

Dieses löst sich ziemlich leicht in Aether und hinterbleibt bei der Verdunstung in durchsichtigen, kugligen, spröden, erstarrten Glastropfen ähnlichen Massen. Auch in Alkohol ist es etwas löslich, doch nicht genügend, um nicht die Annahme zu stützen, dass die aus dem Natronsalz durch  $\text{CO}_2$  gewonnene und in alkoholischer Lösung bleibende Substanz ein Silicobenzoësäurehydrat ist. In Wasser ist das Anhydrid nur spurenweise löslich. Beim Erwärmen mit wässrigem Kali löst es sich leicht und wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht wieder ausgefällt, höchstens entsteht eine Trübung. Wird jetzt Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, so fällt fast die ganze Menge der Silicobenzoësäure aus. Wird die kalische Lösung derselben bis zur Trockne eingedampft und dann in einem geeigneten Apparat weiter erhitzt, so destillirt neben Wasser Benzol über, welches durch die bekannten Reactionen charakterisirt wurde. Erhitzt man Silicobenzoësäureanhydrid an der Luft, so erweicht es zunächst und geht in eine ziemlich flüssige kaum gefärbte Masse über. Bei weiterem Erhitzen entweichen brennbare Dämpfe, und aufgeblähte schwarze Massen hinterbleiben, die selbst bei Weissgluth nicht vollständig verbrennen.

Die vorliegenden Angaben zeigen, dass die Silicobenzoësäure in ihrem Verhalten zwischen Kieselsäure und Benzoësäure steht. Ihre Löslichkeit in Aether und Alkohol, die des Kaliumsalzes in Alkohol, das Verhalten desselben beim Erhitzen mit Kali nähern sie der Benzoësäure, während die Zersetzbarkeit des Kaliumsalzes durch Kohlen-säure und sein Verhalten bei Zusatz von Salzsäure und Ammoniak der Kieselsäure entsprechen.

Ich denke das Studium der hier beschriebenen Körper und ihrer Derivate, unter welchen sich vielleicht auch die Silicohippursäure findet, fortzusetzen.

Heidelberg, März 1873.

### 115. C. Liebermann: Ueber die Abkömmlinge des Cörulignons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Bei meiner ersten Beschreibung des als Nebenprodukt bei der Holzessigreinigung erhaltenen Cörulignons hatte ich von den chemischen Beziehungen dieser Substanz nur anführen können, dass sie zur Klasse der Chinone gehöre, indem sie durch schwache Reductions-mittel unter Wasserstoffaufnahme in farbloses Hydro-Cörulignon übergeht und dieses sich wiederum durch jedes gelinde Oxydationsmittel, in alkoholischen oder in alkalischen Lösungen zum Theil schon durch den Sauerstoff der Luft, in die ursprüngliche Verbindung zurück-

verwandelt. Durch allmäligen Abbau bin ich jetzt dazu gelangt, die Constitution dieser Substanzen sowie einiger ihrer Abkömmlinge aufzuklären.

Auf mehrere übereinstimmende Analysen hin hatte ich damals <sup>1)</sup> dem Cörulignon die Formel  $C_{15}H_{14}O_6$  oder  $C_{30}H_{30}O_{12}$ , dem Hydro-Cörulignon die Formel  $C_{15}H_{16}O_6$  beigelegt, nicht ohne einige Zweifel an ihrer Richtigkeit auszusprechen, weil diese Formeln eben einzig aus der Analyse abgeleitet waren. Als ich durch die unten erwähnten Versuche zu einer etwas veränderten Formel dieser Verbindungen gelangte, zeigten erneute Analysen, dass in Folge der Schwerverbrennlichkeit dieser Substanzen früher fast 1 pCt. C zu wenig gefunden worden war. Hiernach berechnet sich nun die Formel des Hydro-Cörulignons zu  $C_{16}H_{18}O_6$ , welche in vollkommenem Einklang mit der aus den Spaltungs-Produkten abgeleiteten ist.

Das in schönen, dem zwei- und eingliedrigen System angehörenden Krystallen <sup>2)</sup> auftretende Hydro-Cörulignon, welches zudem in der nächsten und einfachsten Beziehung zum Cörulignon steht, erschien am brauchbarsten, um zunächst den Wirkungswerth der vorhandenen Sauerstoff-Atome aufzuklären. Dahin gerichtete Versuche ergaben alsbald, dass im Hydro-Cörulignon zwei durch Alkalimetall oder durch Säureradiale vertretbare H-Atome, demnach also zwei Hydroxyle vorkommen.

Hydro-Cörulignon-Natrium  $C_{16}H_{16}Na_2O_6$  und Hydro-Cörulignon-Kalium  $C_{16}H_{16}K_2O_6$  sind eigelbe, durch Natrium- (resp. Kalium-) Alkoholat in der alkoholischen Lösung von Hydro-Cörulignon hervorgebrachte Niederschläge. Sie sind in absolutem Alkohol unlöslich und verlieren erst bei  $150^{\circ}$  allen Alkohol. Ganz rein reagieren sie neutral, zersetzen sich aber namentlich feucht sehr leicht in Kali und Cörulignon. Wendet man bei der Fällung mehr als die berechnete Menge Natrium-Alkoholat an, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch.

Acetyl-Hydro-Cörulignon  $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$ . Weisse, in Alkohol schwer lösliche Krystalle; Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ .

Benzoyl-Hydro-Cörulignon  $C_{16}H_{16}(C_7H_5O)_2O_6$ . Sublimirter Benzoesäure ähnliche, stark glänzende, in Alkohol sehr schwer lösliche und daher leicht zu reinigende Krystalle. Schmelzpunkt  $244^{\circ}$ . Es entsteht sowohl durch die Einwirkung des Benzoylchlorids als des Benzoesäure-Anhydrids auf Hydro-Cörulignon. In letzterem Falle braucht man nur beide Substanzen im offenen Kölbchen kurze Zeit im Oelbade auf  $150$ — $160^{\circ}$  zu erhitzen, und dürfte sich diese Methode zur Einführung von Benzoyl vielfach empfehlen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1872. S. 749.

<sup>2)</sup> Die von Herrn Prof. Rammelsberg gütigst ausgeführten Messungen sollen in der ausführlichen Abhandlung mitgetheilt werden.

Unter den Reactionen des Cörolignons habe ich bereits früher das Auftreten eines schönen, aber sehr unbeständigen Farbstoffs in der Kalischmelze angegeben. Derselbe wird auch beim Erhitzen von Hydro-Cörolignon mit Jodwasserstoff bei  $200^{\circ}$  erhalten und kann dann schon in fester Form, obwohl noch nicht ganz rein und sehr veränderlich, dargestellt werden. Als Hydro-Cörolignon mit Salzsäure auf  $180\text{--}200^{\circ}$  erhitzt wurde, gelang es, dieselbe Substanz schon im Rohr in langen, farblosen seideglänzenden Nadeln zu erhalten. Wenn man dabei kohlige Nebenprodukte vermeiden will, ist das Einhalten bestimmter Mengenverhältnisse, die in der ausführlichen Abhandlung angegeben werden sollen, von grösster Wichtigkeit. Die mit je 1 gr. Hydro-Cörolignon beschickten Röhren zeigen beim Oeffnen sehr bedeutenden Druck, indem eine grosse Menge eines mit grüner Flamme brennbaren, ätherisch riechenden Gases entweicht. Erkalte man die noch nicht geöffneten Röhren in einer guten Kältemischung ( $-20^{\circ}$ ), so sieht man eine leicht bewegliche farblose Schicht auf der wässrigen Salzsäure schwimmen. Diese Flüssigkeit ist Chlormethyl. Zum sicheren Nachweis wurde dasselbe in Essigsäure-Methyläther verwandelt, indem das aus dem geöffneten Rohr bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Gas, nachdem es zur Absorption etwa mitgerissener Salzsäure ein Kaliröhrchen passirt hatte, in ein kühl gehaltenes, mit einem Gemisch von reinem Eisessig und essigsauerm Natron zur Hälfte beschicktes Rohr geleitet wurde. Wenn alle Luft aus dem Entwicklungs-Apparat verdrängt ist, wird das Gas vollkommen vom Eisessig absorbt. Es wurde so in einer Anzahl Röhren der Eisessig mit Gas gesättigt, und nach dem Zuschmelzen auf  $200^{\circ}$  erhitzt. In diesen Röhren hatte sich viel Chlornatrium abgeschieden, der flüssige Rohrinhalt begann bei ca.  $60^{\circ}$  zu sieden. Durch wiederholtes Fractioniren zerlegten sich die bis  $100^{\circ}$  siedenden Portionen ohne alle Zwischenfractionen in ein bei  $55\text{--}56^{\circ}$ , dem Siedepunkte des Essigsäure-Methyläthers, und ein über  $110^{\circ}$  (Essigsäure) siedendes Produkt. Das aufgefangene Gas war also Chlormethyl ohne eine Spur von Chloräthyl gewesen. Aus ca. 50 gr. Hydro-Cörolignon wurden so gegen 20 gr. Essigsäure-Methyläther erhalten, obwohl bei weitem nicht alles Chlormethyl aufgefangen werden konnte. Der Essigsäure-Methyläther wurde zum Ueberfluss analysirt und seine Dampfdichte bestimmt.

Ein weiterer Versuch zeigte, dass die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Hydro-Cörolignons ausser Chlormethyl nur noch ganz geringe Mengen Kohlensäure enthielten, die wohl von einer secundären Reaction herrühren.

Die aus der Abspaltung der Methylgruppen hervorgehende Verbindung wurde, nachdem die Salzsäure schnell auf Porzellan abgesaugt war, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, woraus sie nun im reinen Zustand in prächtigen, silberglänzenden, zu Rosetten gruppir-

ten Blättern krystallisirt. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. In Alkalien löst sich diese farblose Substanz mit prachtvoller, bei reiner Substanz oft tagelang beständiger Purpurfärbung. Mit essigsauren Metallsalzen giebt sie, meist violette bis blaue, Niederschläge, von denen der durch essigsaures Cadmium hervorgerufene am schönsten gefärbt ist, — die aber ihrer grossen Veränderlichkeit wegen sich nicht zur Analyse eignen. Ueberhaupt wird die Färbung der alkalischen Lösung und der Salze wohl nur durch Oxydation hervorgerufen; aus der ersteren lässt sich die ursprüngliche Substanz nicht mehr ganz rein gewinnen, die letzteren fallen allmählig, und wenn man die farblose Flüssigkeit vom ersten Niederschlage abfiltrirt, setzt das Filtrat blaue, den Küpenblumen ähnliche Häute an der Oberfläche der Flüssigkeit ab.

Die Analysen der silberglänzenden Blättchen führen zur Formel des Hexaoxydiphenyls  $C_{12}H_{10}O_6$ . Eine in schönen farblosen Krystallen erhaltene Acetyl-Verbindung stimmt auf  $C_{12}H_4(C_2H_3O)_6O_6$ . Leider fallen die Zahlen für die möglichen Acetyl-Verbindungen mit denen des Hexaoxydiphenyls fast ganz zusammen; die dargestellten Benzoyl- und Isobutyryl-Verbindungen konnten aber nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden, weil mit der Entfernung des überschüssigen Reagens immer zugleich eine theilweise Zersetzung des gebildeten Produkts eintrat. Mit Chlorpropionyl erhält man



Beim Erwärmen dieser Verbindung mit Natronlauge wird die Abspaltung der Säureradicale durch Eintritt der purpurnen Farbereaction sehr schön sichtbar.

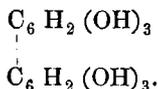
Das Hexaoxydiphenyl ist, obwohl nicht unzersetzt flüchtig, doch noch bei ziemlich hoher Temperatur so beständig, dass die Zinkstaub-Reaction mit Erfolg angewendet werden kann. Dabei wird, neben geringen Mengen eines öligen, ein fester Kohlenwasserstoff erhalten, welcher sich als Diphenyl erweist. Schmelzpunkt  $69-70^\circ$ , Geruch, Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation und Sublimation stimmten mit denen des aus Brombenzol oder nach Pfankuch's Reaction erhaltenen Diphenyls überein. Zu einer genauen Siedepunktsbestimmung reichte das Material nicht aus. Die Analyse ergab die Zahlen des Diphenyls. Das nach Fittig's Vorschrift daraus dargestellte Dibromdiphenyl schmolz, wie angegeben, bei  $164^\circ$  und ergab bei der Analyse nahezu richtige Zahlen:

(gef. 45,37 pCt. C; 2,73 pCt. H; 52,35 pCt. Br.

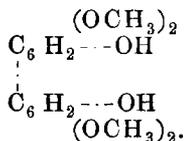
ber. 46,15 pCt. C; 2,57 pCt. H; 51,28 pCt. Br.)

Diese Daten gestatten nun die Constitution der Cörulignon-Derivate festzustellen. Die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_6$  ist offenbar wirklich Hexaoxydiphenyl; die Färbung der alkalischen Lösung im Gegensatz zu der aus Säure farblos erhaltenen Substanz und die leichte Oxydir-

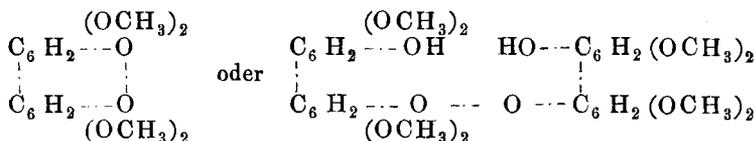
barkeit entsprechen vollkommen dem Verhalten einer Dipyrogallussäure



Das Hydro-Cörolignon ist Tetramethyl-Hexaoxydiphenyl:



Ob Cörolignon das Chinon oder das Chinhydrin dieser Verbindung:



ist, habe ich noch nicht sicher feststellen können, obwohl ich versucht habe, die, nach beiden Formeln verschiedenen, Mengen von Schwefel zu bestimmen, welche sich bei der Reduction des Cörolignons zu Hydro-Cörolignon durch Schwefelwasserstoff (unter kochendem Wasser) abscheiden. — Den chinonartigen Charakter des Cörolignons kann man sehr schön durch Erwärmen desselben mit Pyrogallussäure-Lösung zeigen. Indem Hydro-Cörolignon entsteht, bildet sich aus der Pyrogallussäure, ähnlich wie in den Versuchen von Wichelhaus, das nach Girard und nach Struve durch Oxydation dieser Säure entstehende Purpuro-Gallin.

Beim Behandeln des Cörolignons mit Zinkstaub wurde ein öliger, im Kältegemisch nur zum Theil erstarrender Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Natur sich bisher nicht feststellen liess. Ich führe dies nur deshalb an, weil man bisher in Rücksicht auf das Verhalten des Anisols zu glauben geneigt war, dass Methoxyl-Gruppen in der Zinkstaub-Reaction nicht angegriffen würden. Wäre dies der Fall, so müsste man hier einen sauerstoffhaltigen Körper erhalten; würden aber die Methoxyl- wie die Hydroxyl-Gruppen einfach durch H ersetzt, so müsste Diphenyl entstehen, was beides stattfindet. Es scheint hier eine noch unbekannte Wirkung des Zinkstaubs vorzuliegen.

Schliesslich seien hier kurz einige Versuche erwähnt, welche in der Absicht angestellt wurden, zu erfahren, welchem Bestandtheil des Holzes das Hydro-Cörolignon seine Entstehung verdankt. Die Reaction des Eisenchlorids oder der Chromsäure gestattet, dies selbst da aufzufinden, wo es nur in geringer Menge auftritt.

Bei der Destillation reiner Cellulose (schwedischen Filtrirpapiers

oder gebleichten Kattuns) war weder in der reichlich gebildeten Essigsäure noch in dem theerigen Produkt Hydro-Cörolignon nachweisbar. Ebenso wenig entsteht es aus der Gerbsäure des Holzes, denn als 2 Pfd. Eichenrinde destillirt wurden, war im Destillat nur eine fast zweifelhafte Spur vorhanden. Aus dem Destillat einer gleichen Menge Buchenholz konnte man dagegen  $\frac{1}{2}$  gr. reines Cörolignon darstellen. Also rührt diese Verbindung wohl von einer dem Buchenholz eigenthümlichen Substanz her. Dass diese nicht fertig gebildetes Hydro-Cörolignon ist, ergibt sich daraus, dass der alkoholische Auszug des Buchenholzes mit Eisenchlorid keine violetten Nadeln abscheidet. Das durch Abdampfen des Alkohols gewonnene Harz gab ebensovienig bei der Destillation Hydro-Cörolignon. Letzterer Versuch ist vielleicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, doch scheint aus den bisherigen Versuchen hervorzugehen, dass die das Hydro-Cörolignon erzeugende Substanz in Alkohol unlöslich ist.

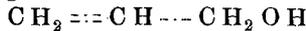
Berlin, Organisches Laborat. der Gewerbe-Akademie.

### 116. Aug. Kekulé und A. Rinne: Ueber die Constitution der Allylverbindungen.

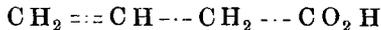
(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 19. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

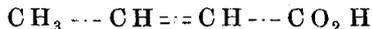
Die Thatsache, dass aus Allylalkohol, dem jetzt ziemlich allgemein und wie wir glauben mit Recht die Formel:



zugeschrieben wird, mit Leichtigkeit Crotonsäure entsteht, hat viele Chemiker veranlasst, für die Crotonsäure die Formel:



anzunehmen. Alle Gründe, die der eine von uns wiederholt zu Gunsten der anderen Crotonsäure-Formel:



vorgebracht hat, sind dabei ohne Berücksichtigung geblieben. Dass eine unbefangene Erwägung aller in Betreff des Allylalkohols und der Crotonsäure bis jetzt bekannten Thatsachen nothwendig zu der Ansicht führen muss, es fände während der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure in irgend welcher Weise eine Verschiebung der dichteren Bindung statt, ist von dem einen von uns schon früher erörtert worden <sup>1)</sup>, und es wurde damals bereits angekündigt, dass wir gemeinschaftlich Versuche begonnen hätten, um durch das Experiment die Frage zu entscheiden, bei welchem Schritt dieser Umwandlung die Verschiebung der dichteren Bindung stattfindet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 162, 319.