

Die Anhydrosulfaminisophtalsäure werden wir so bald als möglich weiter untersuchen.

Es scheint aus den eben beschriebenen und früheren ähnlichen Versuchen, welche in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, hervorzugehen, dass die Sulfamingruppe und die Carboxylgruppe in der Orthostellung neben einander nicht existiren können, während es aus denselben Versuchen eben so klar ist, dass sehr beständige Verbindungen existiren, in den diese Gruppen in der Metastellung und in der Parastellung gegen einander vorhanden sind. Einen neuen ähnlichen Fall hat Herr Fahlberg neulich hier aufgefunden und wird er diesen demnächst beschreiben.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 2. Juli 1879.

362. H. Salkowski: Ueber die Paraoxyphenylelessigsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In einer von meinem Bruder und mir¹⁾ vor Kurzem mitgetheilten Untersuchung über die Fäulnisprodukte des Eiweiss ist einer aromatischen Säure von der Formel $C_8H_8O_3$ Erwähnung gethan, welche sich bei der Fäulnis der Hornsubstanz bildet. Es wurde schon damals gesagt, dass die Säure mit keiner der bekannten Säuren von dieser Formel identisch und vielleicht eine der noch unbekannten Oxyphenylelessigsäuren sei.

Um diese Vermuthung, welche wohl hauptsächlich auf der gleichzeitigen Bildung von Phenylelessigsäure bei jenem Vorgang beruhte, zu prüfen, habe ich das Studium der Oxyphenylelessigsäuren unternommen und bin sogleich beim Beginn desselben so glücklich gewesen, auf die gesuchte Substanz zu stossen: die Säure der Hornfäulnis ist Paraoxyphenylelessigsäure $C_6H_4(OH)_pCH_2.COOH$.

Beim Nitriren der Phenylelessigsäure entstehen bekanntlich²⁾ gleichzeitig Para- und Orthonitrophenylelessigsäure. Da ich für meinem Zweck nur der reinen Paraamidosaure bedurfte, so konnte ich die Trennung der Nitrosäuren umgehen und mich zur Isolirung der Paraamidosaure aus dem gemeinschaftlichen Reduktionsprodukt des eleganten, von Hrn. Baeyer³⁾ angegebenen Verfahrens mit einer kleinen Abänderung bedienen, welche ich der Kürze halber hier übergehe.

Die Paraamidophenylelessigsäure ist schon von Hrn. Radziszewski (a. a. O.) beschrieben. Ihre Umwandlung in die entsprechende Oxysäure gelingt sehr leicht, wenn man sie in einem

¹⁾ Diese Berichte XII, 648.

²⁾ Radziszewski, diese Berichte II, 207 und III, 648.

³⁾ Diese Berichte XI, 583.

grossen Ueberschusse von viel dünnter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge von salpetrigsaurem Kali hinzufügt und zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von einer in sehr geringer Menge ausgeschiedenen, braunen Substanz abfiltrirt und wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher die Oxyssäure aufnimmt.

Die so dargestellte Säure enthält noch Nitroverbindungen. Um sie davon zu befreien, löste ich sie in Salzsäure, erwärmte die Lösung mit Zinn, verdünnte, fällte das Zinn durch Schwefelwasserstoff und concentrirte das Filtrat. Hierbei scheidet sich die Säure zum grössten Theil nach dem Erkalten aus, den Rest kann man durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether gewinnen. Die Säure wurde alsdann in das Bleisalz (s. unten) übergeführt, aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und — nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle — aus Wasser umkrystallisirt.

Die Paraoxyphenylessigsäure ist in warmem Wasser sehr leicht und schon in kaltem ziemlich leicht löslich, weniger leicht in salzsäurehaltigem Wasser. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in prismatischen, meist flachen, äusserst spröden Nadeln. Sie schmilzt bei 148° und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	62.94
H	5.26	5.64.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine wenig intensive Färbung, welche im ersten Momente grau violett erscheint, sich aber sofort in ein schmutziges Graugrün umwandelt. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, feinen Nadeln. Die Lösung desselben giebt keine Niederschläge mit Kupfersulfat, Zinksulfat und Cadmiumsulfat. Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Veränderung löst und beim Erkalten theils amorph, theils in mikroskopischen Nadeln abscheidet. Die Analyse dieses Silbersalzes $C_8H_7O_3Ag$ ergab:

	Berechnet ¹⁾	Gefunden
Ag	41.70	41.61.

Mit Bleiacetat giebt die sehr verdünnte Lösung des Ammoniaksalzes keine Fällung. Aus concentrirteren Lösungen fällt ein dichtes, körnigkrystallinisches Salz aus, welches sich in überschüssiger Bleizuckerlösung löst, aber allmählig wieder aus dieser Lösung abscheidet. Die Fällung löst sich auch in viel kochendem Wasser; aus solchen Lösungen, sowie auch aus anfangs klar gebliebenen Mischungen (s. oben)

¹⁾ In der früheren Berechnung (S. 650) befindet sich ein Fehler.

scheidet sich das Bleisalz, $(C_8H_7O_3)_2Pb$, in trüben, etwas gelblich-grauen, harten Krystallkörnern aus, welche nicht einzelne Krystalle, sondern jedes eine kleine Druse darstellen. Diese Krystalle sind wasserfrei. Die Bleibestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pb	40.67	40.65.

Bei längerem Stehen der Lösungen bilden sich ausserdem noch durchsichtige, bräunlichgelbe, glänzende Krystalle, $(C_8H_7O_3)_2Pb + 2H_2O$, welche sämmtlich Zwillinge, wie es scheint des triklinen Systems, darstellen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pb	37.98	37.96
H ₂ O	6.61	6.64.

Dieselben beiden Salze erhielt ich aus der Säure aus Horn, welche auch die obigen Reactionen zeigte.

Das Kalksalz, welches durch Kochen der Säure mit Wasser und gepulvertem Marmor dargestellt wurde, krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche der Formel $(C_8H_7O_3)_2Ca + 4H_2O$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9.66	9.80
H ₂ O	17.39	17.12.

Der Aethyläther konnte bis jetzt nur in Form eines Oeles erhalten werden, welches bei -10^0 noch flüssig blieb. Ebenso verhielt sich die Säure aus Horn. Um einen besseren Anhaltspunkt zur Vergleichung beider Säuren zu gewinnen, wurden die Aether durch Erhitzen mit Jodäthyl und Kalihydrat und Verseifen des Productes in Aethoxyphenylelessigsäure übergeführt. Diese Säure, welche noch nicht analysirt ist, krystallisirte in beiden Darstellungen aus alkoholhaltigem, heissem Wasser in dünnen Blättchen, welche sich auf dem Filter zu einer silberglänzenden Masse zusammenlegten. In kaltem Wasser ist sie unlöslich. Der Schmelzpunkt wurde in beiden Fällen bei 88^0 gefunden.

Nach Vorstehendem und nach der früheren Beschreibung der Säure aus der Wollenfäulniss kann die Identität der letzteren mit der Paraoxyphenylelessigsäure nicht zweifelhaft sein.

Mit der synthetischen Säure habe ich noch einen Versuch ausgeführt, um ihre Stellung in der Parareihe zu bestätigen, welche für das Ausgangsmaterial, die Nitrophenylelessigsäure durch die Oxydation zu Paranitrobenzoëssäure nachgewiesen ist: nämlich ihr Kalksalz mit Natronkalk destillirt. Hierbei wurde ein Oel erhalten, welches abgekühlt und mit einer Spur von Parakresol berührt, strahlig krystallinisch erstarrte und dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Hiernach dürfte dasselbe als Parakresol anzu-

sprechen sein. Etwas Parakresol entsteht auch bei der trockenen Destillation der freien Säure.

Nachschrift. Wie ich schon jetzt mittheilen kann, entstehen reichliche Mengen von Paraoxyphenylessigsäure auch bei der unter bestimmten Bedingungen vor sich gehenden Fäulnisse des Serumalbumins.

Münster i. W., Chem. Laborat. der Akademie.

363. O. Emmerling: Beiträge zur Kenntniss der Abiëtinsäure. (Eingegangen am 18. Juli.)

Die Abiëtinsäure ist öfters der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, unter denen die von Maly besonders hervor zu heben sind. Er ¹⁾ sprach zuerst die Ansicht aus, die Abiëtinsäure entstehe aus dem Colophonium durch Wasseraufnahme, und letzteres sei ihr Anhydrid. Demselben kommt die Formel $O_{44}H_{62}O_4$ zu, die Säure besitzt demnach die Zusammensetzung $C_{44}H_{64}O_5$. Die früher von ihm angenommene Sylvinsäure, welche entstehen sollte, wenn die alkoholische Lösung der Abiëtinsäure mit Salzsäuregas gesättigt wird und welche als nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt betrachtet wurde, erklärte er im Laufe seiner Untersuchungen für unreine Abiëtinsäure. Ausser verschiedenen Salzen hat Maly den Aethyläther $C_{44}H_{62}(C_2H_5)_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ und den Glycerinäther, das Abiëtin dargestellt. Durch Behandeln der Säure mit Natriumamalgam erhielt er Hydrabiëtinsäure, $C_{44}H_{68}O_5$, beim Schmelzen mit Kali neben etwas Propionsäure ein in Kalilauge unlösliches, in Wasser lösliches Salz, welches keine Protocatechusäure enthält. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstanden aus der Säure Kohlenwasserstoffe, von denen er das α , β , γ , δ , ϵ , ζ -Abiëtin unterscheidet.

Spätere Arbeiten von Flückiger, Schreder u. A. werde ich an der betreffenden Stelle erwähnen. Die letzte Arbeit über Abiëtinsäure rührt von Ciamician ²⁾ her, welcher sie der Destillation über Zinkstaub unterwarf. Er erhielt Toluol, Metaäthylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylantracen. Die verschiedenen Wege, welche ich zur Darstellung der Säure eingeschlagen habe, haben alle zu einem gleich guten Präparat geführt. Rein erhält man dasselbe am schnellsten, wenn man das Colophonium mit 70-procentigem Alkohol übergiesst, nach zwei Tagen die Flüssigkeit abgiesst und den Rückstand unter zwei bis dreimaligem Waschen mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 249.

²⁾ Diese Berichte XI, 269.