

## 288. H. Salkowski: Ueber Nitrophenol und Dioxybenzol.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Es muss auffallend erscheinen, dass man in der neueren Literatur häufig Spekulationen über die gegenseitige Stellung sehr zahlreicher in den Benzolkern substituierend eingetretener Gruppen begegnet, während die bezügliche Constitution mancher der einfachsten hiebei in Betracht kommenden Verbindungen, also der Biderivate des Benzols, deren Kenntniss doch die Grundlage für derartige Betrachtungen bilden müsste, noch keineswegs soweit endgültig festgestellt ist, als es nach der dermalen herrschenden Benzoltheorie möglich erscheint. Zu diesen einfacheren Verbindungen gehören die isomeren Dioxybenzole und zwar insbesondere Resorcin und Hydrochinon, während für das Brenzcatechin die 1.2 Stellung jetzt allseitig als bewiesen angesehen zu werden pflegt. Zwar scheint man sich gegenwärtig vorwiegend der ursprünglich von Petersen aufgestellten, seiner Zeit aber noch nicht genügend durch Thatsachen gestützten Annahme, dass das Hydrochinon ein Para-Körper sei; zuzuneigen (so macht Fittig<sup>1)</sup> die Anerkennung dieser Annahme nur von dem — inzwischen geführten — Nachweis, dass das Dinitrobenzol ein Meta-Derivat sei, abhängig), indessen sind die Uebergänge, welche zu dieser Schlussfolgerung führen doch nicht frei von Widersprüchen.

Die Uebergänge, welche das Hydrochinon mit bekannten Phenol-Derivaten verbinden, sind wesentlich folgende:

1. Körner erhielt<sup>2)</sup> durch Oxydation des Amidophenols aus nichtflüchtigen (bei 114° schmelz.) Nitrophenol Chinon<sup>3)</sup>. Dieser Uebergang pflegt wie alle, welche auf Chinon führen, (vielleicht mit Unrecht) nicht als beweiskräftig angesehen zu werden.

2. Petersen und Baehr-Predari<sup>4)</sup> erhielten aus dem von R. Schmitt aus nichtflüchtigem Nitrophenol erhaltenen bei 218° siedenden Chlorphenol mit Kali Hydrochinon, Faust<sup>5)</sup> erklärte diese Angabe dagegen in der bestimmtesten Weise für einen Irrthum; er erhielt aus demselben Chlorphenol Resorcin.

3. Auch aus einem Jodphenol ist durch Schmelzen mit Kali Hydrochinon erhalten worden, jedoch bestehen bezüglich der Jodphenole selbst noch Zweifel (vergl. die Zusammenstellung von Fittig a. a. O.).

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 183.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. r. de Belg [2] XXIV, 171.

<sup>3)</sup> Nicht Hydrochinon, wie sich im Jahresbericht f. 1867, 615 angegeben findet. Meine frühere Angabe, dass Körner aus flüchtigem Nitrophenol Chinon erhalten habe, beruht auf einem Irrthum.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 157, 127.

<sup>5)</sup> Diese Berichte VI, 1022.

Erinnert man sich ferner daran, dass C. Wurster<sup>1)</sup> noch vor Kurzem auf Grund des bekannten Ueberganges von Benzoldisulfosäure in Resorcin und Terephtalsäure geneigt zeigte, das Chinon (und somit das Hydrochinon) als 1, 3 Derivat anzusehen, so wird man zugeben müssen, dass die „Stellung“ des Hydrochinons und Resorcins, ja selbst ihre Verknüpfung mit bereits bekannten Phenol-Derivaten z. B. mit den isomeren Nitrophenolen noch nicht mit der wünschenswerthen Sicherheit ermittelt ist.

Ich hielt es daher nicht für überflüssig, den Uebergang von einem jetzt gut gekannten Phenol-Derivat, nämlich dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol, welches durch seine Ueberführung in Anisäure und seinen Beziehungen zu Dinitrophenol und Dinitrobenzol<sup>2)</sup> von mir mit Sicherheit als ein 1, 4 Derivat erkannt ist, zu einem Dioxybenzol auf's Neue zu versuchen. Das Resultat meiner Versuche befindet sich in Uereinstimmung mit der Annahme Petersen's: ich erhielt Hydrochinon.

Der Weg, den ich einschlug, war folgender: der Methyläther des bei 114° schmelzenden, völlig reinen Nitrophenols wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das so erhaltene Paraanisidin mit salpetriger Säure in Para-Diazoanisol verwandelt und das schwefelsaure Salz desselben durch Erhitzen mit Wasser zersetzt: hiebei wurde statt des sauren Methyläthers sogleich eine hinreichende Menge von freiem Hydrochinon erhalten, welche zur Feststellung seiner Identität und Reinheit genügte. Ich ging von dem Methyläther des Nitrophenols aus, weil ich bei der bekannten Zersetzlichkeit des Amidphenols nicht hoffen durfte, mit salpetriger Säure zu wohl charakterisirten Körpern zu gelangen.

Von den Eigenschaften der in Betracht kommenden Körper erwähne ich Folgendes:

Das Paranisidin ist eine farblose, an der Luft sich ähnlich wie Anilin bald bräunende, in grossen rhombischen Tafeln krystallisirende Substanz von eigenthümlichem nicht unangenehmen, honigartigem Geruch. Durch Destillation kann es leicht rein erhalten werden, der Siedepunkt liegt bei 245—246° (Faden ganz in Dampf); mit Wasserdämpfen fand ich es im Gegensatz zu den Angaben Brunck's<sup>3)</sup> sehr wenig flüchtig. Es erstarrte am eingetauchten Thermometer bei 51—52°. Ich isolirte es aus dem Reduktionsgemisch nach stattgefundener Reduktion direkt durch Zusatz überschüssiger Natronlauge und Ausschütteln mit Aether.

Die durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes mit wenig Wasser berei-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1547.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 42 und 374.

<sup>3)</sup> Kekulé, Lehrbuch, III, 79.

teten Diazoverbindungen sind von merkwürdiger Beständigkeit. Nachdem ich vergeblich versucht hatte, sie mit Hilfe von Alkohol und Aether in fester Form abzuscheiden, fand ich, dass dies sehr leicht durch direktes langsames Eindampfen der wässrigen Lösung auf einem nur schwach erwärmten Wasserbade gelingt. Die hierbei ausgeschiedenen breiten flachen Nadeln schliessen nur einige wenige Stickstoffbläschen ein; man befreit sie von der Mutterlauge und Spuren anhaftender Oeltröpfchen durch Abpressen zwischen Fliesspapier und wäscht sie einigemal mit Aether-Alkohol. Das schwefelsaure und salpetersaure Diazoanisol wird so in farblosen Krystallen erhalten, welche sich bei längerer Aufbewahrung schwach bräunen; nur das salpetersaure explodirt durch Schlag. Die Analyse ergab im salpetersauren Salz 20.66 pCt. N. (die Formel  $C_6 H_4 (OCH_3) (N_2) NO_3$  erfordert 21.32 pCt., im schwefelsauren Salz 13.23 pCt. S., (die Formel  $C_6 H_4 (OCH_3) (N_2) SO_4 H$  erfordert 13.01 pCt.

In Uebereinstimmung mit ihrem sonstigen Verhalten zersetzen sich die Salze des Paradiazoisols beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren äusserst langsam. Bei lebhaftem Kochen gehören zur vollständigen Zersetzung Stunden, beim Erwärmen auf dem Wasserbad Tage; ich zog es daher vor, die Lösung (in der Regel direkt die durch Einleiten von salpetriger Säure erhaltene Lösung, nachdem etwas absorbirte salpetrige Säure durch gelindes Erwärmen verjagt war) in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf etwa  $140^{\circ}$  zu erwärmen, wobei die Zersetzung vollständig stattfand und ausserdem in Folge des Luftabschlusses ein weit reineres Produkt erzielt wurde. Der grössere Theil der Diazo-Verbindung verwandelt sich hierbei (ebenso beim Kochen in offenen Gefässen) in eine braune dickflüssige Substanz<sup>1)</sup> welche wahrscheinlich im Wesentlichen ein Methyläther des Hydrochinons ist, der kleinere Theil geht in Hydrochinen über, welches dem wässrigen Röhreninhalt durch Schütteln mit Aether entzogen wird. Bemerkenswerth ist, dass auch aus der (verdünnten) Lösung des salpetersauren Diazoanisols auf gleiche Art nicht Chinon, sondern Hydrochinon erhalten wurde.

Durch Abpressen der in dem Aetherrückstande ausgeschiedenen Krystalle zwischen Fliesspapier und Destillation gereinigt, bildete das so erhaltene Hydrochinon eine krystallinische, fast farblose Masse (aus Wasser wurden 6seitige kleine Tafeln erhalten) vom Schmelzp.

<sup>1)</sup> Die Analyse des ersten bei der Destillation dieses noch nicht hinreichend untersuchten Produkts erhaltenen Antheils ergab ein annähernd auf die Formel  $C_6 H_4 (OCH_3) OII$  stimmendes Resultat; beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoff auf ca.  $180^{\circ}$  wurden aufs Neue kleine Mengen Hydrochinon erhalten, im letzteren Falle ausserdem ein beim Oeffnen der Röhre unter starkem Druck entweichendes Gas, das über Wasser aufgefangen mit grünesauerter Flamme brannte (wahrscheinlich  $CII_3 Cl$ ).

171<sup>o</sup> und der durch die Formel  $C_6 N_4 (OH)_2$  verlangten Zusammensetzung (gef. 65.15 C und 5.73 H; ber. 65.45 C und 5.45 H). Es zeigte in concentrirter Lösung die von Wöhler<sup>1)</sup> beschriebenen Reactionen gegen Eisenchlorid, starke Salpetersäure, Silbernitrat, chromsaures Kali (Ausscheidung von Chinhydron) ferner gegen essigsaures Kupfer ( $Cu_2 O$  - Ausscheidung unter Entwicklung von Chinon); mit Schwefelwasserstoff bildete es die charakteristischen kleinen rhomboëdrischen Krystalle  $3C_6 H_6 O_2 + H_2 S$ . Die verdünnte Lösung entwickelte beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln starken Geruch nach Chinon. Durch Eisenchlorid wurden einmal aus einer mässig concentrirten Lösung neben Chinhydron gelbe Krystalle von Chinon erhalten, welche bei 116<sup>o</sup> schmolzen. Mit essigsaurem Blei gab es keine Fällung, war also frei von Brenzcatechin.

Als besonders charakteristisch erwies sich noch die Bildung von Chinizarin beim Erhitzen mit Phtalsäure-Anhydrid und Schwefelsäure. Das nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Auflösen in heissem Alkohol theils beim Erkalten in kleinen glänzenden bräunlichgelben Blättchen auskrystallisirte, theils durch geringen Wasserzusatz ausgefällte Produkt ergab alle von Grimm<sup>2)</sup> angegebenen Reactionen; sublimirt schmolz es bei 193<sup>o</sup>. Das Absorptionsspectrum stimmte mit dem von Kundt beschriebenen überein und war namentlich in ätherischer und schwefelsaurer Lösung sehr brillant.

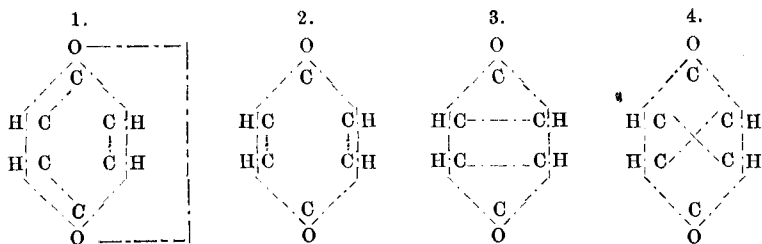
Der Schluss auf die 1.4 Stellung des Hydrochinons und Chinons, welcher sich aus obigen Thatsachen ohne jede Voraussetzung in Betreff eines anderen Benzolderivates ergibt<sup>3)</sup>, ist theoretisch insofern interessant, als er zur Annahme der Auffassung von Gräbe für das Chinon zwingt, falls man an der Benzolformel von Kekulé festhalten will; betont man dagegen nur die ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome, so sind noch mehrere Formeln denkbar, wie sich aus nachstehenden Schematen ergibt, von denen 2. mit der Formel von Petersen<sup>4)</sup> identisch ist:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 51, 145.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 506. Nur die Zinkstaub-Reaction unterblieb selbstverständlich aus Mangel an Material.

<sup>3)</sup> Derselbe befindet sich vollkommen in Uebereinstimmung mit der soeben von Armstrong beschriebenen interessanten Bildung von Dichlorchinon aus Dichlorparanitrophenol, sowie mit dem von C. Wurster u. E. Nölting auf's Neue bestätigten Zusammenhänge zwischen Resorcin und gew. Dinitrobenzol.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VI, 402.



Die früher angekündigten Versuche zur weiteren Feststellung des Zusammenhanges zwischen Paranitrophenol und Anissäure habe ich, obwohl sie fast überflüssig waren, ausgeführt und will ihr Resultat hier kurz angeben.

Das Paranisidin verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff beim Zusammenreiben sehr leicht; die Masse wird zuerst flüssig und dann plötzlich fest. Die Addition in alkoholischer Lösung durch Erwärmen auszuführen, ist weniger vorthellhaft, weil dabei unter Schwefelwasserstoffentwicklung vorwiegend Anisolsulfoharnstoff entsteht, dessen Bildung sich auch bei dem ersteren Verfahren nicht ganz vermeiden lässt. Er scheidet sich beim Behandeln der fest gewordenen Masse mit alkoholischer Jodlösung (von der übrigens bis zum Auftreten der Reaction von freiem Jod nie auch nur annähernd die theoretische Menge verbraucht wurde) neben dem Schwefel aus und kann von demselben durch Schwefelkohlenstoff getrennt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden. Der Anisolsulfoharnstoff bildet kleine seidenglänzende, selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Blättchen von etwa 185° Schmp. und der Zusammensetzung  $[C_6 H_4 (O CH_3) NH]_2 CS$ . Aus der von dem ausgeschiedenen Schwefel und Anisolsulfoharnstoff abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein dunkel gefärbtes, jodhaltiges, für sich nicht unzersetzt destillirbares und mit Wasserdämpfen nur sehr wenig flüchtiges Oel aus. Auch durch Einleiten von Wasserdampf in das auf 170—180° erhitzte Oel konnten nur kleine Mengen einer gelben, bei etwa 270° siedenden, senfölig riechenden Flüssigkeit erhalten werden (gef. 19.78 pCt S; berechnet für  $C_6 H_4 (O CH_3) N CS$  19.39 pCt.), der grösste Theil blieb als ein dunkles Harz zurück. Ich zog es daher vor, das dunkle Oel direkt mit Kupferpulver zu erhitzen. Der furchtbare Geruch des Isocyantrils trat alsbald auf und machte später einem bittermandelartigen Geruch Platz. Die Ausbeute an dem nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° abdestillirten Nitril war sehr unbefriedigend, auch konnte dasselbe selbst durch nochmalige Rectification über Kupfer nicht schwefelfrei erhalten werden. Die Zersetzung durch kochende alko-

holische Kalilauge (Salzsäure war in diesem Falle leider unanwendbar) fiel noch unbefriedigender aus; es entstand eine braune, sich bei Luftzutritt sofort lebhaft grün, beim Ansäuern roth färbende Flüssigkeit, aus der nur in einem Falle kleine Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Säure isolirt werden konnten. Dieselbe erwies sich durch ihren Schmelzpunkt ( $176\text{--}177^\circ$ ) als Anissäure.

Ich habe ferner versucht, das durch trockne Destillation der Bromanissäure mit Alkalien entstehende Bromanisol auf dem früher angegebenen Wege in eine Methoxybenoëssäure überzuführen. Die Bromanissäure, welche man am besten durch Bromiren der Anissäure unter heissem Wasser darstellt, schmilzt im reinen Zustande bei  $213$  bis  $214^\circ$ . Da die Ausbeute von Bromanisol aus derselben eine äusserst geringe ist (am höchsten fand ich sie noch bei Destillation mit Natronkalk, jedoch entsteht auch hierbei wesentlich Phenol), liess ich mich verleiten, auch ein etwas niedriger schmelzendes und vielleicht durch Isomere verunreinigtes Material anzuwenden und erhielt in Folge dessen ein unklares Resultat. Das erhaltene Bromanisol zersetzte sich mit Jodmethyl und Natrium nur äusserst träge beim Erwärmen und erwies sich freilich schon hiedurch von dem aus Paranitrophenol erhaltenen, bei welchem die Reaction, einmal eingeleitet, stürmisch verläuft, verschieden; bei der Oxydation des entstandenen Cresolmethyläthers konnten aber nur Spuren einer hochschmelzenden ( $160\text{--}170^\circ$ ) Säure aufgefunden werden (Anissäure?). Nimmt man an, dass die Bromanissäure der Nitroanissäure entsprechend constituirt ist,  $\text{OCH}_3$  und Br also in der 1.2 Stellung enthält, so wäre die Verbrennung einer etwa vorübergehend entstandenen Ortho-Methoxybenzoëssäure erklärlich.

Königsberg i. Pr., Universitäts-Laboratorium, den 15. Juli 1874.

### 289. K. Zaleski: Ueber die Identität der Walter'schen Moringasäure mit der Oelsäure.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im chemischen Laboratorium des technischen Instituts zu Krakau fand Prof. Radziszewski eine authentische Sammlung von Präparaten, die vor Jahren von Walter dargestellt worden sind, und darunter eine ansehnliche Menge Moringasäure<sup>1)</sup>. Aufgefordert von

<sup>1)</sup> Walter erhielt die Moringasäure neben der Behensäure und anderen fetten Säuren aus dem Behenöl, dem fetten Oel der Behennüsse (*Moringa aptera*). Nach der von Walter ausgeführten Analyse, wobei er 74.9 pCt. C, 11.8 pCt. H und 13.3 pCt. O erhielt, entspricht dieser Säure die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ . Ihr specifisches Gewicht = 0.908 bei 12.5 pCt. C. *Comptes rendus* Bd. XXII, S. 1145 und *Annalen der Chemie u. Pharmacie* Bd. LX 272.