

2. Specificisch wirkende Peroxydasen, die, mit Oxygenasen verbunden, die sogenannten Oxydasen (Laccasen) darstellen.

3. Noch aufzufindende Peroxydasen, die in Gemeinschaft mit Wasserstoffsperoxyd im Stande wären, Tyrosin und ähnliche Körper zu oxydiren.

Daraus erhellt: 1. dass der Nachweis, dass Tyrosin von gewöhnlicher Peroxydase im Verein mit Wasserstoffsperoxyd nicht oxydirt wird, nicht zuerst von Bach erbracht ist; 2. dass von genanntem Autor die Idee der specificisch mitwirkenden Peroxydasen aus meiner, ein Jahr früher erschienenen Arbeit entnommen, und dass der ganze Gedankengang seiner Arbeit so sehr dem meinigen ähnlich ist, dass es mindestens befremden muss, wenn Bach diese Abhandlung mit keiner Silbe erwähnt.

Ob nun die etwas primitive Versuchsanstellung, wodurch Bach zu beweisen sucht, dass er wirklich zur specificisch wirkenden Tyrosinase-peroxydase gelangt ist, genügend ist, bleibt weiterer Nachprüfung bedürftig.

Genf, Pflanzenchemisches Laboratorium.

401. C. Graebe und Hermann Kraft: Ueber das Verhalten der Sulfonsäuren in der Oxydationsschmelze.

(Eingegangen am 9. Juli 1906.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hatten wir mitgetheilt, dass die *p*-Toluolsulfonsäure beim Verschmelzen mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd mit sehr guter Ausbeute Benzoësäure liefert und sich gleichzeitig nur in sehr geringer Menge *p*-Oxybenzoësäure bildet. Wir haben nun in gleicher Weise das Verhalten verschiedener Sulfonsäuren der Homologen des Benzols untersucht. Allgemein hat sich ergeben, dass in der Oxydationsschmelze die Methylene zu Carboxyl oxydirt werden, und dass gleichzeitig ein Ersatz der SO₃H-Gruppe durch Wasserstoff erfolgt. Aus *o*-Toluolsulfonsäure entsteht Benzoësäure, aus den Xylolsulfonsäuren die entsprechenden Phtalsäuren und aus Mesitylensulfonsäure Trimesinsäure.

Da nun die Kresole in der Oxydationsschmelze in Oxybenzoësäuren übergehen und die Sulfobenzoësäuren durch Schmelzen mit Alkalien quantitativ die Oxybenzoësäuren liefern und zwar bei derselben Temperatur, bei der die oben angeführten Reactionen erfolgen,

¹⁾ Diese Berichte 39, 794 [1906].

so erschien es auffallend, dass aus den Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe nicht die Oxysäuren entstehen. Es war daher nothwendig, nach einer Erklärung zu suchen. Es erschien nun möglich, dass bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds auf die Seitenketten zuerst Sulfonsäuren von Alkoholen oder Aldehyden gebildet werden und aus diesen dann die Sulfogruppe unter Ersatz von Wasserstoff eliminiert wird. Unsere Versuche sprechen nun dafür, dass die Reaction in dieser Weise aufzufassen ist. Beim Verschmelzen der *o*-Benzylalkoholsulfonsäure mit Kalihydrat auf 220–240° wurde mit einer Ausbeute von 93 pCt. Benzoësäure erhalten. Die Benzaldehydsulfonsäuren werden dagegen beim Erhitzen mit Alkali in ein Gemenge von Benzoësäure und der entsprechenden Oxybenzoësäure übergeführt. *p* Benzaldehydsulfonsäure lieferte 40 pCt. Benzoësäure und 54 pCt. *p*-Oxybenzoësäure von der theoretischen Ausbeute. Es spricht dies dafür, dass zuerst aus der Aldehydsulfonsäure äquimolekulare Mengen der Sulfonsäure des Benzylalkohols und der *p*-Sulfobenzoësäure entstehen. Die erstere geht in Benzoësäure und die zweite in *p*-Oxybenzoësäure über. Aus der *o*-Benzaldehydsulfonsäure wurde ein Gemenge von Benzoësäure und Salicylsäure erhalten.

Obwohl es von vornherein nicht wahrscheinlich ist, dass das Bleisuperoxyd oder das daraus entstandene Bleioxyd die Abspaltung der SO_3H -Gruppe bewirkt, wurde zur Controlle die *m*-Sulfobenzoësäure mit Kalihydrat und den beiden Oxyden des Bleis verschmolzen. Es waren Oxybenzoësäure und nur Spuren von Benzoësäure entstanden.

Hiernach darf man wohl annehmen, dass bei der Einwirkung von Kalihydrat und Bleisuperoxyd auf die Sulfonsäuren der Homologen des Benzols zuerst aus dem Methyl die Alkoholgruppe entsteht, und dass dann der Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff und die weitere Oxydation der Seitenkette zu Carboxyl erfolgt.

Toluolsulfonsäuren.

Unserer ersten Mittheilung ist noch ergänzend hinzuzufügen, dass die Ausbeute von Benzoësäure beim Verschmelzen des *p*-Toluolsulfchlorids mit Kalihydrat und Bleisuperoxyd 78 pCt. der theoretischen betrug, während gleichzeitig nur 2–3 pCt. *p* Oxybenzoësäure erhalten wurden. Dagegen bildet sich von letzterer bei Anwendung von *p*-Toluolsulfamid relativ mehr. Es ist dies jedenfalls dem Umstand zuzuschreiben, dass das Amid ein beständiges Kaliumsalz bildet. 10 g *p*-Toluolsulfamid, 100 g Kalihydrat, 30 g Wasser und 58 g Bleisuperoxyd lieferten durch einstündiges Verschmelzen bei 210–220° 1.9 g Benzoësäure, 2.8 g *p*-Oxybenzoësäure, entsprechend 26.6 und 34.7 pCt., während 8 pCt. des Amids unverändert zurückgewonnen

wurden. Das Amid wurde durch Natriumcarbonat von den Säuren getrennt und diese durch Chloroform geschieden.

Die *o*-Toluolsulfonsäure lieferte auch als Hauptproduct Benzoëssäure, der aber eine reichliche Menge *o*-Kresol beigemischt war. Dass hierbei letzteres und nicht Salicylsäure auftrat, rührt daher, dass ein Theil der Substanz vollkommen verbrannt war und die Menge des Bleisuperoxyds nicht ausreichte, diese Säure zu bilden.

5 g *o*-toluolsulfonsaures Ammonium, 50 g Kalihydrat, 12 g Wasser und 29 g Bleisuperoxyd lieferten 1.3 g Benzoëssäure und 1 g *o*-Kresol. Es wurde während $\frac{3}{4}$ Stunden bei 220° erhitzt. Bei Anwendung des Amids wurde neben Kresol auch Salicylsäure erhalten. 10 g *o*-Toluolsulfonsäureamid mit Kalihydrat und 45 g Bleisuperoxyd ergaben bei halbstündigem Verschmelzen auf 210—220° 2.5 g Benzoëssäure, 1.4 g *o*-Kresol, 1.2 g Salicylsäure und eine geringe Menge einer in Chloroform unlöslichen Säure.

Xylolsulfonsäuren.

5 g *o*-xylol-4-sulfonsaures Natrium, 50 g Kalihydrat, 12 g Wasser und 30 g Bleisuperoxyd lieferten bei halbstündigem Erhitzen auf 210—220° 2.2 g Phtalsäure, entsprechend einer Ausbeute von 70.5 pCt.

Die *m*-Xylol-4-sulfonsäure wird schwieriger angegriffen; es bleiben grössere Mengen unveränderter Sulfonsäure in der Schmelze. Es wurden beim Verschmelzen auf 250—260° nur 33 pCt. Isophtalsäure und geringe Mengen von Benzoëssäure und *m*-Toluylsäure erhalten. Die erhaltene Isophtalsäure schmolz bei 324° und nach dem UmkrySTALLISIREN aus Alkohol bei 345—347°.

Beim Verschmelzen von *p*-xylolsulfonsaurem Natrium bei 250—260° während einer halben Stunde wurden 11 pCt. Terephtalsäure, 26—28 pCt. *p*-Xylenol und Spuren von Oxyterephtalsäure oder Salicylsäure gebildet.

Mesitylensulfonsäure.

5 g mesitylensulfonsaures Natrium, 100 g Kalihydrat, 30 g Wasser und 50 g Bleisuperoxyd wurden während einer halben Stunde auf 240—260° erhitzt. Es wurden 2.6 g mit etwas Uvitinsäure verunreinigter Trimesinsäure erhalten. Die Analyse ergab daher etwas zu viel Kohlenstoff.

0.1662 g Subst.: 0.3192 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₉H₆O₆. Ber. C 51.4, H 2.9.

C₉H₈O₄. » » 60.0, » 4.4.

Gef. » 52.38, » 3.01.

Nach dem Reinigen lag der Schmelzpunkt bei 375—380°. Die Ausbeute an roher Trimesinsäure betrug 55 pCt.

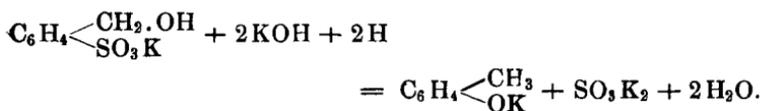
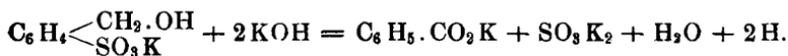
p-Aethylbenzolsulfonsäure.

Beim Verschmelzen von äthylbenzolsulfonsaurem Natrium wurden 10 pCt. Benzoësäure und 15 pCt. *p*-Oxybenzoësäure erhalten. Für 5 g des Natriumsalzes waren 100 g Kalihydrat, 30 g Wasser und 50 g Bleisuperoxyd angewandt worden. Die Temperatur betrug 240—260°. Das erhaltene Product war stark braun gefärbt und enthielt noch ölige Körper beigemengt.

Verhalten der Benzylalkoholsulfonsäure in der Kalischmelze.

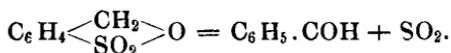
Die *o*-Benzylalkoholsulfonsäure wurde von List und Stein aus Tolylsulton, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ SO_2 \end{array} \right\rangle O$, durch Kochen mit Alkalien erhalten. Der Freundlichkeit von Hrn. Dr. Reinhold List verdanken wir eine Probe dieses Sultons. Dasselbe wurde zuerst mit etwas Alkali gekocht und dann das Salz mit Kalihydrat und etwas Wasser während $\frac{3}{4}$ Stunden auf 220—240° erhitzt. Aus 1.5 g Tolylsulton wurde 1 g Benzoësäure, also 93 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. Ausserdem hatte sich 0.1—0.2 g eines Oeles gebildet, welches nach Kresol riecht. Beim Ansäuern der Schmelze war starker Geruch nach schwefliger Säure aufgetreten.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem das Tolylsulton nicht vorher mit Kalilauge gekocht war, sondern direct mit Aetzkali verschmolzen wurde, lieferten 3.5 g Tolylsulton nur 1.6 g Benzoësäure, entsprechend 64 pCt. Ausbeute. Beim Schmelzen war aber ein starker Geruch nach Bittermandelöl aufgetreten. Gleichzeitig hatten sich 0.5 g eines braunen Oeles gebildet, welches bei 185—187° (716 mm Druck) destillirte und den Eigenschaften nach aus *o*-Kresol bestand. Das Auftreten desselben darf man wohl der Einwirkung des in der Kalischmelze bei der Bildung der Benzoësäure frei werdenden Wasserstoffes zuschreiben.



Doch tritt diese letztere Reaction gegen die erstere, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, erheblich zurück. Salicylsäure war in diesen Schmelzen nicht in nachweisbarer Menge vorhanden.

Dass bei dem directen Verschmelzen des Tolylsulfons auch Bittermandelöl entsteht, beruht offenbar auf einem durch das Alkali bewirkten Abspalten von Schwefeldioxyd:



Verhalten der Benzaldehydsulfonsäure in der Kalischmelze.

Der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz in Basel verdanken wir ein Präparat des nach ihrem Patent¹⁾ dargestellten benzaldehyd-4-sulfonsauren Natriums. Nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Dr. Steiner enthält es 92 pCt. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COH}) \cdot \text{SO}_3\text{Na}$. 10 g dieses Salzes wurden mit 50 g Kalihydrat und 10 g Wasser während $\frac{3}{4}$ Stunden auf 220—240° erhitzt. Die Ausbeute betrug 5.8 g. Durch Behandeln mit Chloroform wurden 2.1 g bei 118—120° schmelzender Benzoëssäure und 3.3 g *p*-Oxybenzoëssäure von 208° Schmelzpunkt erhalten. Die Ausbeute an Benzoëssäure entspricht 40 pCt., diejenige der *p*-Oxybenzoëssäure 54 pCt. der Theorie. Während der Schmelze waren Dämpfe von Benzaldehyd aufgetreten. Es geht hieraus hervor, dass annähernd gleiche Moleküle von Benzoëssäure und *p*-Oxybenzoëssäure entstehen und die Benzaldehydsulfonsäure sich in der Alkalischmelze so verhält, als ob sie zuerst in gleiche Moleküle der Sulfonsäuren von Benzylalkohol und Benzoëssäure übergeführt werde.

Ebenso verhält sich die *o*-Benzaldehydsulfonsäure. Diese Säure wird nach einem Patent von Joh. Rud. Geigy durch Erhitzen von *o*-Chlorbenzaldehyd mit Natriumsulfit erhalten. Die Anilinfarben- und Extract-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy waren so gütig, uns eine Probe des Baryumsalzes zur Verfügung zu stellen. 10 g des *o*-benzaldehydsulfonsauren Baryums wurden in's Natriumsalz verwandelt und genau so verschmolzen, wie oben bei der Verbindung angegeben. Es wurden 4.7 g Säure und 0.5 g eines in Natriumcarbonat unlöslichen Oels, welches dem Siedepunkt nach aus *o*-Kresol besteht, erhalten. Die Säure, mit überschüssigem Kalkhydrat behandelt, lieferte 1.8 g Benzoëssäure und 2.9 g Salicylsäure, entsprechend 36.5 und 52 pCt. Ausbeute.

Zur Controlle des Verhaltens der *o*-Sulfonsäuren von Benzylalkohol und von Benzaldehyd haben wir bei derselben Temperatur (220—240°) und derselben Zeit ($\frac{3}{4}$ Stunden) reine, durch Oxydation der Thio-salicylsäure dargestellte *o*-Sulfobenzoëssäure verschmolzen. Es wurde quantitativ Salicylsäure erhalten, welche vollkommen frei von Benzoëssäure war.

¹⁾ D. R.-P. 154528. Chem. Centralbl. 1904 II, 625.

Verhalten der Sulfobenzoëssäure in der Oxydationsschmelze.

Keines *m*-sulfobenzoësaures Natrium, welches beim Verschmelzen mit Kalihydrat bei 220° eine vollkommen quantitative Ausbeute von *m*-Oxybenzoësäure lieferte, wurde unter genau denselben Bedingungen unter Zusatz von 1 Mol. Bleisuperoxyd verschmolzen. Das Bleisuperoxyd wurde langsam und nur zum kleineren Theil reducirt. Die Ausbeute an *m*-Oxybenzoëssäure betrug 97 pCt; es waren also 2–3 pCt. der Säure durch das Bleisuperoxyd verbrannt worden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff wurde auf Benzoëssäure geprüft. Es war aber nur eine Spur entstanden, genau wie beim Verschmelzen ohne Bleisuperoxyd.

Da bei diesem Versuch die Reduction des Bleisuperoxyds nicht von Anfang an eintritt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass zuerst die Sulfonsäure in Oxybenzoëssäure verwandelt wird und dann erst die Bildung von Bleioxyd erfolgt. Es war nun immerhin möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass das Bleioxyd in der Alkalischmelze bei Gegenwart von Wasser die Elimination der Sulfongruppe als schwefelsaures Blei und ihren Ersatz durch Wasserstoff bewirken kann. Wir haben daher das *m*-sulfobenzoësaure Natrium mit Kalihydrat und Bleioxyd verschmolzen. Es wurde aber, wie bei dem Verschmelzen ohne Oxydationsmittel, nur eine äusserst geringe Menge Benzoëssäure erhalten; die Ausbeute an *m*-Oxybenzoëssäure war fast quantitativ. Das Bleioxyd hatte sich hierbei, wie bei den Versuchen mit Bleisuperoxyd, in die krystallinisch rothe Modification verwandelt.

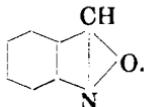
Bleisuperoxyd und Bleioxyd haben demnach in den Oxydationsschmelzen keinen directen Einfluss auf die Elimination der Sulfongruppe.

402. Carlo Baezner und August Gardiol:

Ueber *o*-Nitrobenzophenon und seine Reductionsproducte.

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

Friedländer und Schreiber¹⁾ haben in der Reihe der verschiedenen Reductionsproducte des *o*-Nitrobenzaldehydes einen Anhydrohydroxylamino-benzaldehyd zuerst entdeckt, welchem folgende Constitutionsformel zukommt:



¹⁾ Diese Berichte 28, 1382 [1895].