



163. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

II.

(Eingegangen am 16. Juni.)

In meiner ersten Mittheilung habe ich gezeigt, dass das Chlornitro- und Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol vermittelst Cyankalium's Metachlor- resp. Metabrombenzoësäure geben. Ich habe jetzt denselben Uebergang für das Jodnitrobenzol festgestellt.

Jodnitrobenzol. Salpetersaures Paranitroanilin wurde mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung der Diazoverbindung mit HJ-Säure zersetzt. Das ausgeschiedene dunkle Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Alle getrennt aufgefangenen Portionen, mit Ausnahme der ersten, erstarrten leicht und schmolzen bei 35—36°. Da das entsprechende Chlornitrobenzol bei 46°, das Bromnitrobenzol bei 56° schmilzt, so erscheint dieser Schmelzpunkt des Jodnitrobenzols auffallend niedrig; Griess hat aber ebenfalls (Jahresber. 1866, 458) den Schmelzpunkt zu 34° gefunden.

Uebergang von Jodnitrobenzol zur Jodbenzoësäure. Jodnitrobenzol wurde mit Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 200° während drei Stunden erhitzt. In der Lösung war deutlich salpetrige Säure nachzuweisen. Beim Kochen mit Kali entwich viel Ammoniak. Die Säure wurde mit Salzsäure gefällt, in kohlen-saurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das Ammoniaksalz der Säure gab, mit Chlorbarium versetzt, eine ganz geringe Fällung; die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure sublimirte in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 267° schmolzen; es war also Parajodbenzoësäure. Körner giebt an,^{*)} dass die Parajodbenzoësäure aus Parajodtoluol bei 250° noch nicht schmilzt. Aus der vom Barytsalz abfiltrirten Lösung fällte Salmiak in reichlicher Menge eine Jodbenzoësäure, C₆H₄J.CO₂H, die bei 155° schmolz. Sie sublimirte in feinen Nadeln, die bei 156° schmolzen. Beim Schmelzen

^{*)} Jahresber. 1869, 665.

der Säure mit KHO wurde eine Säure erhalten, die mit Eisenchlorid stark violett färbte; die Salicylsäure wurde aber nicht in Krystallen erhalten, da ihre Menge zu gering war. Dieselbe Jodbenzoësäure wurde ebenfalls aus der Anthranilsäure erhalten.

Metajodbenzoësäure aus Anthranilsäure. Salpetersaure Anthranilsäure wurde mit wenig Wasser übergossen, salpetrige Säure bis zur Lösung eingeleitet und die Lösung mit HJ Säure zersetzt, die ausgeschiedene Masse in kohlenurem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure gefällt. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Jodbenzoësäure wurde durch Chlorbaryum nicht gefällt. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 155° , sublimirte in feinen Nadeln, die bei 157° schmolzen. Aus Wasser krystallisirte die Säure in feinen, federartig gruppirten Nadeln, die bei 157° schmolzen. Aus der, von der Jodbenzoësäure abfiltrirten Lösung wurde eine Säure erhalten, die bei 100° schmolz; sie enthielt Benzoësäure, wahrscheinlich entstanden durch Einwirkung überschüssiger HJ-Säure auf die Jodbenzoësäure. Beim Schmelzen der Jodbenzoësäure mit KHO wurde viel Salicylsäure erhalten, die aus Wasser in langen Nadeln krystallisirte, bei 154° schmolz und mit Eisenchlorid die violette Färbung gab. Das Baryumsalz der Metajodbenzoësäure ist sehr leicht löslich, krystallisirte aus Wasser in grossen Nadeln oder Prismen, $(C_7H_4JO^2)^2Ba + 6H^2O$, die über Schwefelsäure verwiterten und alles Wasser abgaben. Das Calciumsalz schwer löslich, hat an der Luft und über Schwefelsäure die Formel $(C_7H_4JO^2)^2Ca + 2H^2O$. Die aus diesen Salzen abgeschiedene Metajodbenzoësäure schmolz bei 157° .

Die Schmelzpunkte der isomeren Jodbenzoësäuren sind:

Ortho (nach Körner)	Meta	Para
172 ^o	157 ^o	267 ^o .

Ich habe somit von dem Dinitrobenzol ausgehend die Meta-Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäure erhalten; es gehört demnach die sogenannte Parareihe des Benzols oder Phenols (das Resorcin) zur Reihe der Salicylsäure. Dieser Zusammenhang wird durch die entsprechenden zwei Uebergänge von Orthochlor- und Orthobrom-Nitrobenzol (Chinonreihe) zur Orthooxybenzoësäure bestätigt. Angenommen, dass bei den drei ersten Uebergängen eine Umlagerung stattfindet, dass sich hierbei zuerst Para-Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäure bilden, die sich in die Säuren der Metareihe umlagern, — so müssten dann jedenfalls aus der dritten isomeren Reihe (Reihe des flüchtigen Nitrophenols), bis jetzt für die Metareihe gehalten, ebenfalls Säuren der Metabenzoësäurereihe entstehen; ich habe aber gefunden, dass das dritte Bromnitrobenzol (dem flüchtigen Nitrophenol entsprechend) keine Säure liefert.

Die drei isomeren Reihen wären demnach nach meinen Uebergängen:

$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} Br \\ NO_2 \end{array}\right.$ bei 125°	$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} Br \\ NO_2 \end{array}\right.$ bei 56°	$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} Br \\ NO_2 \end{array}\right.$ bei 37°
Orthonitrophenol	Dinitrobenzol	flücht. Nitrophenol
Chinon	Resorcin	Pyrocatechin
Orthooxybenzoësäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoësäure.

Ich habe versucht, den Zusammenhang der dritten Reihe auch direct nachzuweisen. Flüchtigtes Nitrophenol wurde in Amidophenol verwandelt und dessen Diazoverbindung mit HJ-Säure zerlegt. Das ausgeschiedene Jodphenol, ein dickes Oel, wurde mit Jodmethyl und Natron erhitzt und das erhaltene Jodanisol mit Natrium und Kohlensäure behandelt; es gelang aber hierbei nicht, eine Säure zu erhalten.

Um weiter den Zusammenhang zwischen den substituirten Benzoësäuren und den Phtalsäuren definitiv festzustellen, habe ich begonnen die isomeren Bromnitrotoluole mit CNK zu behandeln, um die entsprechenden Toluylsäuren zu erhalten; ich erwähne hier nur, dass die Reaction ebenso wie mit den Bromnitrobenzolen stattfindet.

Die Metabrombenzoësäure betreffend, finde ich Ann. Chem. Pharm. Aprilheft, dass es H. Hübner nicht gelungen, dieselbe aus der Antraniläure darzustellen. Derselbe hat aber auch nicht die Diazosalylsäure erhalten können, von welcher er meint, „dass sie sich selbst bei niedrigen Temperaturen augenblicklich zu zersetzen scheint“. Ich bemerke hierzu nur, dass die Diazosalylsäure schon vor 10 Jahren von Griess (Jahresber. 1861) analysirt worden und auch im Lehrbuch von Limpricht ausführlich besprochen ist.

164. Adolf Baeyer: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen.

(Vorgetr. vom Verf.)

Galleïn und Gallin.

Das Galleïn, dessen Bildung beim Schmelzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäure und anderen Substanzen ich kürzlich *) beschrieben habe, wird beim Umkrystallisiren entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallisch grünen Krystallen erhalten. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_7$ übereinstimmen und die also die Entstehung der Substanz nach folgender Gleichung wahrscheinlich machen:



Bei der Schwierigkeit auf directem Wege die Moleculargrösse zu

*) Diese Berichte IV. S. 457.