

nügte, um den Schmelzpunkt der Säure und die Unlöslichkeit des Baryumsalzes festzustellen.

Bei Berücksichtigung der gleichzeitigen Bildung von Dimethyläthyl- und Methyläthylbenzol kann kein Zweifel darüber bestehen, dass dieser letzte Kohlenwasserstoff symmetrisches Triäthylbenzol ist.

Ein Versuch, diesen Körper durch Darstellung des Baryumsalzes seiner Sulfosäure leichter rein zu gewinnen, führte nicht zum Ziel, da dieses Salz wie seine beiden niedrigeren Homologen ziemlich schwer löslich ist und ausserdem beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure starke Verkohlung eintritt.

Ich werde demnächst weitere Mittheilung darüber zu machen haben, dass auch andere Methylketone sich bei der Condensation durch Schwefelsäure in analoger Weise verhalten, wie das Methyläthylketon; — wenigstens habe ich dies für das Methylpropylketon bereits constatiren können.

Ausserdem beabsichtige ich, die Untersuchung auch auf die nicht der aromatischen Reihe angehörnden Condensationsprodukte der höheren Ketone auszudehnen.

Rostock, den 28. October 1874.

#### 416. Eugen Demole: Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 30. October.)

Die Frage, ob Hydrochinon und Brenzcatechin in einander übergehen können, ist häufig, sowohl bejahend als verneinend, beantwortet worden. Früher glaubte man, Protocatechusäure gebe bei der Destillation, je nach den Bedingungen, das eine oder andere Dioxybenzol; man weiss jetzt, dass diese Angabe irrig war, dass diese Säure nur Brenzcatechin und kein Isomeres zu liefern im Stande ist.

Ueberzeugt, dass eine der wichtigsten Aufgaben der Stellungenchemie in der Sonderung der zu Uebergängen benutzten Reactionen und der Entscheidung der Frage liege, ob Umwandlungen, wie die angedeutete wirklich vorkommen oder nicht, unternahm ich eine sorgfältige Prüfung der von Lautemann<sup>1)</sup> herrührenden und seither noch nicht wieder untersuchten Angabe, dass die Oxysalicylsäure, wie man dies früher fälschlich von der Protocatechusäure behauptete, bei der Destillation die beiden erwähnten Dioxybenzole liefere.

Meine Versuche ergaben ein mir selbst im höchsten Grade überraschendes und unerwartetes Resultat. Erst nachdem ich dasselbe mit aller möglichen Vorsicht oftmals bestätigt, so dass es mir un-

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. 120, p. 313.

möglich ist, noch an der Richtigkeit desselben zu zweifeln, entschliesse ich mich, meine Versuche zu veröffentlichen. Dieselben ergaben:

Die Oxysalicylsäure Lautemann's ist ein Gemisch von Protocatechusäure und der (zuerst von Liechti rein erhaltenen) Oxysalicylsäure. Die Bildung von viel Brenzcatechin neben Hydrochinon in Lautemann's Versuch ist also aufgeklärt.

Nichts desto weniger giebt vollkommen reine, absolut von Protocatechusäure befreite Oxysalicylsäure bei der Destillation je nach den Bedingungen entweder nur Hydrochinon, oder ein Gemenge desselben mit wechselnden, aber immer im Verhältniss zum Hydrochinon kleinen Mengen von Brenzcatechin.

#### Jodsalicylsäuren.

Lautemann stellte zuerst die Jodsalicylsäure dar. Er giebt ihren Schmelzpunkt zu  $196^{\circ}$  an. Mit Kali giebt sie nach ihm Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkt  $193^{\circ}$ , welche destillirt viel Brenzcatechin neben etwas Hydrochinon lieferte.

Liechti<sup>1)</sup> wiederholte einen Theil von Lautemann's Versuchen, kam aber zu andern Resultaten. Nach ihm schmilzt die Jodsalicylsäure bei  $184^{\circ}$ , die daraus erhaltene Oxysalicylsäure bei  $183^{\circ}$ . Liechti<sup>2)</sup> hält daher Lautemann's Angabe ( $193$  statt  $183$ ) für einen Druckfehler. Ich vermag an diesen Druckfehler nicht zu glauben, da Lautemann 2 Mal (S. 313 u. 316) diese Temperaturangabe macht. Ich werde weiter unten zeigen, dass man, wenn man von einer bei  $180$ — $186^{\circ}$  schmelzenden Jodsalicylsäure ausgeht, durch die Kalischmelze wirklich eine bei  $193^{\circ}$  schmelzende Oxysäure erhält.

Was die Dijodsalicylsäure anbetrifft, so zersetzt sie sich nach Lautemann bei  $212^{\circ}$ ; nach Liechti soll sie schon bei  $193^{\circ}$  sich zersetzen und bei  $197^{\circ}$  Jod abscheiden. Ich werde diese Angaben weiter unten noch berühren.

Ich bereitete Jodsalicylsäure nach der Angabe von Liechti mittelst Jod und Jodsäure und trennte die gebildeten Säuren (Mono- und Dijodsalicylsäure) nach der von demselben Chemiker empfohlenen Methode, mittelst der Natriumsalze. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein erhaltene Monojodsalicylsäure schmilzt, genau wie Liechti angiebt, bei  $184^{\circ}$  ohne Zersetzung, und dieser Schmelzpunkt bleibt bei wiederholtem Umkrystallisiren constant. Mit sehr reinem Kali (frei von Chlorür und nur sehr wenig Carbonat enthaltend) so lange geschmolzen, bis verdünnte Schwefelsäure in einer Probe keinen Niederschlag (Jodsalicylsäure) mehr gab, lieferte sie Oxysalicylsäure, deren Schmelzpunkt ich, in Uebereinstimmung mit Liechti, bei  $183^{\circ}$  fand.

<sup>1)</sup> Liechti, Annalen, Suppl. 7, p. 129 ff.

<sup>2)</sup> l. c. p. 146.

Ganz anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man, anstatt von der vollkommen reinen, constant bei  $184^{\circ}$  schmelzenden Jodsalicylsäure auszugehen, die noch nicht gereinigte; bei  $180-186^{\circ}$  schmelzende Jodsalicylsäure mit Kali schmilzt. Man erhält dann die bei  $183^{\circ}$  schmelzende Oxysäure nicht; vielmehr schmilzt das Produkt nunmehr bei  $170-190^{\circ}$ . Unterwirft man dasselbe einer fractionirten Krystallisation, so spaltet es sich alsbald in zwei sehr ungleichlösliche Substanzen von verschiedenen Schmelzpunkten; bei dieser Operation erhält man u. a. Fractionen, welche constant bei  $193^{\circ}$  zu schmelzen scheinen, die sich aber bei weiterem Umkrystallisiren ebenfalls in die beiden Componenten spalten. Man erhält so schliesslich 2 Säuren, deren Schmelzpunkte sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr ändern. Da die Differenz der Löslichkeit erheblich ist, so gelingt die Trennung ohne allzugrosse Schwierigkeiten. Die schwerer lösliche ist Protocatechusäure. Sie giebt die sehr charakteristische Reaction mit Eisenchlorid in deutlichster Weise und schmilzt constant bei  $199^{\circ}$ . Die leichter lösliche ist Oxysalicylsäure. Sie schmilzt bei  $183^{\circ}$  constant und giebt mit Eisenchlorid die reine, tiefblaue, mehrere Tage lang beständige Färbung. Beide Säuren ergaben bei der Analyse die für  $C_7 H_6 O_4$  berechneten Zahlen.

Die Entstehung von Protocatechusäure aus einer Jodsalicylsäure ist einigermassen befremdend. Nimmt man an, dass der gewöhnlichen Monojodsalicylsäure eine Isomere beigemischt sei, so ist

damit nichts erklärt, denn die Protocatechusäure  $C_6 H_3$   $\left. \begin{array}{l} \text{COOH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (4)} \end{array} \right\}$

enthält überhaupt keine OH-Gruppe in der Stellung der Salicylsäure, da sie bekanntlich durch Einführung einer OH-Gruppe sowohl in die Oxy-, als in die Paraoxybenzoësäure entsteht. Es stieg mir daher der Gedanke an die Möglichkeit auf, dass, durch eine allerdings wenig wahrscheinliche Wanderung der OH-Gruppe während der Jodirung, die Jodsalicylsäure mit Jodoxybenzoësäure oder Jodparaoxybenzoësäure vermischt sei. Dies ist indessen nicht der Fall. Behandelt man nämlich das Gemenge von Mono- und Dijodsalicylsäure, welches bei der Jodirung entsteht, mehrere Tage mit Natriumamalgam bis zur vollständigen Entfernung des Jods, so erhält man reine Salicylsäure mit allen charakteristischen Reactionen und dem constanten Schmelzpunkte  $157-158^{\circ}$ .

Wie erklärt sich nun die Entstehung der Protocatechusäure aus roher Jodsalicylsäure?

Es ist mir gelungen, diese Frage vollständig zu beantworten und zugleich zu zeigen, wieso auch Lautemann bei seinem Versuch nicht reine Oxysalicylsäure, sondern ein Gemenge derselben mit viel Protocatechusäure erhalten musste. Ich habe nämlich gefunden, dass erstens

die von Lautemann verarbeitete Jodsalicylsäure sehr viel Dijodsalicylsäure enthält, und dass zweitens die reine Dijodsalicylsäure beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure liefert.

Die Jodsalicylsäure ist von der Dijodsalicylsäure schwierig vollkommen zu trennen und es bedarf eines sehr sorgfältigen Arbeitens, um die Säure rein, vom Schmelzpunkte  $184^{\circ}$  zu erhalten; ist der Schmelzpunkt höher, so kann man sicher sein, dass sie mehr oder weniger Dijodsalicylsäure enthält. Nun giebt Lautemann den Schmelzpunkt der Monojodsalicylsäure zu  $196^{\circ}$  an, und eine Säure von diesem Schmelzpunkte enthält nach meinen Erfahrungen ungefähr  $\frac{3}{4}$  Dijodsalicylsäure<sup>1)</sup>. Diese Säure hat er verschmolzen, und so kam es, dass er, wie die folgenden Versuche zeigen werden, viel Protocatechusäure und folglich bei der Destillation hernach viel Brenzcatechin erhalten musste, während die reine Oxysalicylsäure vorwiegend Hydrochinon liefert.

Um die Bildung der Protocatechusäure zu erklären, war ich also genöthigt, die Produkte, welche die Dijodsalicylsäure in der Kalischmelze liefert, zu untersuchen.

#### Einwirkung von schmelzendem Kali auf reine Dijodsalicylsäure.

Lautemann<sup>2)</sup>, welcher diesen Versuch angestellt hat, erhielt hierbei eine Mischung von Gallussäure und Pyrogallussäure, welche er weder vollkommen von einander trennen noch für die Analyse rein erhalten konnte. Derselbe Chemiker sagt, dass die Dijodsalicylsäure bei  $212^{\circ}$  sich unter Bräunung zersetzt, während dies nach Liechti schon bei  $193^{\circ}$  erfolgen soll. Ich habe gefunden, dass diese Zersetzung nicht vor  $220^{\circ}$  stattfindet, und dass, wenn sie bei niedriger Temperatur eintrat, die Säure noch Monojodsalicylsäure beigemischt enthielt. Ich reinigte die Dijodsalicylsäure durch Darstellung ihres Natriumsalzes, welches bekanntlich viel schwerer löslich ist, als das der Monojodsalicylsäure. Indem man dasselbe häufig unkrystallisirt und die schwerer löslichen Antheile sammelt, erhält man reine Dijodsalicylsäure, welche unter Jodentwicklung zwischen  $220$  und  $230^{\circ}$  schmilzt. Da ich gefunden hatte, dass die niedriger schmelzende und sich zersetzende Dijodsäure noch Monojodsäure enthält, schien es mir wichtig, die Reinheit der bei  $220$ — $230^{\circ}$  schmelzenden Säure durch die Analyse zu constatiren. Sie ergab:

<sup>1)</sup> Ich zweifle nicht, dass Lautemann für die von ihm ausgeführten Analysen eine Monojodsalicylsäure dargestellt hat. Wahrscheinlich aber hat er nur für die Analysen ganz reines Material angewandt, dessen Schmelzpunkt er vielleicht nicht nochmals bestimmte. Wenigstens kann ich mir seine irrigen Schmelzpunktsangaben und die gut stimmenden Analysen nicht anders erklären.

<sup>2)</sup> Ann. 120, S. 317.

Berechnet für Dijodsalicylsäure.		Gefunden.
J	65.12	64.92.

Um mich noch des Bestimmtesten zu überzeugen, dass auch hier nur ein Abkömmling der Salicylsäure vorlag, behandelte ich die Säure bis zur vollständigen Entjodung mit Natriumamalgam. Die erhaltene Salicylsäure schmolz bei 157°.

40 Grm. dieser reinen Dijodsalicylsäure wurden in 2 Portionen mit dem doppelten Gewicht reinen Kalis, unter Zusatz von Wasser eingedampft, bis eine Probe beim Ansäuern keinen Niederschlag mehr gab. Ich löste dann in Wasser, säuerte an, filtrirte von einem schwarzen unkrystallisirbaren Harze ab und extrahirte mit Aether. Ich erhielt circa 12 Grm. einer krystallinischen, noch braunen, jodfreien Säure. Durch wiederholte Behandlung mit essigsauerm Blei und Schwefelwasserstoff erhielt ich sie farblos. Sie schmolz bei 170—195°. Bei der Behandlung mit Wasser erkannte ich bald, dass sie einen leichter und einen schwerer löslichen Bestandtheil enthält. Der leichter lösliche war nach einigen Krystallisationen rein. Er schmolz bei 183°, gab mit Eisenchlorid eine rein tiefblaue Färbung und besass überhaupt alle Eigenschaften der reinen Oxysalicylsäure. Die Analyse ergab:

Berechnet für Oxysalicylsäure.		Gefunden.
C	54.54	54.47.
H	3.89	3.96.

Die schwerer löslichen Krystalle erforderten ein oftmaliges Umkrystallisiren, um endlich zu einem reinen Produkt zu gelangen. Ich erhielt indessen schliesslich vollkommen reine Protocatechusäure, welche bei 199—200° schmolz und alle Reactionen der Protocatechusäure auf's Vollständigste zeigte. Mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gab sie eine grüne, mit Zusatz von wenig Soda erst blaue, durch mehr Soda roth werdende Färbung. Mit Bimstein destillirt gab sie Brenzkatchin vom Schmelzpunkt 100—110°, durch Bleiacetat fällbar und durch  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  sich grün färbend. Die Identität der Säure mit der Protocatechusäure ist hiernach festgestellt, und wird durch folgende Analyse bestätigt:

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ .		Gefunden.	
C	54.54	54.28	54.42
H	3.89	3.82	3.92.

Es entsteht also beim Schmelzen von reiner Dijodsalicylsäure mit Kali Oxysalicylsäure und Protocatechusäure. Eine solche Rücksubstitution in der Kalischmelze ist nichts Ungewöhnliches und bedarf keiner besonderen Erklärung. Eine gleiche Erscheinung constatirte auch Lautemann, welcher bei Einwirkung von kohlen-sauerm Kali auf Dijodsalicylsäure unter anderm Salicylsäure und Oxysalicylsäure erhielt.

Ob Lautemann's Angabe, dass aus Dijodsalicylsäure Gallussäure entstehen könne, richtig ist, muss ich dahingestellt lassen; ich habe dieselbe nicht erhalten und man muss zugeben, dass auch Lautemann in seiner Abhandlung einen bestimmten Beweis für die Entstehung von Gallussäure zu geben nicht im Stande war.

#### Einwirkung der Wärme auf die reine Oxysalicylsäure.

Für die im folgenden zu beschreibenden Versuche war vor Allem nöthig, auf jede mögliche Weise die Reinheit der angewandten Oxysalicylsäure darzuthun. Ich habe daher, um sie zu beweisen, eine Reihe von Versuchen angestellt. Die Säure wurde aus der reinen Monojodsalicylsäure (Schmelzpt. constant  $184^{\circ}$ ) dargestellt. Sie schmolz bei  $183^{\circ}$  und änderte bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt durchaus nicht. Ihre Reinheit wurde zudem durch das Verhalten gegen Eisenchlorid constatirt, mit welchem sie eine reine, tiefblaue, mehrere Tage anhaltende Färbung zeigte. Ich habe gefunden, dass diese Reaction durch geringe Verunreinigungen mit Protocatechusäure wesentlich beeinträchtigt wird. Enthält sie nur Spuren derselben beigemischt, so geht die blaue Farbe sehr rasch in schmutziges Braun über. Ich setzte einer Probe meiner reinen Oxysalicylsäure eine minimale Quantität Protocatechusäure zu, und fand, dass die Farbenreaction sich sogleich im angedeuteten Sinne modifizierte. Bei der Analyse ergab die Säure:

Berechnet für $C_7 H_6 O_4$ .	Gefunden.
C 54.54	54.31
H 3.89	4.01.

Um endlich die Möglichkeit einer Verunreinigung meiner Oxysalicylsäure in unzweifelhafter Weise auszuschliessen, habe ich noch folgenden Versuch angestellt: die Säure wurde durch Extraction mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen Wasser in 3 Fractionen gespalten. Diese 3 Fractionen, welche sämmtlich genau den Schmelzpunkt  $183^{\circ}$  zeigten, wurden nun der Löslichkeitsbestimmung unterworfen. Diese Bestimmungen ergaben, dass zur Lösung von 1 Theil der Säure erforderlich sind:

I. Fraction . . .	53.0	Theile Wasser von $16^{\circ}$ C.
II. - . . .	53.1	- - - $16^{\circ}$ C.
III. - . . .	53.09	- - - $16^{\circ}$ C.

Diese Oxysalicylsäure, welche ich, soweit dies überhaupt möglich, durch die beschriebenen Reactionen als absolut rein charakterisirt zu haben glaube, wurde zu den folgenden Destillationsversuchen angewandt.

Dieselbe wurde in kleinen Portionen aus einer Retorte von entsprechendem Inhalt mit Bimstein, welcher zuvor mit Säure gewaschen und calcinirt worden war, destillirt. Die Destillation muss rasch und

plötzlich geschehen, weil die Oxysalicylsäure sonst theilweise sublimirt. Ein starker Geruch nach Chinon entwickelt sich während der Destillation. Der grösste Theil des Destillationsproduktes krystallisirt im Halse der Retorte. Man löst das Produkt in Wasser und fügt zu der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit Bleizuckerlösung.

Je nach der Temperatur, bei welcher man destillirt hat, ferner der Menge der zur Destillation angewandten Substanz und vielleicht auch noch andern Bedingungen, giebt das Bleiacetat einen Niederschlag oder fast keinen. In einzelnen Operationen entstand nicht mehr als eine schwache Trübung, in andern eine selbst reichliche Fällung, obwohl stets dieselbe reine Oxysalicylsäure angewendet wurde. In jedem Falle aber waren bedeutende Mengen von Hydrochinon vorhanden. Ich beobachtete also das Umgekehrte, wie Lautemann, welcher, da seine Oxysäure viel Protocatechusäure enthielt, naturgemäss hauptsächlich Brezcatechin erhalten musste, während bei ihm das Hydrochinon zurücktrat, so dass er keine Analyse davon ausführen konnte.

Die durch Bleiacetat in den verschiedenen Versuchen erhaltenen Niederschläge wurden vereinigt und sorgfältig ausgewaschen, dann unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess rechteckige, farblose Krystalle, welche nach einer Destillation zwischen 100 und 110° schmolzen und deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren gegen 110° lag. Ihre wässrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid rein und intensiv grün und setzte dann nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag ab. Die grüne Lösung verwandelte auf Zusatz von Natriumbicarbonat ihre Farbe in ein schönes Violet. Die Lösung der Krystalle scheidet ferner aus Silbernitratlösungen in der Kälte sofort metallisches Silber aus. Die Analyse der vorsichtig getrockneten Krystalle ergab:

	Berechnet für $C_6 H_6 O_2$ .	Gefunden.
C	65.45	65.21
H	5.45	5.84.

Die Krystalle sind also unzweifelhaft Brenzkatechin. Ich hebe indessen nochmals hervor, dass die Menge desselben gering ist, und ich den Versuch öfters wiederholen musste, um die zur bestimmten Nachweisung desselben erforderliche Menge zu erhalten.

Die vom Brenzkatechinblei filtrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt und nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mit Aether geschüttelt. Ich erhielt so ohne Schwierigkeiten eine beträchtliche Menge reinen Hydrochinons. Der Aether hinterliess Krystalle, welche getrocknet bei ca. 170° schmolzen und deren wässrige Lösung, wohl in Folge eines geringen Chinongehalts, gelblich gefärbt war. Nach einigen Krystallisationen schmilzt die Substanz bei

176—177°. Sie bildet farblose Krystalle, die, mit oxydirenden Körpern behandelt, sogleich einen intensiven Chinongeruch entwickeln. In Wasser, Aether, Alkohol lösen sie sich leicht. Ihre wässrige Lösung giebt mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und mit salpetersaurem Silber die für Hydrochinon charakteristischen Reactionen. Die bei 100° getrockneten Krystalle ergaben:

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ .		Gefunden.
C	65.45	65.27
H	5.45	5.25.

Die Substanz besteht hiernach aus reinem Hydrochinon, und es ist somit gezeigt, dass die reine Oxysalicylsäure bei der Destillation wirklich 2 Dioxybenzole zu erzeugen im Stande ist. Das Hydrochinon tritt immer und in reichlicher Quantität auf, so dass man kaum zweifeln kann, dass es das wesentliche Produkt der Reaction ist. Wie es nun kommt, dass sich demselben Brenzkatechin in wechselnder Menge beimischt, das ist eine Frage, deren Lösung ihre grossen Schwierigkeiten haben wird. Ich unterlasse es, theoretische Betrachtungen hierüber anzustellen und hoffe, dass es möglich werden wird auch über diese wunderbare Erscheinung durch Versuche Aufklärung zu bringen.

Diese Versuche wurden auf Anrathen des Hrn. Prof. V. Meyer in dessen Laboratorium in Zürich begonnen; da ich indessen bald nach Beginn derselben Zürich zu verlassen genöthigt war, habe ich sie im Laboratorium der HH. Ador und Rilliet in Genf durchgeführt.

Genf, October 1874.

## Correspondenzen.

417. A. Hénninger, aus Paris, 10. August 1874.

Academie, Sitzung vom 13. Juli.

In seinen Untersuchungen über die electrochemischen Phänomene, welche in capillaren Räumen stattfinden, hat Hr. Becquerel gezeigt, dass beim Zusammentreffen einer Natriumsulfidlösung mit einer Metalllösung in einer capillaren Spalte, ein electricer Strom erzeugt wird, der die Abscheidung von Metall aus der Lösung bewirkt. Hr. Becquerel führt diese Versuche in der Weise aus, dass er die Metalllösung in ein unten zugeschmolzenes und der Länge nach gesprungenes Rohr bringt, welches er in die Natriumsulfidlösung eintauchen lässt; nach einiger Zeit findet man den Sprung und die angrenzenden Theile der inneren Rohrwand mit reducirtem Metall bekleidet.

Ersetzt man die Natriumsulfidlösung durch eine Lösung von kau-