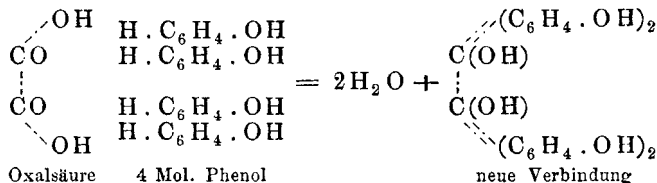


Diese Verbindung ist der aus Salicylaldehyd und der Kolbe-Schmitt'schen so ähnlich, dass ich vermuthe, sie bilde auch bei der Einwirkung von Phenol und Oxalsäure das Hauptprodukt. Ihre Bildung im letzteren Falle wurde leicht verständlich durch das Schema:



Den Versuchen von Gukassianz<sup>1)</sup> entsprechend, könnte sie hierbei aus dem unzerstörten Oxalsäuremolekül und bei Entwicklung gleicher Vol. CO<sub>2</sub> und CO entstehen.

Wie aus einem derartigen Pinakon durch Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure oder auch etwa nach vorherigem Uebergang in das entsprechende Pinakolin eine Verbindung von der neueren Constitutionsformel des Aurins entstehen könnte, ist leicht verständlich.

Die weitere Ausarbeitung einiger der vorstehend angeregten Fragen hoffe ich im nächsten Semester in Angriff nehmen zu können.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeacademie.

### 371. H. Claassen: Ueber die Pentahalogenvverbindungen des Resorcins und Orcins.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Für die von Stenhouse als Pentabrom- resp. Pentachlorsubstitutionsprodukte des Resorcins und Orcins beschriebenen Verbindungen C<sub>6</sub>HBr<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>HCl<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>5</sub>O<sub>2</sub> und C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>2</sub> haben später Liebermann und Dittler auf Grund des Zerfalls derselben beim Erhitzen und bei einigen anderen Reactionen die Ansicht aufgestellt, dass diese Verbindungen als Additionsprodukte eines Halogenmoleküls zu einem Molekül eines chinonartigen Körpers (Tribromresochinon, Tribromorcichinon) aufzufassen seien. Diese Auffassung leidet indess an der Schwierigkeit, dass ausser dem Tribromresochinon und Tribromorcichinon andere chinonartige Abkömmlinge dieser Gruppe, sowie namentlich das Resochinon und Orcichinon selbst unbekannt sind.

Auch meine auf Wunsch des Hrn. Prof. Liebermann unternommenen Versuche, vom Tribromreso- und Orcichinon aus zu solchen Chinonderivaten zu gelangen, sind ohne nennenswerthen Erfolg geblieben, so dass ich mich mit der erneuten Constatirung und Analyse beider Verbindungen begnügen musste.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1197.

Dagegen ist es mir gelungen, in einer grösseren Anzahl von Reactionen von Neuem nachzuweisen, dass von den 5 Halogenatomen des Pentabromresorcins und Pentabromorcins, sowie des Pentachlorresorcins sich stets drei, substituirte, von den übrigen beiden, addirten, verschieden verhalten. Die im Folgenden beschriebenen Versuche können daher als eine weitere Stütze der Liebermann'schen Beweisführung gelten.

**Pentabromresorcin und Ameisensäure.** Die Ameisensäure wurde deshalb gewählt, um das durch Erwärmen aus dem Pentabromresorcin freierwerdende Brom zu binden und so eine weitere Einwirkung desselben zu verhüten. Aus demselben Grunde wurde im nächstfolgenden Versuche Aldehyd angewandt. Beim Kochen der Lösung des Pentabromresorcins in Ameisensäure entweichen Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Bromdämpfe. Das Auftreten der letzteren erklärt sich dadurch, dass Brom auf Ameisensäure nur langsam einwirkt, wie ein directer Versuch zeigte. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, setzt man Wasser zu, wodurch schwach bräunlich gefärbte Nadeln ausgefällt werden. Die Analyse der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigten Substanz ergab die Zusammensetzung des Tribromresorcins  $C_6HBr_3(OH)_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	21.26 pCt.	20.75 pCt.
H	1.04 -	0.86 -
Br	69.10 -	69.16 -

**Pentabromresorcin und Aldehyd.** Eine Lösung von Pentabromresorcin in Aldehyd erwärmt sich nach einiger Zeit von selbst so stark, dass der Aldehyd in's Sieden geräth und Bromwasserstoff entweicht. Wasser scheidet ein dunkelbraunes Oel aus, das sich in heissem Wasser mit Ausnahme eines geringen, harzigen Rückstandes löst. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weissen Nadeln, die sich durch ihre Eigenschaften als Tribromresorcin erwiesen.

	Gefunden	Berechnet
Br	69.11 pCt.	69.16 pCt.

**Pentabromresorcin und Essigsäureanhydrid.** Wird Pentabromresorcin mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang gekocht, so erhält man eine braune Lösung. Entwicklung von Brom konnte dabei nicht bemerkt werden. Um das bei sofortigem Wasserzusatz eintretende Verharzen zu verhüten, wurde die Lösung zuerst mit Eisessig gekocht. Wasser fällt alsdann einen weissen Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt in weissen Nadeln erhalten wurde. Die gefundenen Zahlen ergaben die Zusammensetzung des Tribromdiacetylresorcins  $C_6HBr_3(OC_2H_3O)_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	27.88 pCt.	27.84 pCt.
H	1.92 -	1.62 -
Br	55.59 -	55.68 -

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, mässig in heissem Wasser. Schmpkt. 108°.

Pentabromorcin und Ameisensäure. Beim Kochen des Pentabromorcins mit Ameisensäure entweichen ebenfalls Bromwasserstoff, Kohlensäure und Brom. Durch Wasserzusatz scheiden sich nach Beendigung der Reaction lange Nadeln aus, die sich durch ihre Eigenschaften als Tribromorcin  $C_7H_3Br_3(OH)_2$  erwiesen.

	Gefunden	Berechnet
Br	66.55 pCt.	66.48 pCt.

Pentabromorcin mit Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt, giebt nach dem Erkalten weisse, seideglänzende Nadeln, die bei 143° schmelzen. Die Analyse derselben ergab Tribromdiacetylrcin  $C_7H_3Br_3(OC_2H_3O)_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	30.06 pCt.	29.66 pCt.
H	1.67 -	2.02 -
Br	54.16 -	53.70 -

Pentabromresorcin und concentrirte Schwefelsäure. Ein von den vorhergehenden Versuchen scheinbar abweichendes Verhalten zeigt das Pentabromresorcin beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Es bildet sich dabei Tetrabromresorcin und würde dies dafür sprechen, dass in dem Pentabromresorcin 4 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt seien. Allein die Entstehung dieses Tetrabromresorcins lässt sich auch durch secundäre Einwirkung des freiverwendenden Broms auf zuerst entstehendes Tribromresorcin erklären, indem Brom unter den betreffenden Umständen noch im Stande ist, das vierte Wasserstoffatom zu ersetzen. Diese Annahme wird noch dadurch wahrscheinlicher, dass sich in den Mutterlaugen stets Tribromresorcin findet. Die Behandlung mit Schwefelsäure wurde in der Weise vorgenommen, dass fein gepulvertes Pentabromresorcin mit concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln so lange erwärmt wurde, bis es in öligen Tröpfchen in derselben vertheilt ist. Man bemerkt dann eine ziemlich starke Bromentwicklung. Nach dem Erkalten befindet sich am Boden des Gefässes eine feste, braune Masse, die wiederholt mit verdünntem Alkohol ausgekocht wurde. Aus dem Filtrat scheiden sich kleine Nadeln aus, deren Analyse die Formel des Tetrabromresorcins  $C_6Br_4(OH)_2$  ergab

	Gefunden	Berechnet
C	17.43 pCt.	16.90 pCt.
H	0.67 -	0.47 -
Br	74.82 -	75.11 -

Die Verbindung schmilzt bei  $163^{\circ}$ , ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Alkalien nehmen es mit Leichtigkeit auf.

Wird Tetrabromresorcin einige Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht so entsteht Tetrabromdiacetylresorcin  $C_6Br_4(OC_2H_3O)_2$ , ein bei  $169^{\circ}$  schmelzender Körper, der in heissem Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	22.89 pCt.	23.53 pCt.
H	1.39 -	1.35 -
Br	62.55 -	62.74 -

**Pentachlorresorcin.** Das Pentachlorresorcin verhält sich etwas beständiger als die Pentabromverbindungen. Beim Erhitzen desselben bis zum Sieden konnte keine Chlorentwicklung bemerkt werden, und erwies sich der Rückstand als unverändertes Pentachlorresorcin. Durch Ameisensäure und Aldehyd konnte selbst in der Siedehitze keine Einwirkung erzielt werden. Dagegen tritt mit einer concentrirten Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali bereits in der Kälte eine heftige Reaction ein. Das Pentachlorresorcin löst sich unter starker Erwärmung auf, die ganze Masse erstarrt aber sogleich zu einem Brei von weissen Nadeln, die sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser als Trichlorresorcin  $C_6HCl_3(OH)_2$  erwiesen:

	Gefunden	Berechnet
C	34.11 pCt.	33.72 pCt.
H	1.62 -	1.40 -
Cl	49.89 -	49.88 -

Dasselbe ist in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht löslich und schmilzt bei  $69^{\circ}$

**Diacetylresorcin und Brom.** Die Behandlung von Diacetylresorcin mit Brom wurde in der Absicht unternommen, zu erfahren, ob bei der Bildung der Pentaverbindungen, wie Liebermann und Dittler annahmen, die Wasserstoffatome der Hydroxyle abgespalten werden, und ob also nach Ersatz des Wasserstoffs durch Acetyl die Bildung von Pentaverbindungen ausbliebe. Würden ähnliche Verbindungen gebildet werden ohne Abspaltung von Acetyl, so müsste die Constitution der Pentaverbindungen anders erklärt werden.

In eine Flasche mit Glasstopfen wurden 40 Theile Wasser und 5 Theile Brom gebracht, und darauf unter Umschütteln eine Lösung von 1 Theil Diacetylresorcin in verdünntem Alkohol in kleinen Portionen zugesetzt. Am Boden setzt sich dann eine rothbraune Flüssigkeit ab, die nach vollständigem Auswaschen mit Wasser zu einer hellrothen Masse erstarrt. Dieselbe wurde mehrmals aus Schwefelkohlen-

stoff umkrystallisirt, woraus der Körper in kleinen, durchsichtigen Krystallen erhalten wird, deren Analyse folgende Zahlen gab: C 23.99 pCt., H 1.68 pCt., Br 61.64 und 61.63 pCt. Diese Zahlen entsprechen sowohl einem Tetrabromdiacetylresorcin  $C_6Br_4(OC_2H_3O)_2$ , als auch einem Tribrommonoacetylresorcin  $C_6HBr_3(OH)(OC_2H_3O)$ .

Von dem vorher beschriebenen Tetrabromdiacetylresorcin verhält sich die Verbindung durch ihren Schmelzpunkt von  $114^0$  und durch ihre Löslichkeit in heissem Wasser verschieden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Tribromresorcin.

	Gefunden	Berechnet
Br	69.05 pCt.	69.16 pCt.

Für den Fall, dass hier wirklich die Monoacetylverbindung vorlag, musste sie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung überführbar sein. Es wurde daher dieser Versuch angestellt und ein mit dem aus Pentabromresorcin und Essigsäureanhydrid gebildeten Tribromdiacetylresorcin identischer Körper erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Br	55.62 pCt.	55.68 pCt.

Hiernach ist das Ausgangsprodukt also zweifellos als Tribrommonoacetylresorcin aufzufassen. Die Substituierung erstreckt sich demnach auch bei der Acetylverbindung des Resorcins nur auf 3 Wasserstoffatome, und wird gleichzeitig durch die entstehende Bromwasserstoffsäure eine Acetylgruppe fortgenommen. Da die Behandlung in ähnlicher Weise erfolgte, wie bei der Darstellung des Pentabromresorcins aus Resorcin, und sich dennoch kein Additionsprodukt bildete, so muss die nicht abgespaltene Acetylgruppe als Hinderungsgrund dafür angesehen werden.

Resorcin und Jod. Eine dem Pentabromresorcin entsprechende Jodverbindung ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Um eine solche zu erhalten, wurde eine mässig concentrirte Lösung von 2 Th. Resorcin zu einer Lösung von 3 Th. Kaliumjodat in viel Wasser, zu der man vorher eine Lösung von 12 Th. Jod in Jodkalium zugesetzt hatte, in kleinen Portionen unter Umrühren zugefügt. Man erhält einen braunen, flockigen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde; der grössere Theil löst sich darin mit rothbrauner Farbe, während ein schwarzer, unkrystallinischer Körper ungelöst zurückbleibt. Beim Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs ging stets Jod mit über. Aus der erkalteten Lösung schieden sich grosse, stahlgraue Nadeln aus, die nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurden, wobei beim Abdestilliren des letzteren wieder Jod mit überging. Die Jodbestimmung dieser Verbindung ergab keine constanten Zahlen. Dieselben schwankten zwischen den aus Pentajodresorcin und Trijodresorcin berechneten. Es ist also

möglich, dass sich auf diese Weise Pentajodresorcin bildet, sich aber bei den Reinigungsoperationen theilweise zersetzt.

**Trijodresorcin.** Um einen reinen Körper zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung dieser Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali versetzt. Es bildet sich dann eine farblose Lösung, aus der durch Wasser weisse Flocken gefällt wurden. Die Analyse derselben ergab Trijodresorcin  $C_6HJ_3(OH)_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	15.09 pCt.	14.76 pCt.
H	1.32 -	0.61 -
J	77.88 -	78.07 -

Das Trijodresorcin schmilzt bei  $154^0$ . Bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether ist es leicht, in heissem Wasser schwer löslich und wird aus diesen Lösungen meistens in bräunlich gefärbten Nadeln erhalten. Alkalien nehmen es mit Leichtigkeit auf. In alkoholischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt entsteht ein brauner, krystallinischer Niederschlag, der sich an der Luft und beim Lösen in ammoniakfreiem Alkohol sofort wieder zersetzt. Es ist dies wohl eine Ammoniakverbindung des Trijodresorcins.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung des Trijodresorcins als ein in Alkohol und Aether leicht löslicher, in Wasser unlöslicher Körper. Schmelzpunkt  $170^0$ . Aus den Lösungen wird sie in schönen, glänzenden Nadeln erhalten. Die Analyse ergab die Formel  $C_6HJ_3(OC_2H_3O)_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	21.14 pCt.	20.99 pCt.
H	1.61 -	1.22 -
J	66.15 -	66.60 -

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

### 372. M. Baswitz: Zur Kenntniss der Diastase.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Auf Veranlassung des Hrn. Delbrück habe ich mich seit längerer Zeit mit Versuchen zur Auffindung eines rationellen Malzprüfungsverfahrens beschäftigt, welche zu einem gründlicheren Studium der diastatischen Wirkung des Malzes überhaupt geführt haben. Die bis jetzt erhaltenen vorläufigen Resultate theile ich in Folgendem mit.

Der ursprüngliche Gedanke war, eine überschüssige Stärkemenge einer bestimmten Menge Malzauszug zur Verzuckerung zu überweisen, um aus dem gebildeten Quantum Zucker einen Rückschluss auf die Menge der wirkenden Diastase und die Qualität des Malzes überhaupt