

Zunächst wird es sich darum handeln, die Analogie des neuen Körpers mit dem Rosanilin durch das Studium einiger, den charakteristischen Rothabkömmlingen entsprechender Derivate weiter zu verfolgen; dann aber bietet es ein Interesse, andere methoxylirte Phenole, zumal die zweisäurigen, die ja ebenfalls theilweise in dem Buchenholztheeröle vorkommen, in ähnlichem Sinne wie die Pyrogallussäureäther zu erforschen. Möglich, dass diese sämtlichen Körper ihre zugehörigen Rosolsäuren, ihre zugehörigen Rosaniline besitzen.

Ja man fühlt sich versucht, noch einen Schritt weiter zu gehen und die zahlreichen bei der Einwirkung des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs auf phenolartige Substanzen beobachteten gefärbten Condensationsproducte als rosolsäureartige Körper aufzufassen. Wenn sich diese Verbindungen, welche nur schwierig zu krystallisiren scheinen, eben so leicht, wie die Eupittonsäure, in die entsprechenden Rosaniline verwandeln lassen, so ist vielleicht in der Behandlung dieser Farbstoffe mit Ammoniak ein einfaches Verfahren für ihre Untersuchung gegeben.

Noch ist es mir eine angenehme Pflicht, zu erwähnen, dass ich mich auch bei diesen Versuchen, wie bei den früheren über die Aether der Pyrogallussäure, der sachkundigen und thatkräftigen Unterstützung des Hrn. Dr. Georg Körner zu erfreuen gehabt habe; auch Hrn. Dr. Carl Schotten bin ich für werthvolle Hülfe bei dieser Untersuchung zu bestem Danke verbunden.

**377. Heinrich Fischli: Zur Constitution der Dioxybenzole.**  
(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während noch vor wenigen Jahren die Meinungen der Chemiker über die Stellung der Hydroxyle im Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin auseinandergingen, wird jetzt ziemlich allgemein für diese Körper die folgende Auffassung als sicher fest stehend angesehen:

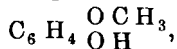
1.2	1.3	1.4
Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon.

Wenn nun auch diese Auffassung aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich ist, so muss doch zugegeben werden, dass sie bezüglich des Brenzcatechins und Resorcins eine unbewiesene ist, während allerdings für das Hydrochinon der Zusammenhang mit dem Paranitrophenol, dem Paraphenylendiamin und der Anissäure, und somit die 1.4-Stellung, mit aller erreichbaren Schärfe festgestellt ist. Die Uebergänge, welche das Brenzcatechin und Resorcin mit Körpern von sicher erforschter Constitution (Bromnitrobenzolen, Phenylendiaminen u. s. w.) verbinden, beruhen nämlich auf Reactionen, welche mit Hülfe

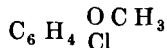
von schmelzendem Kali ausgeführt werden und die also, wie wir durch Fittig und Mager, sowie Limpricht wissen, für Stellungsbestimmungen nur zweifelhaften Werth haben. — Für das Resorcin folgte man die 1.3-Stellung aus seiner Bildung aus dem Metabromphenol in der Kalischmelze, eine Umsetzung, welche aber, wie ich glaube, nicht in Betracht kommen kann, da alle drei Bromphenole hiebei Resorcin liefern. Etwas besser bewiesen erscheint die Stellung des Brenzcatechins; dasselbe entsteht durch Kohlensäure-Verlust aus der Protocatechusäure, für welche die benachbarte Stellung der Hydroxylgruppen wenigstens wahrscheinlich, aber auch nicht sicher festgestellt ist; denn sie ergibt sich aus dem Entstehen von Protocatechusäure durch Einführung von OH sowohl in Meta- wie in Paraoxybenzoësäure, welche aber leider ebenfalls durch Kalischmelzen bewirkt wird. Dass das Brenzcatechin aus Orthochlorphenol durch schmelzendes Kali gebildet wird, kann heute ebenfalls nicht mehr als Beweis für seine Constitution angesehen werden.

Es blieb somit die Aufgabe, Reactionen zu finden, welche das Brenzcatechin oder Resorcin ohne Schmelzen mit Alkalien mit Ortho- resp. Meta-Derivaten verbinden. In dieser Hinsicht findet sich in der Literatur eine flüchtige Notiz, nach welcher es scheint, dass man aus Orthoamidoanisol Guajacol erhalten könne. Dieselbe ist (als Citat) in der berühmten Körner'schen Abhandlung (*Gazzetta chimica*, 1874, p. 428) enthalten und lautet: „Meta“ [Ortho] „amidoanisol, liquido, bollente a 216°; transformabile in Guajacol ed in Meta“ [ortho] „Jodanisol.“ Wir besitzen indessen über diese Reaction einzig diese Andeutungen, ob, von wem und wie sie ausgeführt wurde, ist meines Wissens niemals mitgetheilt worden.

Ein geeigneter Weg die Constitution der Dioxybenzole klar zu machen, bestände in ihrer Ueberführung in Dichlorbenzole mittelst Phosphorpentachlorid. Leider ist die Reaction in dieser Form nicht ausführbar, da ja Resorcin mit  $\text{PCl}_5$  ausschliesslich Phosphorsäureäther erzeugt. Es blieb indessen zu versuchen, ob, wenn nicht die Dioxybenzole selbst, so doch ihre sauren Methyläther ein günstigeres Resultat geben würden. Gelingt es z. B., das Guajacol,



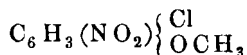
mittelst Phosphorpentachlorid in ein Chloranisol



überzuführen, so ist damit die Frage entschieden, da die Constitution der drei Chlorphenole durch ihren Zusammenhang mit den Nitrophenolen und Phenyldiaminen sicher bekannt ist. Diese Hoffnung hat sich auch bestätigt, wie meine auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer unternommenen Versuche gezeigt haben.

Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Guajacol.

Aequivalente Mengen von  $\text{PCl}_5$  und Guajacol wurden in einem mit aufgesetztem Kühlrohr versehenen Kölbchen einige Stunden zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, gewaschen und darauf im Dampfstrome destillirt. Im Kolben hinterblieb eine reichliche Menge nicht flüchtigen Phosphorsäureäthers, während mit den Wasserdämpfen ein schweres Oel überging. Die Menge desselben war klein im Verhältniss zu der des gebildeten Phosphorsäureäthers. Dies entspricht ganz dem Verlaufe der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Phenol, bei welcher bekanntlich ebenfalls neben viel Phenylphosphat nur wenig Chlorbenzol entsteht. Da die kleine Menge des erhaltenen Oeles eine völlige Reinigung desselben durch Fractioniren schwierig erscheinen liess, so suchte ich dasselbe durch Nitriren in einen krystallisirten Körper überzuführen. Dies gelingt leicht durch Vermischen desselben mit rauchender Salpetersäure, welche lebhaft darauf einwirkt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein krystallinisches Rohprodukt, welches man durch Waschen mit Wasser und Natron, sowie durch nachheriges wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht in prächtigen Nadeln erhält. Dieser Körper erwies sich als Nitroderivat des Orthochloranisols. Ich erhielt nämlich eine mit demselben in jeder Hinsicht identische Substanz, als ich reines, aus Phenol dargestelltes Orthochlorphenol (Sp. 175—176<sup>b</sup>) mittelst Jodmethyl und methylalkoholischem Kali bei 130° in Orthochloranisol umwandelte und das so erhaltene Produkt in gleicher Weise nitrirte. Die Analyse bestätigte die Formel:



Das Mononitroorthochloranisol bildet farblose, spröde atlasglänzende Spiesse, welche in kaltem Alkohol schwer, auch in heissem nicht gerade reichlich löslich sind; aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten zum grössten Theil wieder aus. In sehr charakteristischer Weise krystallisirt die Substanz aus Aether, wobei schöne zu Drusen vereinigte Prismen erhalten werden. Die Identität der auf beide Weisen erhaltenen Substanzen folgt aus der völligen Gleichheit der Krystallform, der Löslichkeitsverhältnisse und des Schmelzpunktes. Der letztere wurde für die auf beide Arten dargestellten Präparate wiederholt gleichzeitig an demselben Thermometer bestimmt und constant bei 93—94° C. gefunden.

Durch diese Beobachtung ist das Guajacol und folglich auch das Brenzcatechin mit Sicherheit als ein Orthoderivat charakterisirt, da ja das Orthochlorphenol durch glatte Reactionen mit dem flüchtigen Nitrophenol und dem Griess'schen, bei 99° schmelzenden Orthophenylen-diamin verknüpft ist. Da das Hydrochinon durch zahlreiche Ueber-

gänge als ein Glied der Parareihe charakterisirt ist, so ist dadurch auch die Stellung des Resorcins bewiesen. Uebrigens könnte man diese auch in directer Weise durch Anstellung des gleichen Versuches mit Monomethylresorcin controliren.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, 5. Juli 1878.

## Correspondenzen.

378. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 192, 3) beschreibt Hr. E. Schöne seine Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffsperoxyd. Die Zusammensetzung des gefällten Bariumsperoxyds  $BaO_2 + 8H_2O$  hat Hr. Schöne bereits in den Berichten (6, 1172) mitgetheilt. Dasselbe zersetzt sich allmählig unter Wasser unter Sauerstoffentwicklung. Hr. Schöne hat bereits früher nachgewiesen, dass das  $BaO_2$  sich mit  $H_2O_2$  verbinde, und hat jetzt die Bereitungsmethode dieser interessanten und über die eigenthümlichen Reactionen des  $H_2O_2$  etwas Licht verbreitenden Verbindungen genau beschrieben. Sie ist leicht zersetzlich, indem das  $H_2O_2$  in O und  $H_2O$  zerfällt, während das  $BaO_2$  intact bleibt. Durch verdünnte Säuren wird die reine Verbindung ohne Gasentwicklung in ihre Bestandtheile zerlegt. Hr. Schöne erklärt die von ihm beobachtete Zersetzung grosser Mengen von Wasserstoffsperoxyd durch geringe Mengen  $BaO_2$ , ohne dass letzteres scheinbar sich ändert, in der Weise, dass zunächst die Verbindung  $BaO_2 \cdot H_2O_2$  entsteht, welche unter Sauerstoffentwicklung schnell sich zersetzend sofort durch das noch vorhandene  $H_2O_2$  regenerirt wird, und so fort, bis alles  $H_2O_2$  aufgebraucht ist.

Hr. J. H. Long hat die Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohle einer erneuten Untersuchung unterzogen und gefunden, dass die Mengen entstandener Kohlensäure und des Kohlenoxyds in keinem rationellen Verhältnisse zu einander stehen, sondern dass die Quantität des CO zurücktritt gegen die des  $CO_2$  und dass die Menge des erstercn in dem Maasse, wie die Kohle verzehrt wird, abnimmt. Er schliesst daraus, dass durch den Wasserdampf zunächst sich nur  $CO_2$  bildet, die durch die glühende Kohlschicht zu CO reducirt wird.

Hr. H. Schröder giebt einen Beitrag zum Sterengesetz, das in seinen Grundzügen den Mitgliedern bereits bekannt ist.

Hr. R. Bunsen theilt eine neue Methode zur Trennung des Arsens vom Antimon mit. Die erhaltenen Sulfide beider Elemente wer-