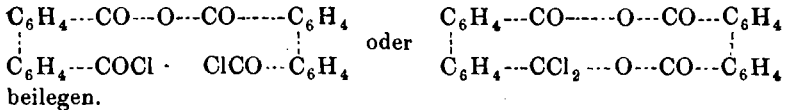


Dem Chlorid könnte man eine der beiden folgenden Formeln:



Mit Alkalien liefert es wieder Diphensäure. Bei Versuchen eine vollständigere Chloridbildung durch längeres Erwärmen von Diphensäureanhydrid mit einem Gemenge von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid zu erzielen, trat Verkohlung ein.

Obiges Chlorid, aus Alkohol krystallisiert, lieferte chlorfreie, in kohlensaurer Alkalien unlösliche Blättchen, welche bei 96—97° schmelzen. Aus den Analysen liess sich mit Sicherheit bisher keine Formel erhalten.

Genf.

### 325. J. Stenhouse und Ch. E. Groves: Vorläufige Mittheilung über einige Derivate des Orcins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

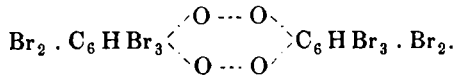
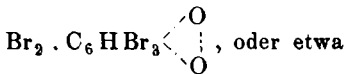
Vor einigen Jahren hat der eine von uns einige Halogenderivate des Orcins beschrieben, worin fünf Wasserstoffatome durch die Halogene ersetzt waren unter Bildung von Pentachlororcins,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}_2$ , und Pentabromorcins,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_2$ <sup>1)</sup>. Zuerst dachte man daran, dass zwei oder drei Halogenatome vielleicht in die Methylgruppe eingetreten wären; doch zeigte sich das Irrige dieser Anschauung, sobald als die entsprechenden Resorcinderivate untersucht wurden. Da hierbei ein Körper mit der empirischen Formel  $\text{C}_5\text{HBr}_3\text{O}_2$  entstand, so wurde es wahrscheinlich, dass seine Constitution durch die Formel  $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{OBr})_2$  auszudrücken sei.

Dies hielten die Herrn Liebermann und Dittler indessen für so unwahrscheinlich, dass sie die Reaktion wiederholten<sup>2)</sup>, doch konnten sie die zuvor aufgestellte empirische Zusammensetzung desselben nur bestätigen.

Da sie gleichwohl nicht gern zugeben wollten, dass die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe direkt durch Brom ersetzt würden und fanden, dass sich aus Pentabromorcins durch ein Molekül Brom leicht ein Körper  $\text{C}_6\text{HBr}_3\text{O}_2$  bildet, den sie Tribromresochinon nannten, so betrachteten sie das Pentabromresorcins als ein Additionsprodukt von Brom zu ihrem Tribromresochinon und gaben jenem die Formel:

<sup>1)</sup> Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 163, 174.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 169, 252.



Ein Bedenken haben wir jedoch gegen diese Ansicht; obwohl Pentabromresorcin, nach ihnen ein Additionsprodukt zu Tribromresochinon, bekanntlich mit der grössten Leichtigkeit durch reduciende Agentien in Tribromresorcin,  $\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{OH})_2$ , umgewandelt

wird, ist das Tribromresochinon,  $\text{C}_6\text{HBr}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \vdots \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ , selbst völlig inaktiv gegen dieselben; auch wird das Letztere nicht durch Brom in Pentabromresorcin verwandelt.

Es wäre wahrscheinlich, dass das Tribromresochinon, wenn es die durch die Formel  $\text{C}_6\text{HBr}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \vdots \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  ausgedrückte Formel besitzt, durch

die Einwirkung oxydirender Agentien erhalten werden könnte. Es wurde deshalb Trichlororcin, welches in mancher Beziehung die passendste Verbindung ist, in alkalischer Lösung mit Kaliumferrocyanid behandelt; doch stand das erhaltene Resultat nicht im Einklang mit der obigen Voraussetzung. Vermischt man die Lösungen beider mit einander, so nehmen sie eine tiefe Purpurfarbe an und nach hinreichender Concentration oder nach Hinzufügung von Natriumchlorid scheiden sich lange Nadeln von tiefer Purpurfarbe aus, welche aus dem Kalium- oder Natriumderivat eines neuen Körpers bestehen. Derselbe besitzt alle Eigenschaften eines Chinons, vermag auch Salzsäure zu addiren. Das Chinon selbst scheidet sich aus seinen wässrigen Lösungen in Gestalt tief gelber Schuppen mit einem brillanten Reflex aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, und nur wenig in Schwefelkohlenstoff, aus welchem es indessen am besten umzukrystallisiren ist. Es schmilzt bei  $157^\circ$  und scheidet sich aus heissem Benzin, worin es leicht löslich ist, beim Abkühlen in orangerothen Prismen aus; der Luft ausgesetzt, bleibt es nach Verdunstung des Benzols als ein schön gelbes Pulver zurück. Die Analysen gaben ihm die Formel  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ .

Dieser gelbe Körper wird durch Erhitzen mit reducienden Agentien, z. B. mit schwefliger Säure in das entsprechende Hydrochinon,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$ , verwandelt, welches aus Benzin in farblosen Prismen krystallisirt. Das Chinhydron, durch Vereinigung des Chinons mit dem Hydrochinon erhalten, ist eine krystallinische Substanz von tief purpurbrauner Farbe. Das Chinon giebt auch bei Behandlung

mit Brom in Gegenwart von Wasser eine krystallinische Substanz, die wir indessen noch nicht näher untersucht haben.

Ein dem oben beschriebenen analog zusammengesetztes Resorcin haben wir auch aus Trichlorresorcin erhalten, doch ist hierbei das Resultat nicht im Entferntesten ebenso zufriedenstellend, da ein grosser Theil des Trichlorresorcins in andere Produkte verwandelt wird. Es bildet gelbe Krystalle, welche ungefähr bei  $60^{\circ}$  schmelzen.

Die entsprechenden Bromderivate haben wir ebenso aus Tribromorcinc und Tribromresorcin erhalten.

Die Erwägung der Bildungsweise dieser Verbindungen wirft ein helles Licht auf die wahrscheinliche Constitution des Orcins. Der überzeugend erwiesene Chinoncharakter des Derivates  $C_7H_4Cl_2O_3$  zeigt die Gegenwart der Gruppe „(O---O)“<sup>4</sup> in der Parastellung an, wie im Benzochinon selbst, während die Hydroxylgruppe die Metastellung zu einem der Sauerstoffatome einnehmen wird. Figur I veranschaulicht das Trichlororcinc und Figur II das daraus dargestellte Hydroxylchinon:

Fig. I. Trichlororcinc.

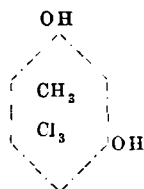
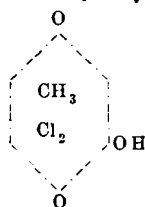
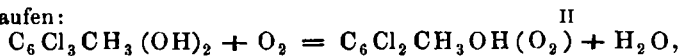


Fig. II. Dichlorhydroxychinon.



Die hierbei stattfindende Reaction mag nach folgender Gleichung verlaufen:



wobei ein Chloratom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird und die Wasserstoffatome dieser und einer anderen Hydroxylgruppe, welche zu ihm die Parastellung einnimmt, zu gleicher Zeit durch die Oxydation entfernt werden.

Wenn wir daran erinnern, dass bei der Entfernung eines, oder mehrerer Wasserstoffatome durch eine Halogen- oder Nitrogruppe im Phenol diese Wasserstoffatome die Ortho- oder Parastellung zur Hydroxylgruppe einnehmen, so kann man vermuthen, dass keins der Chloratome im Trichlororcinc die Metastellung zu irgend einer der Hydroxylgruppen besitzt, in welchem Falle die folgende Figur III zu wählen ist; dies wird durch die Thatsache bestätigt, dass, trotzdem im Resorcin vier Wasserstoffatome direkt mit den Kohlenstoffatomen zusammenhängen, doch nur drei durch die Einwirkung der Halogene eliminiert werden, während das eine unangegriffene aller Wahrscheinlichkeit nach die Metastellung zu den Hydroxylgruppen einnimmt (Figur IV);

Fig. III. Trichlororcine.

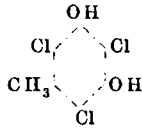
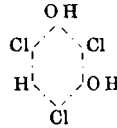


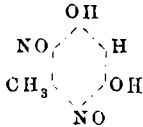
Fig. IV. Trichloresorcine.



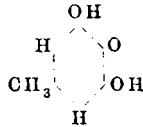
Ein weiteres Zeugnis zu Gunsten dieser Ansicht liegt darin, dass Phenol ein Mononitrosoderivat durch direkte Substitution giebt, worin die Hydroxyl- zur Nitrosogruppe die Parastellung einnimmt, während Orcin ein Dinitrosoderivat bildet, worin analog sich die Nitrosogruppen in derselben relativen Stellung zu den Hydroxylgruppen befinden sollten (Figur V).

Die Bildung von Trinitroresorcine und Trinitroorcine und das Verhalten von  $\beta$ -Orcin, welches nur ein Mononitrosoderivat bildet, wie wir neuerdings beschrieben haben, alles dient dazu, zu zeigen, dass im Orcin die Methylgruppe zu den beiden Hydroxylgruppen die Metastellung einnimmt und folglich das Orcin die durch die Figur VI veranschaulichte Constitutionsform besitzt:

Figur V. Dinitrosoorcine.



Figur VI. Orcine.



Obgleich die Herrn Liebermann und Dittler (*loc. cit.*) fanden, dass Pentabromresorcine und Pentabromorcine ein Molekül Brom beim Erhitzen verlieren unter Bildung der Körper  $C_6HBr_3O_2$  und  $C_6CH_3Br_3O_2$ , so gelang es ihnen andererseits nicht die entsprechenden Chloride darzustellen; beide Pentachlorverbindungen verflüchtigen sich unverändert. Es wäre nun möglich, dass die Trichlordibromverbindungen von der Constitution  $C_6HCl_3(OBr)_2$  und  $C_6CH_3Cl_3(OBr)_2$  sich anders verhalten, Substanzen, die wir dargestellt haben durch die Einwirkung von Brom auf Trichloresorcine und Trichlororcine in Gegenwart von Wasser: es sind beides krystallisirte, farblose Körper, welche auf Brom beim Erhitzen reagieren und krystallisirte Produkte ergeben, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die dem Tribromresorcinon entsprechenden Chloride sind. Wir beschäftigen uns gegenwärtig damit die Natur und Eigenschaften dieser interessanten Verbindungen zu erforschen.