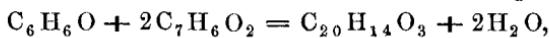
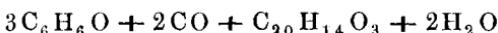


Die Rosolsäure bildet sich hier nach der Gleichung:



welcher auch die als die günstigsten gefundenen Mischungsverhältnisse entsprechen¹⁾.

Der hier besprochene Fall der Rosolsäurebildung gewinnt dadurch an Interesse, dass er ein neues Licht auf die Bildung der Rosolsäure auch nach den Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure wirft. Nachdem man wiederholt bald der Oxalsäure bald dem einen oder andern ihrer Zersetzungprodukte durch Schwefelsäure die wirksame Rolle bei dieser Rosolsäurebildung zugeschrieben hat, scheint uns H. Fresenius²⁾ zuerst unzweideutige Thatsachen dafür beigebracht zu haben, dass sie auf das nascirende Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Folgende Gleichung drückt alsdann die Reaktion aus:



wobei für die etwaige Umwandlung in die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ eine ganz ähnliche wie die oben angedeutete Möglichkeit vorliegt.

Die von uns aufgefundene Reaktion zeigt nun, in welcher Weise das Kohlenoxyd beim Oxal-Rosolsäureprozess weiter verwendet wird. Sie entspricht in der That einer zweiten Phase des Prozesses. Offenbar bildet nämlich das nascirende Kohlenoxyd mit dem Phenol zunächst salicylige Säure, welche aber unter den Bedingungen des Versuchs nicht bestehen kann, sondern sofort weiter zu Rosolsäure umgewandelt wird.

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbeakademie.

217. C. Böttiger: Vorläufige Mittheilungen gemischten Inhalts.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Gewisse Gründe veranlassen mich schon jetzt der Gesellschaft die Angabe einer Reihe von Versuchen vorzulegen, deren Bearbeitung theils noch in der Ausführung begriffen, theils beendet ist.

1) Sulfoparabrombenzoësäure.

Beim Behandeln dieser Säure, resp. ihres Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid entsteht ein bei 155° unter Zersetzung schmelzendes Monochlorid.

¹⁾ Es ist nicht sicher ausgemacht, ob $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ oder $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ die richtige Formel der Rosolsäure ist. Letztere liesse sich leicht aus Ersterer durch Wasserstoffaufnahme erklären, welche durch die schwach reducirende Wirkung des Salicylaldehyds, von dem ein Theil dabei in Salicylsäure übergehen müsste, veranlasst sein könnte.

²⁾ Journ. pr. Chem. N. F. V. 184.

Meine frühere Bearbeitung der verschiedenen Bromsulfosäuren beziehentlich ihres Zusammenhangs mit Bi- und Triderivaten des Benzols ergaben im Allgemeinen keine bestimmte Entscheidung betreffs der Platzfrage der Seitenketten. Von dem Gedanken ausgehend, mit Hülfe fein zertheilter Metalle das Brom zu eliminiren und dergestalt zu einer Sulfonylsäure zu gelangen, wurde ich veranlasst, die alkoholische Lösung des erwähnten Chlorides, welche ohne wahrnehmbare Reactionswärme erhalten wird, mit Zinkstaub zu behandeln.

Indessen schon die beim Eintragen von nur wenig Zinkstaub bewirkte Erhitzung belehrte mich, dass die Reaction in einem andern Sinne verlaufen müsste. Die Flüssigkeit kommt ins Sieden und schäumt leicht über. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler unterbrach ich die Reaction, filtrirte den Alkohol ab und behandelte den rückständigen Zinkstaub, welchem das organische Zinksalz beige-mengt war, mit siedendem Wasser. Nachdem sorgfältiges Suchen die Abwesenheit einer Sulfonylsäure (saures Bariumsalz) dargethan hatte, versetzte ich die Zinksalzlösung mit Salzsäure und schüttelte die gebildete Säure mit Aether aus.

Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 206—208°. Sie enthält Brom und Schwefel. In den alkoholischen Auszügen konnte ich mit Leichtigkeit Chlor- und Brom-zink nachweisen. Dieselben enthalten noch einen in Wasser ganz, in Alkohol leicht löslichen Körper, welchen ich noch nicht untersucht habe. Demnach scheint der Process im Sinne der Zincke'schen Reaction zu verlaufen.

Zwei Analysen des bei verschiedenen Darstellungen gewonnenen Körpers stimmen zwar gut mit einander überein und führen zu ver-hältnissmässig glatten Zahlen, doch glaube ich dieselben erst durch weitere Versuche bewahrheiten zu müssen.

Zur Gewinnung der Substanzen ist meines Erachtens die Verwendung des Chlorides nicht erforderlich, sondern kann freie Säure dienen. Da es mir gegenwärtig an Untersuchungsmaterial fehlt, sehe ich mich zu einer kurzen Unterbrechung der Versuche gezwungen. Ich behalte mir deren Fortsetzung, sowie Uebertragung auf die anderen Bromsulfosäuren vor.

2) Brenztraubensäure.

Bekanntlich wird von den meisten Chemikern für diese Säure



die Formel $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ angenommen. Um weitere Beiträge zur Stütze

dieser Annahme zu gewinnen, habe ich einige Reactionen mit der-selben vorgenommen.

a) Ich behandelte die alkoholische Lösung der Säure eintheils mit granulirtem Zink und Salzsäure, anderntheils mit Zinkstaub in der Kälte. Bei diesen Operationen entweicht kein Wasserstoff. Theoretisch sind demnach die Bildungen von Dimethylweinsäure, resp. Milchsäure gegeben. Der Standpunkt meiner Versuche lässt mich in der That die Bildung dieser Säuren erschliessen.

b) Ferner glaubte ich Blausäure, sowie Ammoniak und Blausäure auf Brenztraubensäure einwirken lassen zu sollen. Durch Verseifen mit Salzsäure hoffte ich alsdann die Synthese von Oxyäthylidenbernsteinsäure oder einer isomeren Asparaginsäure zu bewirken. Im Falle die Tendenz der Kohlensäureabspaltung prädominirt, konnten diese Verbindungen in Milchsäure, resp. Alanin übergehen. Eine sichere Entscheidung über die Natur der gewonnenen Produkte zu geben, bin ich dermalen noch nicht im Stande.

c) Im fünften Hefte der diesjährigen Berichte habe ich die Bildung einiger Schwefelderivate der Brenztraubensäure beschrieben. Neuere, demnächst zu veröffentliche Versuche haben mir ergeben, dass die durch Zersetzung brenztraubensaurer Salze mit Schwefelwasser-

stoff gewonnene Säure nicht $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CS} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, sondern geschwefelte Milchsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHSH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ ist.

In Gemeinschaft mit Hrn. Klinger habe ich es unternommen, die Synthese dieser geschwefelten Säure (einmal aus Sulfaldebyd und Blausäure, dann aus β -Chlorpropionsäure) zu bewerkstelligen. Wir behalten uns die Ausführung dieser Versuche, sowie die Verallgemeinerung derselben vor.

218. C. Böttiger: Ueber einige Uvitinsäurederivate.

(Eingegangen am 24. Mai).

Durch die Untersuchungen A. Baeyer's (Zeitschr. f. Chem. 1868, 119) wurde mit Sicherheit dargethan, dass die aus Brenztraubensäure (Finkh., Ann. 122) entstehende Uvitinsäure identisch mit der von Fittig (Ann. 141 und 147) durch Oxydation des Mesitylens erhaltenen Benzolmethyldicarbonsäure ist. Dieser Forscher nahm auf Grund einiger Betrachtungen für die Guppierung der Seitenketten in diesem Abkömmling eine symmetrische Stellung (1, 3, 5) an. Für die Uvitin-