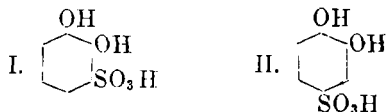


319. Curt Gentsch: Über Brenzcatechin-monosulfosäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Juni 1910.)

Entgegen den Gesetzen über den orientierenden Einfluß zweier Hydroxyl-Substituenten beim Eintritt einer Sulfogruppe in den Benzolkern bezeichnet Cousin¹⁾ seine Brenzcatechin-sulfosäure, welche beim Sulfieren von Brenzcatechin bei Temperaturen bis 100° entsteht, als eine Orthosäure der Konstitution I.



Cousin vergleicht diese Säure mit der schon früher bekannten, durch Kalischmelze aus Phenoldisulfosäure von Barth²⁾ erhaltenen Brenzcatechin-*p*-sulfosäure, für welche die Konstitution II experimentell erwiesen wurde, und erklärt beide Säuren für verschieden. Lediglich dieser Unterschied veranlaßt Cousin, seiner durch direktes Sulfieren entstehenden Säure die einzige sonst noch mögliche, nämlich die Ortho-Konstitution, zuzuweisen.

Als tatsächliche Stütze für die Verschiedenheit der beiden, im übrigen außerordentlich ähnlich reagierenden Säuren bringt Cousin neben dem verschiedenen Aussehen ihrer Salze ausschließlich den Umstand, daß seine Säure ein Bariumsalz mit 4 Molekülen Krystallwasser bildet, während Barth das Bariumsalz seiner Säure wasserfrei beschreibt.

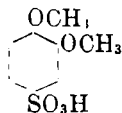
Bei eingehendem Vergleich der beiderseitigen Säurederivate habe ich nicht nur die Ähnlichkeit der von Cousin angeführten Salze in ihrem Aussehen konstatieren können, sondern auch aus der nach Barth dargestellten Brenzcatechin-*p*-sulfosäure ein Bariumsalz erhalten, welches gleichfalls mit 4 Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

Liegt somit kein sachlicher Grund mehr vor, die Säuren Cousins und Barths für verschieden zu erklären, so erbringe ich den Beweis für ihre Identität dadurch, daß ich die bisherige Brenzcatechin-*o*-sulfosäure durch Methylieren in die entsprechende Dimethoxybenzol-sulfosäure übergeführt habe. Sowohl das Kaliumsalz dieser Säure, wie auch ihr Chlorid und Amid stimmen mit dem von

¹⁾ Compt. rend. **117**, 113 [1893] und Ann. chim. phys. [7] **13**, 508—514 [1898].

²⁾ Diese Berichte **12**, 1260 [1879].

L. Paul¹⁾ beschriebenen Kaliumsalz, Chlorid und Amid der Veratrolsulfosäure der Konstitution



überein.

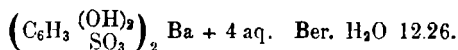
Beim Sulfieren von Brenzcatechin mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu 100° entsteht also die zuerst von Barth beschriebene Brenzcatechin-*p*-sulfosäure.

Die Brenzcatechin-*o*-sulfosäure Cousins ist aus der Literatur zu streichen.

Experimentelles.

Brenzcatechin-*p*-sulfosaures Kalium, durch Kalischmelze aus phenoldisulfosaurem Kalium nach Barth dargestellt, wurde in wäßriger Lösung mit der äquivalenten Menge Chlorbarium umgesetzt und zur Krystallisation gebracht. Das sich zuerst ausscheidende Brenzcatechin-*p*-sulfosaure Barium wird nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten in Form von derben, zu Rosetten vereinigten, rechtwinkligen Prismen oder Nadeln, je nach Konzentration.

0.7535 g Stbst. verloren bei 125° 0.0899 g H₂O, d. i. 11.93%.



Das wasserfreie Bariumsalz ist außerordentlich hygroskopisch. Daß Barth den Krystallwassergehalt übersehen hat, dürfte vielleicht daher kommen, daß er das Salz im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisieren ließ, wobei es anscheinend bereits wasserfrei wurde.

Methylierung von Cousins Brenzcatechinsulfosaurem Kalium.

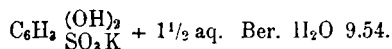
Brenzcatechinsulfosaures Kalium, nach Cousin durch Sulfieren von Brenzcatechin erhalten, wird mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und überschüssigem Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion in wäßrigem Methylalkohol am Rückflußkühler erhitzt, zur Trockne gedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Unter Zusatz von Kupfersulfat wird zur Entfernung von Jod SO₂ eingeleitet, das abgeschiedene Cu₂J₂ abgesaugt und die Lösung mit Pottasche neutralisiert. Nach Abdampfen wird mit Alkohol extrahiert.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2778 [1906].

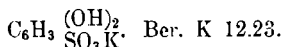
Das so erhaltene dimethoxybenzolsulfosaure Kalium krystallisiert mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser, gerade so wie das von L. Paul beschriebene veratrolsulfosaure Kalium.

Da die von L. Paul für dieses Salz angegebene Analyse anscheinend infolge einer Verwechslung sowohl in der Bruttoformel wie in den Zahlen auf die geforderten Werte nicht stimmt, sei hier der Analysenbeleg angeführt:

0.5463 g Sbst. verloren 0.0533 g Krystallwasser, d. i. 9.76%.



0.4392 g Sbst. (wasserfrei) gaben 0.1503 g K_2SO_4 , d. i. 15.34% K.



Aus dem so erhaltenen dimethoxybenzolsulfosaurem Kalium wurde mittels PCl_5 das Chlorid und aus diesem das Säureamid dargestellt.

Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 74° , der des Säureamids bei 135° , Werte, die mit denen von L. Paul für Veratrolsulfosäurechlorid bzw. -amid angegebenen gut übereinstimmen.

Hierdurch ist die Identität beider Sulfosäuren endgültig erwiesen.

320. Emil Fischer, Helmuth Scheibler und Reinhart Groh: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V. Optisch-aktive β -Amino- β -phenyl-propionsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juni 1910.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ wurde die wechselseitige Umwandlung von aktiver β -Oxybuttersäure in β -Chlorbuttersäure geschildert. Da bei diesen Vorgängen keine Waldensche Umkehrung nachweisbar war, so sprachen wir die Absicht aus, die Versuche auf die β -Aminobuttersäure auszudehnen. Da aber die Herstellung der aktiven Formen dieser Aminosäure einige Schwierigkeiten machte, die wir erst in der letzten Zeit durch Spaltung des Methylesters mit Camphersulfosäure überwinden konnten, so haben wir es vorgezogen, zunächst die β -Amino- β -phenyl-buttersäure im gleichen Sinne zu untersuchen. Sie ist bisher nur in der racemischen Form bekannt, aber sie läßt sich als Formylverbindung durch Chinidin und Chinin leicht in die optisch-aktiven Formen spalten. Wir glauben, beide in reinem Zu-

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, diese Berichte **42**, 1219 [1909].