©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

6. Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure.

Von Georg Malin.

Zum Zwecke der Ausführung einiger Versuche mit Protocatechusäure, namentlich zur Darstellung von Methyl- und Äthylprotocatechusäure benöthigte ich eine etwas größere Menge derselben.

Die vielen Methoden, welche bis jetzt bekannt sind, liefern sämmtlich eine verhältnißmäßig geringe Ausbeute [1]).

Indem ich nach einer neuen suchte, benützte ich die Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium in Bezug auf die Darstellung von Protocatechusäure aus Bromanissäure und von Oxybenzoësäure aus Sulfobenzoësäure gemacht waren. Ich versuchte nämlich aus Sulfanissäure durch schmelzendes Kali Protocatechusäure zu erzeugen.

Sulfanissäure wurde nach der Methode von Zervas [2]) dargestellt und mit überschüssigem Kalihydrat so lange erhitzt, bis das starke Schäumen vorüber war.

Äther entzog der angesäuerten Lösung der Schmelze eine Substanz, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in krystallininischen Krusten zurückblieb und nach mehrmaligen Umkrystallisiren die Formen und Reactionen der Protocatechusäure zeigte. Namentlich wurde die Veränderung der Formen der Krystalle beim Stehen in der Mutterlauge und die schön grüne auf vorsichtigen Sodazusatz

---

[1]) Ich habe bei dieser Gelegenheit, um die von Prof. Barth bereits ausgesprochene Identität von Protocatechusäure mit Carbohydrochinansäure auch durch das Experiment festzustellen, letztere nach der Angabe von Hesse aus Chinasäure durch Behandeln derselben mit Brom dargestellt, und gefunden, daß sie in allen Reactionen und im Schmelzpunkte mit der Protocatechusäure übereinstimmt. Die grüne Reaction mit Eisenchlorid, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Roth übergeht, die Reactionen auf alkalische Kupferoxydlösung und auf salpetersaures Silber, welche als bei beiden Säuren verschieden angegeben wurden, stimmten mit reinen Materialien angestellt vollkommen überein, indem beide Säuren zwar Silberlösung, nicht aber Kupferoxydlösung reducirten.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Band 103. S. 338.

zuerst blau dann roth werdende Farbenreaction mit Eisenchlorid beobachtet. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 198.

Die Analyse ergab $\mathfrak{C}$—54·7, H—4·0 statt der berechneten Θ—54·5, H—3·9. Die lufttrockene Substanz verlor, bei 100° getrocknet 10·5 Pct. Wasser, berechnet 10·5.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 Gr. reiner Substanz Säure aus 1 Loth Sulfanissäure.

Das Erhitzen mit Kali muß, wenn man die eben erwähnte Menge Protocatechusäure erhalten will, öfters geübt werden, um die Dauer desselben sowie die Temperatur richtig ermessen zu können. Erhitzt man zu lange, so bildet sich leicht Brenzcatechin (Hydrochinon) neben unkrystallisirbaren schmierigen Producten. Erhitzt man aber zu kurze Zeit, so findet man häufig einen Theil der Sulfanissäure noch unzersetzt. Etwas Brenzcatechin bildet sich übrigens stets, auch bei vorsichtigem Erhitzen und aus eingetrockneter Mutterlauge sublimirt es von selbst in weißen flimmernden Blättchen, die sich an der Oberfläche der Masse absetzen.

Im Ganzen scheint die Ersetzung von $\mathfrak{S}H\Theta_3$ durch ΘH und der Austritt von $\mathfrak{C}H_3$ ziemlich gleichzeitig zu erfolgen, und es gelang durch früheres Unterbrechen der Schmelzung weder Sulfoparaoxybenzoësäure noch Methylprotocatechusäure abzuscheiden.

Was die Versuche zur Darstellung der Methyl- und Äthylprotocatechusäure betrifft, mit denen ich augenblicklich beschäftiget bin, so erwähne ich nur, daß die Reaction innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu verlaufen scheint, indem ich fast jedesmal statt der erwarteten Säure ein Öl von sehr angenehmem an Guajacol erinnernden Geruche erhielt, das höchst wahrscheinlich aus Methylprotocatechusäure unter Austritt von $\mathfrak{C}\Theta_2$ entstanden war.

Aus Äthyl- oder Bimethylprotocatechusäure müßte auf diese Weise ein Öl entstehen, das identisch oder isomer mit Veratrol oder Kreosol wäre.

Ich hoffe nächstens darüber berichten zu können.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Malin Georg

Artikel/Article: 6. Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure. 23-24