

die nach der Stellung 1, 2, 4 zusammengesetzte zu betrachten. Die Schritt für Schritt daraus entstandene Dioxybenzoesäure wäre also ebenfalls die 1, 2, 4 Säure.

Eben diese Lagerung der Atome im Benzolcomplexe nimmt Max Ascher aus guten Gründen in seiner Säure an. Leider sind die Angaben über die Eigenschaften (wegen der geringen Menge der Substanz) sehr ungenügend für einen vollkommen entscheidenden Vergleich.

Stellen wir die von Max Ascher angeführten Eigenschaften mit den entsprechenden der hier fraglichen sogenannten  $\alpha$  Säure zusammen.

Säure von Ascher.	$\alpha$ Säure.
„Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.“	Löst sich leicht in warmem, schwierig in kaltem Wasser. Fordert 381 Th. Wasser bei 17°, während sich z. B. Oxysalicylsäure in 58, Protocatechusäure nach Hesse in 40—50 Th. löst.
„Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. H <sup>2</sup> O. Trocknet man die Säure bei 120°, so verliert sie alles Krystallwasser.“	Entweder mit $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> O und frei ausgebildeten, plattgedrückten Prismen, oder bei schneller Erkältung kugelförmige Aggregate feiner Nadeln, wozu die ganze Flüssigkeit gesteht, oder bisweilen aus kalter Lösung in sehr langen, weichen Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H <sup>2</sup> O, die schon bei 60° weggehen.
„Mit Eisenchlorid schöne rothbraune Färbung.“	Die früher erwähnte dunkelrothe Färbung (nicht ins Braune).
Schmilzt krystallwasserhaltig bei 148°, getrocknet (bei 120°) dagegen bei 194°.	Schmilzt bei 194°. Eine vorhergehende Schmelzung bei 148° lässt sich auch bei der wasserhaltigen nicht bemerken.

Es ist noch zu früh, diese zum Theil nicht unerheblichen Unterschiede aufzuklären zu suchen. Weitere Angaben über die Säure von Ascher wären allerdings sehr wünschenswerth.

Lund, 24. December 1872.

### 299. C. Liebermann und A. Dittler: Ueber Pentabromresorcin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der letzten Nummer dieser Berichte theilt Hr. O. Hesse für die drei isomeren Bioxybenzole neue Formeln mit, welche schon deshalb nicht wohl annehmbar erscheinen dürften, weil es nicht klar ist, wie man aus dem Phenol durch Einführung eines Hydroxyls für ein H-Atom zu dieser Formulirung gelangt. Die Nothwendigkeit, die Kekulé'sche Auffassung der genannten Verbindungen als C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> aufzugeben,

findet Hesse hauptsächlich in der Existenz des von Stenhouse dargestellten Pentachlor- und Pentabromresorcins, und auch Hr. Stenhouse\*) hebt gelegentlich der Beschreibung dieser interessanten Verbindungen hervor, dass sie im Widerspruch mit der von Kekulé angenommenen Benzolhypothese stehen. Es müsste nämlich beispielsweise

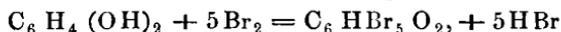
$C_6 H Br_5 O_2$  (Pentabromresorcin) als  $C_6 Br_4$   $\begin{matrix} \nearrow O H \\ \searrow O Br \end{matrix}$  angesehen

werden, in welchem nicht allein der Wasserstoff des Benzolkerns, sondern auch ein H eines Hydroxyls durch Br ersetzt wäre. — Uebrigens kann man seit der Entdeckung des Essigsäure-Chlors auch solchen Verbindungen die Existenzmöglichkeit kaum absprechen.

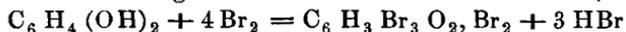
Wir wollen nun einen Versuch anführen, nach welchem das Pentabromresorcin jedenfalls nicht als ein gewöhnliches Substitutionsprodukt des Resorcins erscheint.

Zum Theil wegen der physikalischen Eigenschaften der von Stenhouse beschriebenen pentasubstituirten Orcine und Resorcine waren wir Anfangs geneigt dieselben als Additionsprodukte, und das Pentabromresorcin beispielsweise als  $C_6 H Br_3 (OH)_2, Br_2$  aufzufassen, wonach diese Substanz zwei Atome Wasserstoff mehr als nach der Stenhouse'schen Formel enthält. Wenn aber auch für das Pentabromresorcin nur Brombestimmungen vorliegen, so hat Stenhouse doch für die übrigen Verbindungen, das Pentachlorresorcin und -Orcin die offenbar in dieselbe Kategorie gehören, auch den Wasserstoff sorgfältigst bestimmt und diese Analysen stimmen mit Stenhouse', nicht aber gleich gut mit unsrer Annahme überein. Doch hielten wir eine indirekte Bestimmung für weitaus sicherer, als die Elementaranalyse, wo es sich um so minimale Mengen von Wasserstoff handelt.

Wenn das Pentabromresorcin die von Stenhouse angenommene Formel besitzt, so muss nach der Gleichung:



1 Mol. Resorcin, 5 Mol.  $Br_2$  verbrauchen und dabei 5 Mol. HBr entstehen lassen; wenn ihm dagegen die zweite Formel zukommt, so soll nach der Gleichung:

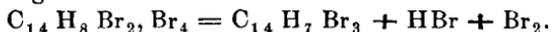


dieselbe Resorcinmenge 4 Mol.  $Br_2$  entfärben und 3 Mol. HBr liefern. Die Unterschiede bei Bestimmung des verbrauchten Broms und der gebildeten Bromwasserstoffsäure fallen demnach sehr bedeutend aus. Da das Pentabromresorcin sehr leicht darstellbar ist, so lässt sich dieser Versuch gut anstellen. Er zeigte mit der Genauigkeit, welche derlei Versuche beanspruchen können, dass die entstehende Verbindung die von Stenhouse angegebene Zusammensetzung besitzt.

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 163, 174.

Trotzdem scheint uns eine Eigenschaft, welche wir am Pentabromresorcin beobachteten der Auffassung dieser Verbindung als Substitutionsprodukt zu widersprechen, und sie als Additionsprodukt zu kennzeichnen. Wir müssen hier an das erinnern, was Gräbe und der Eine von uns, an einem Additionsprodukt des Anthracens, dem Bibromanthracentetrabromid  $C_{14}H_8Br_2, Br_4$  früher wahrgenommen haben.

Wenn man dieses über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt es Dämpfe von  $Br_2$  und  $HBr$  und es entsteht Tribromanthracen nach der Gleichung:



Wenn man das Pentabromresorcin, welches vollkommen scharf bei  $113^0$  schmilzt, auf  $150^0$  erwärmt, so entweichen reichlich Bromdämpfe. Um den Gang der Zersetzung zu kontrolliren, haben wir gewogene Mengen Pentabromresorcins in einem gewogenen Kölbchen im Oelbade bei  $150-160^0$  erhitzt, und mittelst eines Kohlensäurestroms das entwickelte Brom in ein wässrige Lösung von reiner schwefliger Säure geleitet, bis die Entwicklung rother Dämpfe im Kölbchen vollkommen aufgehört hatte. Die Gewichtsabnahme des Kölbchens nach Verdrängung der Kohlensäure durch Luft, sowie die Menge der durch das Brom aus der schwefligen gebildete Schwefelsäure wurden bestimmt, und es zeigte sich, dass die Gewichtsabnahme allein auf das freigewordene Brom zurückzuführen war, und dass dessen Menge ziemlich genau ein Mol.  $Br_2$  auf die Formel  $C_6HBr_3O_2$  betrug. Sonach musste die rückständige Verbindung nach der Gleichung:

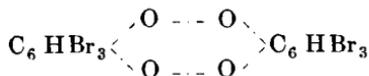


die Zusammensetzung  $C_6HBr_3O_2$  haben.

Die zusammengesinterte Substanz liess sich leicht durch Abwaschen mit Aether, der etwas einer harzigen Verbindung aufnahm, reinigen; sie erschien dann als krystallinisches gelbes Pulver, und besass die oben abgeleitete Zusammensetzung.  $C_6HBr_3O_2$ .

Diese Verbindung enthält 2 H-Atome weniger als dreifach gebromtes Resorcin, von dem sie sich in allen Eigenschaften unterscheidet sie muss aufgefasst werden als  $C_6HBr_3$  , oder wenn man

nur den Chinonsauerstoffen die Fähigkeit zuschreiben will, sich in demselben Molekül gegenseitig zu binden als:



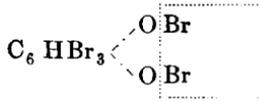
und könnte wohl passend Tribromresorchinon genannt werden.

Dann könnte man das Pentabromresorcin als das Bromadditionsprodukt



betrachten.

Wir verhehlen uns jedoch keineswegs, dass das Tribromresochinon auch aus einem Pentabromresorcin von folgender Struktur entstehen könnte:



Die Formel des Tribromresochinons wollen wir durch weitere Versuche begründen, wir werden dann auch genauere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung machen. Ebenso scheint es uns nothwendig, auch das Pentachlorresorcin und die betreffenden Derivate des Orcins in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

### 300. Karl Heumann: Zur Geschichte der Azoverbindungen.

(Eingegangen am 4. Januar 1873.)

Unter diesem Titel erklärt Hr. Alexejeff in No. 19 dieser Berichte mehrere der von mir in No. 17 beschriebenen Körper als „schon längst bekannt“, indem er damit meine Arbeit gewissermassen als eine mindestens unnöthige Wiederholung zu charakterisiren beabsichtigt; aber man schlage nur die von ihm selbst als Beweise angegebenen Citate nach und man wird darüber erstaunt sein, was Hr. Alexejeff unter „längst bekannten“ Verbindungen versteht.

Zeitschrift für Chemie N. F. II. 269 soll beweisen, dass die von mir unter Anderem erhaltenen Dichlorazoxybenzol und Dichlorazobenzol schon 1866 von Hrn. Swertschewsky in Alexejeff's Laboratorium aus Chlornitrobenzol und Natriumamalgam dargestellt worden sind. Die bezügliche Stelle heisst wörtlich: „Wirklich bilden sich bei dieser Reaction schöne orangerothe Nadeln deren Schmelzpunkt 154,5<sup>0</sup> ist und deren Chlorgehalt auch ganz gut mit dem des Chlorazoxybenzols  $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Cl}_2 \text{N}_2 \text{O}$  übereinstimmt.“ — Weitere Mittheilungen des Hrn. Swertschewsky habe ich nirgends gefunden. Augenscheinlich war der beschriebene Körper nicht rein, denn Dichlorazoxybenzol besitzt eine ganz blassgelbe, fast weisse Farbe. Von Dichlorazobenzol ist übrigens gar keine Rede. Wäre mir diese so dürftige Angabe bekannt gewesen, so würde ich selbstverständlich citirt und Hrn. Swertschewsky's Priorität anerkannt haben, aber da jene Notiz nicht einmal in das Sachregister des betreffenden Bandes der Zeitschrift