. für physiol. Chemie I, S. 244.

Das Kaliumsalz der Paroxybenzoësäure - Schwefelsäure wird wie die isomeren Verbindungen dargestellt, nach Beendigung der Einwirkung des pyroschwefelsauren Kaliums auf die alkalische Lösung der Paroxybenzoësäure wird die Masse mit so viel kochendem Alkohol, als hinreicht um das schwefelsaure Kali völlig abzuschneiden extrahirt, aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten oder nach Zusatz von absolutem Alkohol die Paroxybenzoësäureverbindung in glänzenden Blättchen und Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
S	11.1 pCt.	10.9 pCt.

Dieselbe kann ohne Zersetzung über 200⁰ erhitzt werden, erst bei 250⁰ tritt Zersetzung ein unter Bildung von schwefelsaurem Kalium und gelber in Wasser unlöslicher amorpher Substanzen, die anhydridartige Verbindungen der Paroxybenzoësäure zu sein scheinen.

Die in den Thierkörper eingeführte Paroxybenzoësäure¹⁾ erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der Aetherschwefelsäure derselben.

Bei der Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf eine concentrirte alkalische Lösung von Gallussäure wird znnächst das

Kalisalz einer Monätherschwefelsäure gebildet. $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \dots SO_2 \dots OK \\ COOK. \end{array} \right.$

Dasselbe krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	9.6 pCt.	9.9 pCt.

Die wässrige Lösung zeigt gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten, wie das pyrogallolmonätherschwefelsaure Kalium, mit dem Unterschiede, dass die in der neutralen Lösung durch Eisenchlorid bewirkte Färbung blaugrün erscheint, wie bei Protocatechusäurelösungen. Auch bei dieser Verbindung sind somit die beiden intakten Hydroxylgruppen wahrscheinlich in der 1.2 Stellung.

503. Fr. Kessel: Ueber gebromte Essigsäureäthyläther.¹⁾

II. und III. Mittheilung.
(Eingegangen am 30. October.)

II.

Dem durch die Einwirkung von Brom auf Aethylidenchlorüracetat ($CH_3 \dots CO \dots O \dots CHCl \dots CH_3$) entstehenden zweifach gebromtem Essigäther²⁾ hatte ich, als die wahrscheinlichste Constitution:

¹⁾ Die Ueberschrift der ersten Mittheilung: „Ueber gebromte und gechlorte Essigsäureäthyläther“ habe ich in die obige verändern zu müssen geglaubt da ich die Untersuchungen der gechlorten Derivate bis auf Weiteres verschieben musste.

²⁾ Diese Berichte X, 1994.