

**77. A. W. Hofmann: Ueber dreisäurige Phenole im Buchenholztheeröl und über den Ursprung des Cedrirets.**

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCLIX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter dem Namen Cedriret hat Reichenbach<sup>1)</sup> vor mehr als 40 Jahren einen schönen Körper beschrieben, welcher sich unter gewissen Umständen aus den Producten der trockenen Destillation des Holzes bildet. Vor einigen Jahren ist diese Substanz Gegenstand einer umfassenden Arbeit des Hrn. Liebermann<sup>2)</sup> gewesen, welcher die chemische Structur derselben mit bewundernswerther Schärfe klargelegt hat. Hrn. Liebermann war ein im Holzessig auftretender krystallinischer Körper zugegangen, dessen Identität mit dem von Reichenbach aus dem Buchenholztheeröl gewonnenen Cedriret er nicht alsbald erkannte; er hat ihn deshalb mit dem neuen Namen Coerulignon belegt, welcher an die Abstammung der Materie und an die Eigenschaft derselben erinnern soll, sich in Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe zu lösen. Jetzt, nachdem die Identität beider Substanzen nicht länger bezweifelt wird, dürfte Mancher geneigt sein, nach dem alten Namen zurückzugreifen, welchen der Entdecker recht charakteristisch gewählt hat, [von *cedrium* (Theerwasser) und *rete* (Netz), weil sich die Krystalle netzartig ausbreiten], zumal er überdies den Vortheil grösserer Kürze bietet.

Ueber den Ursprung des Cedrirets oder Coerulignons war man bisher im Dunkeln geblieben. Man wusste nur, dass der Körper durch Oxydation aus den Destillationsproducten des Holzes entsteht. Liebermann hatte vergeblich versucht die Muttersubstanz desselben in einem ihm zur Verfügung stehenden Buchenholztheercreosot aufzufinden, und erst einige Jahre später setzte mich ein glücklicher Zufall in den Besitz eines Holztheeröls, aus welchem ich reichliche Mengen von Cedriret gewinnen konnte. Die Feststellung der Abkunft dieses Körpers schien somit eine verhältnissmässig leichte Aufgabe zu sein. Der schnellen Lösung derselben hat sich gleichwohl eine seltsame Combination von Schwierigkeiten entgegengestellt, so dass wiederholte Anläufe genommen werden mussten, um dieselben zu überwinden. Einerseits war Hr. Georg Krell zu Rübeland im Harz, dem ich die Probe des Cedriret liefernden Oeles verdanke, nicht im Stande mir grössere Mengen desselben zu verschaffen, andererseits enthielten in den Werkstätten des Vereins für chemische Industrie in Mainz gewonnene, hochsiedende Buchenholztheeröle, die mir die HH. Prof. Fresenius in Wiesbaden und Dr. G. Rumpf in Frankfurt a. M. mit liebenswürdiger Bereit-

<sup>1)</sup> Reichenbach, Berzelius, Jahresber. XV, 408.

<sup>2)</sup> Liebermann, Lieb. Ann. CLXIX, 221.

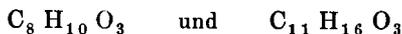
willigkeit in reichlichster Menge zur Verfügung stellten, den Körper, welcher mich besonders interessirte, leider in nur sehr geringer Quantität. Meine Arbeit nahm in der That einen günstigeren Verlauf erst, als es mir gelungen war, Hrn. Adolf Grätzel in Hannover, welcher der Industrie des Buchenholztheers seit Jahren seine Aufmerksamkeit schenkt, für die Aufgabe zu interessiren. Mit unermüdlicher Ausdauer, für die ich ihm nicht dankbar genug sein kann, hat mir derselbe Probe um Probe der in seiner Fabrik gewonnenen Oele gesendet, bis die rechte gefunden war. Aber diese Oele waren immer noch so complexer Natur, dass ich auch jetzt noch kaum zum Ziele gelangt sein würde, wenn mir nicht die HH. DDr. Gustav Krämer und Adolf Bannow in freundschaftlichster Weise die grossartigen Hilfsmittel des Kahlbäum'schen Etablissements für die fabrikmässige Bearbeitung einer grossen Menge des von Hrn. Grätzel bereiteten Rohmaterials zur freien Verfügung gestellt hätten. Endlich ist es mir eine angenehme Pflicht, in Dankbarkeit der Geschicklichkeit, des Eifers und der Thatkraft zu gedenken, mit welchen mich Hr. Dr. Georg Körner bei dieser langwierigen Arbeit unterstützt hat und noch unterstützt.

Es ist nicht meine Absicht, an dieser Stelle die zahlreichen oft umständlichen Operationen zu beschreiben, mit Hülfe deren es gelungen ist, die Natur des hochsiedenden Buchenholztheeröls aufzuklären. Ich muss mich hier darauf beschränken, einige allgemeine Gesichtspunkte, zu denen die Untersuchung geführt hat, näher zu bezeichnen, dann aber, dem Titel dieser Note entsprechend, aus der Summe der beobachteten Thatsachen diejenigen auszuscheiden, welche auf die Bildung des Cedirets Bezug haben.

Wenn wir die zahlreichen Untersuchungen über das Buchenholztheeröl überblicken, welche wir Reichenbach, v. Gorup-Besanez, Hlasiwetz, Hugo Müller, Duclos, Marasse, endlich Tiemann und Mendelsohn verdanken, so kann man sagen, dass sich diese Materie, soweit sie bekannt ist, als ein Gemenge einsäuriger und zweisäuriger Phenole beziehungsweise ihrer Methyl-derivate darstellt. Die Gegenwart einerseits von Phenol, Kresol und Phlorol (letzteres als Methyläther), andererseits von Brenzcatechin, Homobrenzcatechin (beide als Methyläther) ist über allen Zweifel festgestellt. Man durfte daher in den hochsiedenden Fractionen des Holztheers zunächst die höheren Homologen der einsäurigen und zweisäurigen Phenole erwarten; allein das Steigen des Siedepunktes konnte auch durch die Anwesenheit sauerstoffreicherer Verbindungen, also dreisäuriger und vielleicht selbst noch mehrsäuriger Phenole bedingt sein.

Dies ist nun in der That der Fall; jedenfalls haben meine Versuche in dem sauren, zwischen 240 und 290° siedenden Antheile des von mir untersuchten Oeles auf das bestimmteste die Gegenwart einer

ganzen Reihe solcher dreisäurigen Phenolderivate nachgewiesen. Von diesen sind bis jetzt die Endglieder der Reihe, nämlich die Verbindungen

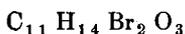


am genauesten erforscht worden.

Ueber den letztgenannten Körper, ein bei 285° siedendes, mit den Alkalien krystallinische Salze bildendes Oel, habe ich der Gesellschaft schon früher<sup>1)</sup> Mittheilung gemacht. Die Formel

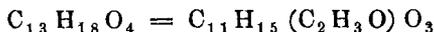


war zunächst durch die Analyse, dann aber auch durch die Untersuchung eines schön krystallisirenden, bei 108—109° schmelzenden Bromderivates von der Zusammensetzung

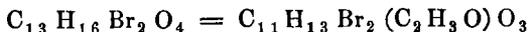


festgestellt worden.

Bei den neuerdings ausgeführten Untersuchungen haben sich diese Angaben vollkommen bestätigt, es sind aber noch weitere Beobachtungen gemacht worden, welche einen tieferen Einblick in die Natur des Oeles gestatten. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, verwandelt sich dasselbe in eine bei 87° schmelzende Acetverbindung; in Wasser unlöslich, krystallisirt dieselbe aus Alkohol in schönen, weissen Prismen, welche die Zusammensetzung



besitzen und mit Brom behandelt in ein bei 101.5—102.5° schmelzendes Bromderivat



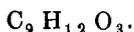
übergehen.

Mit Benzoylchlorid liefert das Oel ein bei 91° schmelzendes Benzoylderivat, welches jedoch noch nicht analysirt worden ist.

Mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 130° behandelt, erleidet das bei 285° siedende Oel sowohl als auch seine Acetverbindung eine interessante Umbildung. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Chlormethyl in Strömen, und es bleibt eine ziemlich dunkelgefärbte Flüssigkeit zurück, welche durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Salzsäure thunlichst befreit, allmählich krystallinisch erstarrt. Durch Pressen zwischen Papier, Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen und Wiederholung dieser Operationen erhält man den neuen Körper allmählich reiner, so dass durch Auflösen in siedendem Benzol und Erkalten der Flüssigkeit schöne Prismen einer vollkommen reinen Substanz gewonnen werden. Diese Krystalle schmelzen bei 79—80°; sie sind in Wasser und Alkohol ausserordentlich, aber auch in Aether noch sehr leicht löslich. Eine alkalische Lösung derselben

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte VIII, 66.

wird schnell gedunkelt. Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel

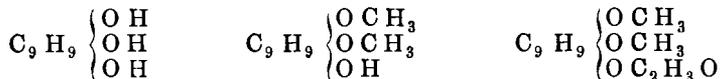


Ihre Bildung ist somit nach der Gleichung

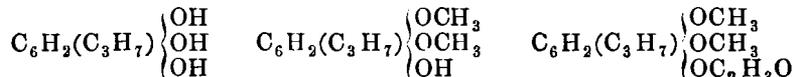


erfolgt.

Da nun die Fähigkeit, mit den Alkalien Salze zu bilden, sowie die Existenz der oben angeführten Acetverbindung auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem ursprünglichen Oele hindeutet, so wird man dasselbe als den Dimethyläther eines höheren Homologons der Pyrogallussäure, und das entmethylirte Product als deren höheres Homologon selbst auffassen dürfen. Für das Phenol und seine Methylivate und endlich die Acetverbindung ergeben sich somit die Formeln:

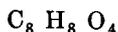


Erinnern wir uns ferner, dass sowohl in dem methylirten Phenol selbst, als auch in seiner Acetverbindung noch 2 At. Wasserstoff durch Brom ersetzt werden können, so wird es sehr wahrscheinlich, dass hier ein propylirtes Trioxybenzol, eine Propylpyrogallussäure mit ihren Derivaten vorliegt:

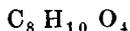


Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass die Propylgruppe bis jetzt direct nicht nachgewiesen worden ist.

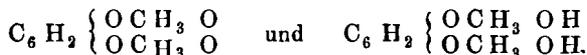
Der Dimethyläther der Propylpyrogallussäure — dieser Name sei einstweilen gestattet — geht, wie auch schon früher bemerkt wurde<sup>1)</sup>, durch Oxydation in einen schönen chinonartigen Körper



über, welcher in gelben Nadeln krystallisirt. Die Chinonnatur giebt sich durch Bildung eines bei 160° schmelzenden Hydrochinons



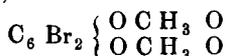
unzweideutig zu erkennen. Wahrscheinlich hat man es hier mit dem Methylivate eines Dioxychinons und seiner Hydroverbindung zu thun



Hierfür spricht ausser Gründen, welche weiter unten angeführt werden sollen, die Bildung eines schönen, in rothen, bei 175° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Bromderivates, welches ebenso

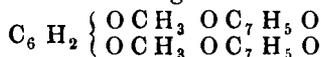
<sup>1)</sup> Loc. cit. sup.

wie der Propylpyrogallussäureäther und seine Acetverbindung 2 At. Brom im Molecul enthält, also durch die Formel



ausgedrückt werden kann.

Von dem Chinon sei noch bemerkt, dass es mit dem Hydrochinon eine in schönen, rothen Nadeln krystallisirende intermediäre Verbindung bildet, und dass sich das Hydrochinon mit Benzoylchlorid zu einer in Wasser unlöslichen, bei 245° schmelzenden, in Alkohol äusserst schwer löslichen Verbindung



einigt, welche sich aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol umkrystallisiren lässt.

Das Hydrochinon liefert auch zwei krystallinische Acetverbindungen, nämlich eine mit Eisessig, die andere mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl. Beide sind in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich; aus siedendem Wasser krystallisiren sie in feinen Nadeln. Sie unterscheiden sich aber in ihren Schmelzpunkten; während die erstere bei 132—133° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der letzteren bei 128°. Die mit Eisessig dargestellte löst sich überdies mit schön laubgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure, eine Eigenschaft, welche der mit Essigsäureanhydrid gewonnenen abgeht. Letztere ist analysirt worden; die erhaltenen Zahlen zeigen, dass eine acetylrte Verbindung vorliegt; es lässt sich aber durch die Analyse allein nicht entscheiden, ob das Hydrochinon die Acetylgruppe einmal oder zweimal aufgenommen hat, da beiden Acetylderivaten dieselbe procentische Zusammensetzung zukommt.

Soviel über das obere Glied der Reihe von Trihydroxybenzolen, welche in dem hochsiedenden Buchenholztheeröl enthalten sind.

Grosse Mühe hat die Reindarstellung des unteren Gliedes der Reihe, der Verbindung



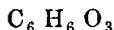
gekostet. Geduldigstes Fractioniren führte nicht zum Ziele. Etwas günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, als die Fraction 250—270°, welche bei der Oxydation reichliche Mengen von Cedrirt lieferte, durch Behandlung mit Benzoylchlorid benzoylirt, und das gebildete krystallinische Product fleissig umkrystallisirt wurde. Man erhielt schliesslich Krystalle, welche zwischen 107 und 110° schmolzen, sich aber immer noch als ein Gemenge erwiesen. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte und durch Säuren aus dem zunächst gebildeten Alkalisalze wieder ausgeschiedene Oel war weit entfernt ein reiner Körper zu sein. Es siedete zwischen 250 und 265°, allein in einer kalten

Januarnacht war es zu einer Masse von Krystallen erstarrt. Diese wurden abgesaugt, gepresst und schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden prachtvolle, weisse Prismen erhalten, welche bei 51—52° schmolzen und bei 253° constant siedeten. Mit Kali- oder Natronlauge in Berührung gebracht, bildeten sie schön krystallinische Salze, welche sich an der Luft nicht mehr schwärzten. Der Analyse unterworfen, gab die krystallisirte Substanz Zahlen, welche der Formel



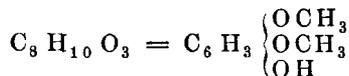
entsprechen. Mit diesem Ausdruck stimmt auch das Gasvolumgewicht, welches bei der Siedetemperatur des Anilins in der Barometerleere genommen wurde. So ergab sich die Zahl 77.6; das berechnete Gasvolumgewicht ist 77.

Concentrirte Salzsäure zerlegt das krystallisirte Product schon bei der Temperatur des siedenden Wassers. Nach zwölf Stunden entwichen beim Oeffnen des geschlossenen Rohres reichliche Mengen von Chlormethyl, und beim Eindampfen des braunen Rückstandes schossen schöne prismatische Krystalle an, welche zunächst aus Wasser und schliesslich aus siedendem Benzol, in dem sie nicht eben reichlich löslich sind, umkrystallisirt wurden. So gewann man schöne weisse Nadeln, deren Analyse zu der Formel



führte. Dies ist aber die Formel der Pyrogallussäure, und mit den Eigenschaften der letzteren stimmen auch diejenigen des aus dem Buchenholztheeröl abstammenden Körpers vollkommen überein. Um sicher zu gehen, wurde noch das mit der Pyrogallussäure isomere Phloroglucin dargestellt und mit dem durch Entmethylierung gewonnenen Körper verglichen. Sie zeigen Unterschiede, die nicht grösser gedacht werden können.

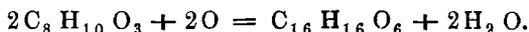
Angesichts dieser Resultate lässt sich nicht bezweifeln, dass in dem bei 51—52° schmelzbaren Körper, aus welchem die Pyrogallussäure durch Entmethylierung entstanden war, der Dimethyläther der Pyrogallussäure vorliegt:



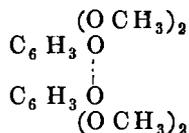
Mit dieser Erkenntniss war aber auch die Frage, zu deren Beantwortung die beschriebenen Versuche ursprünglich unternommen worden waren, in befriedigender Weise gelöst.

Aus den Spaltungsproducten des Cedrirets oder Cörolignons, welche Hr. Liebermann mit so schönem Erfolge studirt hat, weiss man, dass dieser Körper ein Derivat des Diphenyls ist, ein Diphenyl, welches sechs Hydroxylgruppen aufgenommen hat, von denen vier methylylirt sind und zwei unter Wasserstoffverlust das für die Chinone

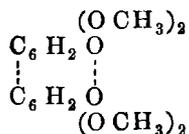
charakteristische Paar von Sauerstoffatomen zurückgelassen haben. Bei dem Uebergang des pyrogallussauren Dimethyläthers in Cedrret werden aus 2 Mol. des letzteren unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff 2 Mol. Wasser abgespalten.



Was nun den Mechanismus dieser Umbildung anlangt, so kann man sich denken, dass zunächst, in einer ersten Phase der Reaction, die beiden Wasserstoffatome der unveränderten Hydroxylgruppen oxydirt werden, so dass die Fragmente der Dimethyläthermolecule mit ihren Sauerstoffatomen aneinanderhaften, indem ein Körper



zu Stande kommt, und dass sich endlich, in einer zweiten Phase, zwei weitere Wasserstoffatome, diesmal aus dem Benzolkern, durch Oxydation entfernen, wodurch eine Bindung auch zwischen den Kohlenstoffatomen der Benzolkerne vermittelt wird.



Es sei aber gleich bemerkt, dass das hier angedeutete intermediäre Product vor der Hand nur der Speculation angehört.

Die Umbildung des pyrogallussauren Dimethyläthers in Cedrret lässt sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel bewerkstelligen. Am schönsten gelingt der Versuch durch Behandlung einer Lösung des Aethers in Eisessig mit Kaliumbichromat. Die Mischung erwärmt sich, und schon nach einigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit schönen Nadeln, welche im durchfallenden Lichte dunkelrothbraun erscheinen, das auffallende Licht prachtvoll stahlblau reflectiren. Sehr bequem lässt sich die Oxydation ausführen, wenn man den Dimethyläther in Natronlauge löst, die Lösung mit einem Ueberschusse von Kaliumbichromat mischt und die zum Sieden erhitzte Mischung mit Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit gesteht alsdann zu einer rothbraunen Masse verfilzter Nadeln. Aber auch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure und selbst Eisenchlorid sowie rothes Blutlaugensalz bewirken die Umbildung. Der Sauerstoff der Luft übt weder auf die wässrige, noch auch auf die alkalische Lösung des Aethers irgend welchen Einfluss, und selbst ein ozonbeladener Luftstrom, wie er mit Hülfe der Siemens'schen Röhre erhalten wird, lässt die Lösung des Aethers völlig unverändert.

Ein quantitativer Versuch ist mit Eisenchlorid ausgeführt worden. Da das Cedrret so gut wie unlöslich in Wasser ist, so wurde die wässrige Lösung des Dimethyläthers einfach mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid zum Sieden erhitzt und das ausgeschiedene Cedrret nach dem Erkalten abfiltrirt und gewogen. Die Ausbeute betrug 97.2 pCt. des angewendeten Aethers, während im Sinne der oben gegebenen Gleichung 98.7 pCt. hätten erhalten werden sollen.

Noch blieb zu versuchen, auch von der Pyrogallussäure ausgehend zu dem Cedrret zu gelangen. Zu dem Ende war die Pyrogallussäure zu ätherificiren. Versuche über die Aethyläther der Pyrogallussäure liegen bereits vor. Dicselben sind von Hrn. R. Benedikt <sup>1)</sup> angestellt worden.

Die Methyläther hat man bis jetzt nicht untersucht. Ihre Darstellung ist nicht ganz leicht. Da es für den vorliegenden Zweck zunächst von besonderem Interesse war, den Dimethyläther zu gewinnen, so wurde eine Mischung von 1 Mol. Pyrogallussäure, 2 Mol. Kaliumhydroxyd und 2 Mol. Jodmethyl in absolutem Methylalkohol gelöst und die Mischung 4—5 Stunden einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt. Die Flüssigkeit, welche reichliche Mengen von Jodkalium enthält, wurde alsdann zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand mit Säure versetzt gab an Aether ein dunkelbraunes Oel ab, welches bei der Behandlung mit Eisessig und Kaliumbichromat bereits unzweideutig Cedrret lieferte. Zur Reinigung wurde das rohe Oel in Natronlauge gelöst und die nahezu schwarze Lösung auf dem Wasserbade mehrmals zur Trockene verdampft. Aether nimmt aus der so behandelten Substanz nach dem Ansäuern die Dimethylverbindung schon wesentlich gereinigt auf; sie hat genau den Geruch der aus dem Buchenholztheeröle gewonnenen und setzt auch, obwohl immer noch braun gefärbt, nach einiger Zeit farblose Krystalle ab. In eisessigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat versetzt, geht der gereinigte Dimethyläther augenblicklich in die stahlblau schillernden Nadeln von Cedrret über, welche sich in Schwefelsäurehydrat mit kornblumenblauer Farbe lösen.

Die in der vorliegenden Skizze verzeichneten Ergebnisse laden nach verschiedenen Richtungen zu weiteren Versuchen ein. Zunächst scheint es von Interesse, zu erfahren, ob der Diäthyläther der Pyrogallussäure ein äthylirtes Cedrret liefern wird. Dann aber verdienen auch die Oxydationsproducte der primären Aether der Pyrogallussäure untersucht zu werden. Endlich wird sich die Aufmerksamkeit der Forscher auch dem von Aime Girard <sup>2)</sup> entdeckten, später von Hrn. Wichelhaus <sup>3)</sup> studirten Oxydationsproduct der Pyrogallussäure selbst

<sup>1)</sup> R. Benedikt, diese Berichte IX, 125.

<sup>2)</sup> Aimé Girard, diese Berichte II, 562.

<sup>3)</sup> Wichelhaus, diese Berichte V, 848.

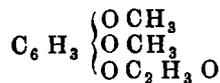
wieder zulenken. Ich habe bereits in der angedeuteten Richtung gearbeitet, verschiebe aber die Veröffentlichung des Beobachteten, bis sich meine Erfahrungen mehr werden abgerundet haben.

Ich muss jedoch, ehe ich diese Mittheilung schliesse, noch einer bemerkenswerthen Modification gedenken, welche die Oxydation des pyrogallussauen Dimethyläthers zeigt, wenn man in die noch intacte Hydroxylgruppe desselben Atomcomplexes einführt. Digerirt man den Aether mehrere Stunden bei 100° mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine zähe Acetverbindung, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden ist. Ich bin daher nicht im Stande, die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung anzugeben; aber man ist wohl von der Wahrheit nicht sehr entfernt, wenn man sie als



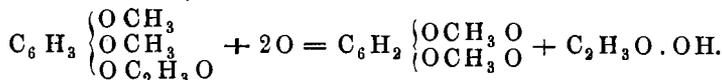
anspricht. Die gelinderen Oxydationsmittel, welche den Dimethyläther selbst mit solcher Leichtigkeit oxydiren, sind auf diese Acetverbindung ohne Einfluss. Erst wenn man zu der Mischung desselben mit Eisessig und Kaliumbichromat verdünnte Schwefelsäure zufügt, erfolgt die Oxydation des Körpers, aber es bildet sich in diesem Falle keine Spur von Cedrret, sondern es scheidet sich aus der Flüssigkeit dasselbe gelbe Chinon aus, welches — wie bereits oben bemerkt worden ist — aus dem Dimethyläther der Propylpyrogallussäure entsteht. Das Chinon wurde mit Hülfe der charakteristisch carmoisinrothen Farbe, welche es der concentrirten Schwefelsäure ertheilt, und durch Ueberführung in das farblose Hydrochinon vom Schmelzpunkt 160° identificirt. Versetzt man andererseits die Lösung der Acetverbindung in Eisessig nach der Zufügung von Kaliumbichromat mit concentrirter Schwefelsäure, so erscheinen alsbald wieder Cedrretkrystalle, offenbar weil die starke Säure die Acetverbindung zerstört und den Dimethyläther zurückbildet.

Diese Versuche werfen einerseits ein willkommenes Streiflicht auf die Bildung des Cedrrets, andererseits bestätigen sie in ungezwungener Weise die Ansicht, welche oben über die Natur des gelben Chinons ausgesprochen worden ist. Die Abwesenheit einer unveränderten Hydroxylgruppe in der Acetverbindung schliesst die Nothwendigkeit einer Condensation aus; es ist kein zwingender Grund mehr vorhanden, welcher die Verschmelzung zweier Molecule



bedingen könnte. Die beiden Sauerstoffatome wirken nicht mehr, wie bei der Cedrretbildung, auf 2 Mol. der zu oxydirenden Verbindung,

sondern nur noch auf 1 Mol., indem sich Essigsäure und dimethoxyirtes Chinon bildet,

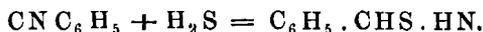


Bereits oben ist erwähnt worden, dass ausser dem pyrogallusauren und dem propylpyrogallusauren Dimethyläther andere ähnliche Producte in dem sauren Theile des hochsiedenden Buchenholztheeröls auftreten. Ueber diese, sowie über mehrere andere Stoffe, welche im Laufe der Untersuchung aus dem Theeröle isolirt worden sind, hoffe ich der Gesellschaft in einer späteren Note zu berichten.

### 78. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der geschwefelten Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLX.)

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich in der Gesellschaft<sup>1)</sup> eine Notiz über den Thioformanilid mitgetheilt, welches durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Isocyanphenyl erhalten wurde



Nach demselben Verfahren lassen sich die übrigen substituirtcn Thioformamide gewinnen. Ich habe eine Reihe dieser Körper und zumal die Toluyl- und Naphtylverbindung dargestellt und verfolge, wie ich damals bereits andeutete, das Studium dieser Verbindungen. Bei diesen Versuchen handelte es sich um eine bequeme Darstellungsweise; eine solche ist die Erzeugung aus den Isonitrilen nicht, denn, wenn man auch von dem widerlichen Geruch absehen will, so liefert diese Methode etwa nur 10—12 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Bald nach Veröffentlichung meiner Notiz über das Thioformanilid hat Hr. Bernthsen<sup>2)</sup> gezeigt, dass man denselben Körper durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Methenyldiphenyldiamin darstellen kann, welches ich vor vielen Jahren bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf das Anilin entdeckte<sup>3)</sup> und später durch die Behandlung des ameisensauren Anilins mit wasserentziehenden Mitteln in grösserer Menge gewonnen habe<sup>4)</sup>. Man erhält zwar auf dem letztgenannten Wege recht erhebliche Quantitäten dieser Base, allein in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Methenyldiphenyldiamins, welches in saurer Lösung alsbald in Anilin und Ameisensäure zerfällt, lässt die Ausbeute doch noch vieles zu wün-

1) Hofmann, Diese Berichte X, 1095.

2) Bernthsen, Diese Berichte X, 1241.

3) Hofmann, Lond. Roy. Soc. Proc. IX, 229.

4) Hofmann, Monatsber. d. Berl. Akad. 1865, 658.