

Messing, welche zum Füllen dienen. Die Röhre wird genau horizontal aufgestellt, und mit einem schwarzen Tuche umgeben. Blickt man durch die leere Röhre, so erscheint das Gesichtsfeld absolut farblos, da eine etwaige Wirkung der Färbung des Glases durch das schwarze Tuch und die über die Endquerschnitte des Rohrs greifenden, undurchsichtigen Hülsen vollkommen ausgeschlossen ist. Wird die Röhre aber mit destillirtem Wasser gefüllt, so sieht man beim Hindurchblicken ein intensiv grünblaues Feld. Der Versuch muss bei Tage angestellt werden; bei Gaslicht tritt statt der blauen eine lebhaftere, rein grüne Farbe auf.

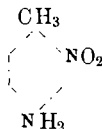
Die Umwandlung des gelben Phosphors in rothen beim Erhitzen in geschlossenem Gefässe über den Siedepunkt lässt sich so, dass ihr allmäliger Verlauf von den Studirenden gesehen werden kann, gut im Diphenylamindampf ausführen. Einige Stückchen reinen, durchsichtigen gelben Phosphors werden in ein kurzes, starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen, das in eine hakenförmig gebogene, dickwandige Capillare mündet, und dies wird in einen Dampfmantel, wie er zur Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren dient, gehängt. Die Kugel des Dampfmantels enthält Diphenylamin, welches man zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten sieht man den Inhalt des Rohrs sich in eine feurig rothe [nicht rothbraune] Masse von amorphem Phosphor verwandeln.

Zürich, Februar 1882.

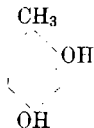
#### 59. Edmund Knecht: Ueber ein neues Isomeres des Orcins.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die für das Resorcin so ungemein charakteristische, von Baeyer entdeckte Fluoresceïnreaktion zeigt bekanntlich sein Homologes, das Orcin, nicht, obwohl dies die Hydroxylgruppen in derselben Stellung (1, 3) enthält, wie das Resorcin. Um zur Aufklärung dieser merkwürdigen Verschiedenheit etwas beizutragen, ist es von Interesse, noch weitere wahre Homologe des Resorcins zu untersuchen, und ich habe daher zunächst ein Dioxytoluol dargestellt, dessen Constitution sich aus seiner Bildungsweise sicher ergibt, und das unzweifelhaft ein Homologes des 1, 3 Dioxybenzols ist. Die Versuche wurden schon im vorigen Semester von Hrn Bull im hiesigen Laboratorium begonnen. Als Ausgangsmaterial wählte er das Dinitrotoluol, welches nach Beilstein, und Kuhlberg in das Nitrotoluidin



übergeführt wurde. Dieses Nitrotoluidin verwandelte er successive in Nitrocressol, Amidocressol und schliesslich Oxycressol, d. i. ein Isomeres des Orcins, dem die Formel



zukommen muss.

Da nun Hr. Bull durch Eintritt in die Technik gehindert ward, die begonnene Arbeit zu beenden, so habe ich mit seiner freundlichen Bewilligung, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer, die Vollen- dung derselben übernommen.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein fabrikmässig bereitetes Dinitrotoluol, von welchem mir, durch die Güte des Hrn. Dr. O. N. Witt, grosse Mengen zur Verfügung gestellt waren.

#### Nitrocressol.

Das in üblicher Weise bereitete Nitrotoluidin wurde in so viel verdünnter Schwefelsäure gelöst, dass beim Abkühlen ein dicker Kry- stallbrei von schwefelsaurem Salz sich bildete. Dieses wurde unter starker Abkühlung (Eis und Kochsalz) mit einer Lösung von genau einem Molekül Natriumnitrit versetzt, wobei wieder eine klare Lösung entstand. Die Lösung des Diazokörpers wurde mit viel verdünnter Schwefel- säure ( $1\frac{1}{2}$  L Schwefelsäure auf je 10 g Nitrotoluidin) während zwei bis drei Stunden gekocht, vom gebildeten dunklen Harze abfiltrirt, und mit Aether ausgezogen. Die gelb gefärbte ätherische Lösung hinter- liess nach dem Abdestilliren des Aethers ein rothbraunes Oel, das beim Stehen über Schwefelsäure zu centimeterlangen gelben Krystallen erstarrte. Diese wurden zur weiteren Reinigung aus kochendem Petroleumäther umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitrocressol beträgt circa 50 pCt. des angewandten Nitrotoluidins. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	54.90	55.00 pCt.
H	4.57	4.58 »
N	9.15	9.23 »

Das Nitrocressol schmilzt bei  $78^{\circ}$ , ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter beim Kochen. In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff.

## Der Methyläther des Nitrocressol

wurde aus Nitrocressol mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl bei 140° erhalten. Er bildet ein gelbes Oel, das mit Wasser nicht mischbar und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es siedet bei 266 bis 267° C. (uncorr.). Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel  $C_6 H_3 (CH_3) (NO_2) COCH_3$

	Berechnet	Gefunden
N	8.36	8.60 pCt.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, giebt der Aether eine krystallisirbare, angenehm riechende Base.

## Dinitrocressol.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumnitrit beim Diazotiren des Nitrotoluidins, erhielt ich, statt des oben beschriebenen, einen Körper der in Wasser viel schwerer löslich ist als das Mononitrocressol, und der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Derselbe ist, wie die Analyse zeigte ein Dinitrocressol  $C_6 H_2 (NO_2)_2 OH . CH_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	42.42	42.31 pCt.
H	3.02	3.01 »
N	14.14	13.74 »

Der Körper krystallisirt aus Wasser in feinen gelben Nadeln, die ohne eigentliche Schmelzung in der Hitze unter Bildung eines violetten Sublimates zersetzt werden.

## Amidocressol.

Zur Darstellung des Amidocressols wurde das Mononitrocressol mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerührt, und granulirtes Zinn zugefügt. Die Reaction begann erst beim Erwärmen, sobald sie aber eingetreten war, erwärmte sich die Masse stark von selbst. Die Lösung wurde nun verdünnt, mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, im Wasserstoffstrome concentrirt, und dann über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei sich das salzsaure Amidokresol in kleinen knollen- und kugelförmig gruppirten Krystallen ausschied. Diese wurden getrocknet und durch Sublimation gereinigt. Eine Chlorbestimmung ergab 23.0 statt 22.3 pCt. Chlor. Der um 0.7 pCt. zu hoch gefundene Chlorgehalt dürfte auf eine geringe, bei der Sublimation stattfindende Salmiakbildung zurückzuführen sein.

Das durch Sublimation gereinigte salzsaure Amidocressol bildet schneeweisse, flockige Kryställchen, die im trockenen Zustande an der Luft beständig sind. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol leicht

löslich, und lässt sich aus letzterem krystallisiren. In Aether ist es so gut wie unlöslich.

### Bioxytoluol (Cresorcin).

Zur Darstellung wurde das salzsaure Amidocressol in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Abkühlung mit einer Lösung von einem Molekül Natriumnitrit versetzt. Die entstandene Diazoverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Die Flüssigkeit wurde vom abgeschiedenen Harze abfiltrirt, und zweimal mit viel Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein dunkles Oel. Dasselbe wurde im Fractionirkolben destillirt und das zwischen 250 und 280° übergehende Destillat aufgefangen. Dieses erstarrte nach einiger Zeit zu strahlig angeordneten Krystallen, die jedoch viel Mutterlauge eingeschlossen enthielten. Sie wurden erst aus heissem Toluol und dann aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Ausbeute an Bioxytoluol aus Salzsäureamidokresol beträgt ca. 10 pCt. Rohprodukt.

Die erhaltene Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 103° C. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Toluol. In Petroleumäther ist die Substanz nur beim Kochen etwas löslich, dagegen die Verunreinigungen gar nicht. Beim Erkalten scheidet sich fast alles in schneeweissen Kryställchen wieder aus. Dies Lösungsmittel eignet sich vorzüglich zur Reinigung des Körpers. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	67.74	67.44	68.16 pCt.
H	6.45	6.60	6.81 »

Die neue Substanz, welche ein wahres Homologes des Resorcins ist (da es, wie dies, die Hydroxylgruppen in der Metastellung enthält) gleicht dem Resorcin zum Verwechseln.

Ihr Verhalten gegen Bleizucker, salpetersaures Silber, Bromwasser, und vor allem gegen Phtalsäure sind ganz die des Resorcins. Das daraus beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid entstehende Fluoresceïn gleicht sowohl in fester Form als auch in seiner alkalischen fluorescirenden Lösung dem entsprechenden Resorcinderivat so vollkommen, dass ich fast geglaubt hätte, in meiner Substanz liege nichts anderes als Resorcin vor, wenn diese Annahme nicht durch die krystallographische Beobachtung, welche Hr. Prof. Groth so gütig war vorzunehmen, ausgeschlossen worden wäre. Nach seiner Mittheilung sind die Krystalle von denen des Resorcins durchaus verschieden, denn letzteres erhält man stets in rhombischen Krystallen,

während die neue Substanz monosymmetrisch ist und die Combination

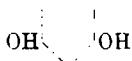


$$(100) \infty P \infty = a, (010) \infty P \infty = b \\ (001) OP = c$$

zeigt.

Mit Eisenchlorid giebt der neue Körper eine grünblau, nicht beständige Färbung.

Von besonderem Interesse ist wohl, dass der Körper die Fluoresceïnreaktion in so ausgezeichneter Weise zeigt. Denn da das isomere Orcin dieselbe nicht giebt, obwohl es ja die Hydroxylgruppen in derselben Stellung besitzt wie das Resorcïn und der neue Körper, so spricht dieses dafür, dass zum Eintreten der Reaktion ein ganz bestimmter Platz im Benzol disponibel sein muss. Nach Tiemann hat das Orcin die Constitution



und da hier der Platz, der zu beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung befindlich ist, durch  $\text{CH}_3$  besetzt ist, so will es scheinen, dass in den Fluoresceïnen der Phtalsäurerest diesen Platz einnehme. Ich werde nun prüfen, wie weitere isomere Orcine sich gegen Phtalsäure verhalten.

Noch eine weitere Bemerkung möchte ich anfügen:

Von den drei Amidophenolen lässt sich die Metaverbindung leicht mittelst salpetriger Säure in Resorcïn überführen, während die analoge Umwandlung bei der Paraverbindung nur schwierig, bei der Orthoverbindung gar nicht gelingt. Nun geht diese Umwandlung bei dem oben beschriebenen Amidocressol, das ja die Amid- und Hydroxylgruppe ebenfalls in der Metastellung enthält, mit der gleichen Leichtigkeit vor sich, wie beim Metaamidophenol. Man darf daher wohl erwarten, dass überall, wo Hydroxyl und Amid in der Metastellung zu einander stehen, die Umwandlung in einen Dioxykörper möglich ist.

Für die neue Substanz möchte ich den Namen Cresorcïn in Vorschlag bringen, um ihre Abstammung von einem Cressol sowie ihre ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Resorcïn auszudrücken.

Mit dem näheren Studium der in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.