

Substanz zu isoliren, die ich ihrem Verhalten nach als eine Monosulfosäure des Aethylphenylrosanilins ansprechen musste.

Die Constitution der besprochenen Verbindungen ist, so weit es die Stelle betrifft, an welcher die verschiedenen Sulfogruppen eintreten, nur schwierig festzustellen. Dass die Sulfogruppen ausschliesslich in das substituirte Phenyl eintreten, kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, weil weder das Rosanilin für sich, noch die Methyl- und Aethylderivate dieselben Sulfosäuren zu bilden im Stande sind. Ob aber alle drei Phenylgruppen, durch die Einwirkung der Schwefelsäure verändert werden, hoffte ich durch einige indirecte Versuche feststellen zu können.

Es mussten die Sulfosäuren des Anilinblaus auch dann entstehen, wenn der Wasserstoff des Rosanilins durch ein schon mit der Sulfogruppe behaftetes Phenyl ersetzt wurde, wenn man also statt Anilin Amidobenzolsulfosäure auf das Rosanilin oder sein mono- und diphenylylirtes Derivat einwirken liess. Die in mancher Beziehung abgeänderten Versuche, diese Substitution zu erzwingen, führten jedoch zu keinem gewünschten Resultat; bei 180° war eine Einwirkung nicht zu verspüren, und bei höherer Temperatur zersetzte sich der Farbstoff vollständig.

Endlich habe ich noch einige Anläufe gemacht, die Sulfosäuren des Anilinblaus aus den Sulfosäuren des Mono- und Diphenylrosanilins mit Anilin zu erhalten. Auch hier entsprach der Versuch meinen Erwartungen nicht, indem sich bei 185—190° der Farbstoff unter Entwicklung von Ammoniak zersetzte.

Gewerbeschule in Barmen, am 6. April 1872.

### 118. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 16. Mai.)

#### Dritter Theil.

In meinen beiden ersten Mittheilungen (diese Berichte IV, 459 u. 553) habe ich den Zusammenhang zwischen den drei isomeren Reihen der zweifach substituirten Benzole und den substituirten Benzoesäuren nachgewiesen. Ich habe durch drei Uebergänge gefunden, dass die Reihe des Dinitrobenzols zur Salicylsäure-Reihe gehört; ferner ergab sich aus zwei Uebergängen die Zusammengehörigkeit der Reihe des Chinons mit der Reihe der Oxybenzoesäure. Dass diese Uebergänge normal verlaufen und bei denselben keine Umlagerung stattfindet, wird dadurch bewiesen, dass in der dritten Reihe die Reaction nicht stattfindet. Da nun bei der von mir angewandten

Reaction, Einwirkung von Cyankalium auf Halofdnitrobenzole, die Reactionsfähigkeit der Nitro-Gruppe durch die Gegenwart des Halofids erwirkt wird, so erscheint es natürlich, dass die Reaction nur dann stattfindet, wenn beide Gruppen möglichst nahe gestellt sind, wie in der Ortho- und Meta-Reihe, und dass daher das dritte Nitrobrombenzol, welches nicht reagirt, zur Para-Reihe gehört. Ich hebe hier aus dem früher Mitgetheilten hervor, dass von den isomeren Chlornitrobenzolen das erste bei 200°, das zweite erst bei 250—270°, das dritte aber nicht reagirt.

Nach diesen Resultaten musste ich schliessen, dass die bekannten Uebergänge von Garrick und Irelan keine normalen seien, sondern dabei eine Umlagerung stattfinde. Dieser Schluss wird denn nun durch neuere Untersuchungen bestätigt. Die Brombenzolsulfosäure (bei 88° schmelzend) giebt Resorcin und Terephtalsäure. Die isomere gebromte Benzolsulfosäure, welche nach Garrick (Zeitsch. f. Chem. V, 550) ganz verschieden von der erstern ist, giebt nach Fittig (ibid. VII, 449) ebenfalls Resorcin und Terephtalsäure (Garrick hat angegeben, dass dieselbe beim Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon liefert). Ferner haben E. Ador und V. Meyer\*) aus der Sulfanilsäure eine Brombenzolsulfosäure erhalten, welche gleichfalls Resorcin und Terephtalsäure liefert (früher glaubte V. Meyer aus der Phenolsulfosäure Hydrochinon erhalten zu haben). Die Sulfanilsäure gehört aber zur Ortho-Reihe, da sie nach V. Meyer bei der Oxydation Chinon liefert. Somit geben diese drei Brombenzolsulfosäuren, von denen wenigstens zwei isomer sind, mit Kalihydrat und Cyankalium dieselben Produkte. Es bestätigt dies den von mir angenommenen Einfluss zweier Cyangruppen auf einander, und zeigt ferner, dass beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls zuweilen eine Umsetzungen eintritt. Die Umsetzungen von Hydrochinon in Resorcin findet aber nur bei deren Bildung statt, nicht aber direkt, wie aus den Beobachtungen von Barth und Fittig hervorgeht.

Ich komme nun zu dem zweiten Theil dieser Untersuchung, welcher den Zusammenhang zwischen den substituirten Benzoesäuren und Toluolen mit den isomeren Phtalsäuren betrifft. Hinsichtlich der Para-Reihe bieten sich keine Zweifel dar; für die beiden andern Reihen aber existirten nur die zwei interessanten Uebergänge von V. Meyer, welche die sogenannten Orthoderivate mit der Isophtalsäure verknüpfen. Der Wichtigkeit dieser Frage wegen hielt ich es für nothwendig, weitere Uebergänge zu finden, und bin hierbei, wider Erwarten, zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt. Bekanntlich ist es sehr schwer, normale Uebergänge vom Toluol und von der Benzoesäure zu den Phtalsäuren zu erhalten, da in den meisten

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 1.

Fällen, wo Reaction eintritt, Paraderivate erhalten werden. Ein besseres Resultat glaubte ich bei der Reaction von Cyankalium auf die Nitrobromtoluole erwarten zu können. Indem ich in denselben die Nitro-Gruppe durch Cyan und das Brom durch Wasserstoff ersetzte, konnte ich die Bildung von Toluylsäuren erwarten. Bis jetzt aber existiren nur zwei solcher Bromnitrotoluole von bestimmter Constitution.

Bromnitrotoluole. Beim Nitriren von reinem Parabromtoluol entstehen, wie Wroblewsky und Kurbatow gezeigt haben (Zeitsch. f. Chem. VI, 166), zwei Nitrobromtoluole. Das feste, bei 43° schmelzende, ist Parabrommetanitrotoluol, da Hübner aus demselben Metatoluidin erhalten hat. Noch sicherer folgt dies aus den Versuchen von Heynemann (ibid. VI, 403), welcher dasselbe Bromnitrotoluol (Schm. 45°) aus dem Dinitrotoluol erhalten hat, indem er es mit Schwefelammonium reducirte und die Gruppe  $\text{NH}_2$  durch Brom ersetzte.

Die Versuche von Beilstein und Kuhlberg (ibid. V, 200) haben aber gezeigt, dass hierbei die Paragruppe reducirt wird und Metanitrotoluol und Metatoluidin erhalten wird. In dem flüssigen Parabromnitrotoluol kann alsdann die Nitro-Gruppe nur an der Orthostelle stehen:



Indem ich nun in diesen Bromnitrotoluolen nach meiner Reaction die Gruppe  $\text{NO}_2$  durch  $\text{CO}_2 \text{H}$  und Br durch H ersetzte, konnte ich die Bildung von Toluylsäuren erwarten, in welchen die Carboxylgruppe die Stelle der Nitrogruppe einnimmt.

Zur Darstellung dieser Bromnitrotoluole wurde reines Parabromtoluol (bei 28° schmelzend) nitriert. Das Produkt, welches leicht erstarrt, wurde zwischen Papier abgepresst. Das so erhaltene feste Bromnitrotoluol schmolz bei 43°. Das abgepresste flüssige Bromnitrotoluol wurde auf  $-30^\circ$  abgekühlt, so lange als sich noch festes abschied; so gereinigt enthält es aber noch eine geringe Menge der festen Isomeren. Ich erwähne noch, dass, falls nicht reines Parabromtoluol angewandt wird, man meistens kein festes Bromnitrotoluol erhält.

Uebergang vom festen Bromnitrotoluol zur Isophtalsäure.

Das feste Bromnitrotoluol wurde mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 220° erhitzt, wobei die Bildung von kohlensaurem Ammoniak und salpetrigsaurem Kali wahrgenommen wurde. Das Produkt entwickelte beim Kochen mit alkoholischem Kali viel Ammoniak

Die mit Salzsäure gefällte Säure wurde durch mehrmaliges Lösen in kohlensaurem Ammoniak und Kochen mit Thierkohle gereinigt; sie bildet sich in reichlicher Menge. Die so erhaltene Bromtoluylsäure giebt sehr leicht lösliche Baryum- und Calciumsalze, die äusserst schwierig krystallisiren und an der Luft und über Schwefelsäure Wasser abgeben.

Die so erhaltene Bromtoluylsäure wurde alsdann mit Natriumamalgam behandelt bis zur Entfernung des Broms. Die aus dem Natriumsalz mit Salzsäure gefällte Toluylsäure krystallisirte in schönen Nadeln, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich sind. Das Calciumsalz dieser Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in schönen, concentrisch gruppirten flachen Nadeln; beim Verdunsten der Mutterlauge wurden ganz dieselben Nadeln erhalten. Es enthält  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, von denen es 3 über Schwefelsäure verliert.

- 1) 0,2785 Gr. Calciumsalz (lufttrocken) verloren bei  $140^{\circ}$  0,0465 Gr. Wasser und gaben 0,0735 Gr.  $\text{Ca CO}_3$ .
- 2) 0,2600 Gr. verloren über Schwefelsäure 0,0370 Gr., und bei  $150^{\circ}$  noch 0,0068 Gr. Wasser und gaben 0,0685 Gr.  $\text{Ca CO}_3$ .

Berechnet.		Gefunden.	
		1.	2.
$(\text{C}^8 \text{H}^7 \text{O}^2)^2$	270    72,4	—	—
Ca	40    10,7	10,5	10,4
$3\text{H}^2 \text{O}$	54    14,5	} 16,7	14,2
$\frac{1}{2}\text{H}^2 \text{O}$	9    2,4		2,6
	373    100,0		

Das Calciumsalz der Isotoluylsäure von Ahrens (Zeitsch. f. Chem. V, 106) krystallisirt aus Alkohol mit 3 Mol. Wasser. Das Calciumsalz der Isotoluylsäure von Tawildarow krystallisirt aus Wasser mit 3 und 4 Mol. Wasser (Privatmittheilung). Das Calciumsalz der Orthotoluylsäure krystallisirt nach Fittig mit 2 Mol. Wasser.

Das Baryumsalz der von mir erhaltenen Toluylsäure krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die sich in kaltem Wasser etwas weniger leicht lösen als das Calciumsalz; es enthält 2 Mol. Wasser, die es über Schwefelsäure nicht verliert. 0,3100 Gr. des Baryumsalzes gaben 0,0245 Gr. Wasser und 0,1385 Gr.  $\text{Ba CO}_3$ .

Berechnet.		Gefunden.	
$(\text{C}^8 \text{H}^7 \text{O}^2)^2$	270    61,0	—	—
Ba	137    30,9	30,7	—
$2\text{H}^2 \text{O}$	36    8,1	8,0	—
	443    100,0		

Ahrens hat das Baryumsalz seiner Isotoluylsäure nicht be-

schrieben. Das Baryumsalz der Isotoluylsäure von Tawildarow (Zeitch. f. Chem. VI, 419) krystallisirt in Blättchen mit 2 Mol. Wasser, ganz wie das von mir erhaltene. Das Baryumsalz der Orthotoluylsäure von Fittig enthält ebenfalls  $2H^2O$ , krystallisirt aber in feinen Nadeln. Demnach unterscheidet sich die von mir erhaltene Toluylsäure ihrem Baryum- und Calciumsalz nach deutlich von der Orthotoluylsäure von Fittig. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure krystallisirte aus Wasser in schönen Nadeln, die bei  $105-106^{\circ}$  schmolzen, sublimirt bei  $108^{\circ}$ . Die Säure von einer andern Bereitung, aus dem sehr reinen Calciumsalz abgeschieden, schmolz bei  $108-109^{\circ}$ . Die Isotoluylsäure von Ahrens schmilzt bei  $90-93^{\circ}$ , nach Tawildarow bei  $85^{\circ}$ , nach Wurtz (*Compt. rend.* 70, 350) bei  $90^{\circ}$ . Diese Säuren konnten ihrer Bildung nach nicht ganz rein sein, sondern enthielten wahrscheinlich in geringer Beimengung eine isomere Toluylsäure; in solchen Fällen werden aber häufig die Schmelzpunkte bedeutend erniedrigt. Die Orthotoluylsäure von Fittig schmilzt bei  $102^{\circ}$ . Die von mir erhaltene Isotoluylsäure schmilzt bei gegen  $108^{\circ}$ ; dieser Schmelzpunkt ist aber nicht definitiv, da ich die leicht lösliche Säure nicht einer vielfachen fractionirten Krystallisation unterwerfen konnte.

Der Analogie mit den Phtalsäuren nach muss die Isotoluylsäure höher schmelzen als die Orthotoluylsäure.

Alle Zweifel in Betreff der Isomerie der von mir erhaltenen Toluylsäure werden aber definitiv durch deren Verhalten bei der Oxydation entschieden. Die Orthotoluylsäure verbrannt nach Fittig beim Oxydiren mit der Chromsäuremischung vollständig, während die Isotoluylsäure nach Ahrens Isophtalsäure liefert. Die von mir erhaltene Toluylsäure wurde mit der gebräuchlichen Chromsäuremischung gekocht; nach sechs Stunden war die rothe Lösung grün geworden und auf der Oberfläche schwamm eine krystallinische Masse. Nach dem Kochen der Masse mit Sodalösung wurde mit Salzsäure eine Säure in weissen Flocken gefällt, die sich allen Eigenschaften nach als Isophtalsäure erwies. Das Ammoniaksalz derselben wird aus concentrirter Lösung durch Chlorbaryum nicht gefällt; Orthophtalsäure und Terephtalsäure werden bekanntlich gefällt. Das Baryumsalz derselben krystallisirte aus der concentrirten Lösung in feinen Nadeln und enthielt  $3H^2O$ .

0,1950 Gramm des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei  $160^{\circ}$  0,0295 Wasser und geben 0,1085 Gr.  $BaCO^2$ .

	Berechnet.		Gefunden.
$C^9 H^4 O^4$	164	46,2	—
Ba	137	38,6	38,8
$3 H^2 O$	54	15,2	15,1
	355	100,0	

Das Baryumsalz der Isophtalsäure krystallisirt nach Fittig mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in feinen Nadeln.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirte aus warmem Wasser in langen haarfeinen Nadeln, wie es Fittig beschreibt; die Schwierigkeit, die V. Meyer an seiner Isophtalsäure gefunden, wurde dabei nicht wahrgenommen. Die Säure schmolz —, aber noch nicht bei  $280^\circ$ .

Demnach ist die von mir aus dem festen Bromnitrotoluol erhaltene Säure Isotoluylsäure.

Uebergang vom flüssigen Bromnitrotoluol. Das flüssige Bromnitrotoluol wurde ebenso behandelt wie das feste, und erhielt ich daraus in geringer Menge eine Toluylsäure, deren Baryumsalz in glänzenden Blättchen krystallisirte; dieselbe war demnach Isotoluylsäure — sie krystallisirte aus Wasser in denselben Nadeln. Demnach giebt das flüssige Bromnitrotoluol nicht die entsprechende Toluylsäure; die Bildung der geringen Menge von Isotoluylsäure erklärt sich aus einer geringen Beimengung vom festen Bromnitrotoluol, welches man natürlich vom flüssigen durch einfaches Gefrierenlassen nicht vollständig abtrennen kann. Obgleich dieses Resultat demnach ein negatives ist, so bestätigt es doch, dass der Uebergang vom festen Bromnitrotoluol ein normaler ist. Wenn in dem letzteren die Nitro-Gruppe an der Orthostelle stände, und nicht an der Isostelle, so müsste bei der Bildung von Isotoluylsäure eine Umlagerung stattgefunden haben. Alsdann müsste aber aus dem flüssigen Bromnitrotoluol ebenfalls Isotoluylsäure entstehen, und zwar in viel reichlicherer Menge; ich habe aber in mehreren Versuchen mit dem flüssigen Bromnitrotoluol stets nur geringe Mengen von Isotoluylsäure erhalten. Ich bemerke hierzu noch, dass sich das Nichtentstehen von Orthotoluylsäure aus der entferntern Stellung der Nitro-Gruppe zum Brom im flüssigen Bromnitrotoluol erklärt, so wie auch aus der Nähe der Gruppe  $\text{CH}_3$ .

Nach diesen Beobachtungen gehört demnach die Metareihe des Toluols und der Benzoesäure zur Reihe der Isophtalsäure. Dieser Schluss wird ebenfalls durch die Untersuchungen von Würtz bestätigt (*Compt. rend.* 70, 350). Derselbe erhielt aus dem rohen Bromtoluol, welches nach allen Untersuchungen, wie ich bestätigen kann aus Para- und Metabromtoluol besteht, und kein Orthobromtoluol enthält, Para- und Isotoluylsäure. Obgleich letztere von Würtz sehr unvollständig charakterisirt ist, so lässt sich doch eine Verwechslung mit der Orthotoluylsäure nicht annehmen. Ferner scheint mir die Isostellung der Metareihe des Toluols sich noch aus folgenden Beob-

achtungen ableiten zu lassen. Beilstein und Kuhlberg (Zeitschr. für Chem. V, 524) haben aus dem Nitroxylol (aus rohem Xylol) eine

Nitro- und Amidotoluylsäure  $C^6H^3$   $\left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H \\ NH^3 \end{array} \right.$  erhalten, welche mit Na-

tronkalk erhitzt reines Metatoluidin lieferte. Hr. Tawildarow hat ferner gefunden (Ibid. VI, 418), dass dieselbe Nitrotoluylsäure aus dem Nitroxylol entsteht, welches aus reinem Isoxylol erhalten wird. Dieses Nitroisoxylol hat meiner Ansicht nach wahrscheinlich die Structur (1, 3, 5); die Nitro-Gruppe steht in ihm zu beiden Methylgruppen in der Isostellung, da beim Nitriren gewöhnlich die Gruppe  $NO^2$  sich entfernter von der Methylgruppe stellt. Da nun aus dem Nitroisoxylol durch Wegnahme einer Methylgruppe sich Metatoluidin bildet, so hat das letztere, so wie alle Metaderivate des Toluols, die Structur (1, 3). Dieser Nachweis, welcher auf der symmetrischen Structur des Nitroisoxylols beruht, wird aber dann erst definitiv sein, wenn es gelingt von dem Nitroisoxylol ausgehend, durch Ersetzung der Gruppe  $NO^2$  durch Brom und Methyl Mesitylen zu erhalten.

Nach allen diesen Betrachtungen gehört die Metareihe des Toluols und der Benzoesäure zur Reihe der Isophtalsäure. Ich kann daher nicht umhin anzunehmen, dass die beiden Uebergänge von V. Meyer, welche den Zusammenhang der Orthoderivate mit der Isophtalsäure nachweisen, keine normalen sind, sondern bei demselben eine Umlagerung stattfindet. Den Grund zu dieser Umlagerung sehe ich in der Natur der Reaction. Wie beim Schmelzen mit Cyankalium nur Terephtalsäure entsteht, so scheint beim Schmelzen mit Ameisensäure-Natron nur Isophtalsäure zu entstehen. Aus der Sulfobenzoesäure, welche nach Remsen (Zeitschr. für Chem. VII, 82) eine beträchtliche Menge der Parasäure enthält, erhielt V. Meyer auch nicht eine Spur von Terephtalsäure. Die Brombenzoesäure, welche wahrscheinlich etwas Metasäure enthält, gab ebenfalls nur reine Isophtalsäure. Ferner erhielt Barth (Ann. der Chem. u. Pharm. 159, 288) aus der Disulfobenzoesäure ebenfalls nur Isophtalsäure.

Schliesslich will ich noch hervorheben, dass, wenn nach V. Meyer die Oxybenzoesäure die Structur (1,3) hat, dem Chinon alsdann dieselbe Structur zukommt, da nach meinen Uebergängen beide durchaus zu derselben Reihe gehören; ich glaube aber, dass die meisten Chemiker sich nur ungern zu der letzteren Annahme entschliessen werden. Ferner stimmt alsdann die Regel von V. Meyer für die substituirtten Toluidine nicht für die substituirtten Aniline.

Um diese Frage durch weitere Uebergänge zu entscheiden, habe ich die Kaliumsalze der Metajodbenzoesäure (12 Gramm) und der Metabrombenzoesäure (3 Gramm), aus der Anthranilsäure dargestellt, mit Ameisensäure-Natron geschmolzen, konnte aber bis jetzt aus

beiden nur Benzoëssäure erhalten. Ferner habe ich die Reaction von Hofmann, Destillation der Oxamide mit Salzsäure, versucht — konnte aber aus dem Paratoluidin (20 Gramm) nur Spuren des Nitrils erhalten.

Ich unterlasse vorläufig alle Betrachtungen über den gegenseitigen Einfluss der substituierenden Gruppen im Benzolkern, und über die physikalischen Eigenschaften der Isomeren, glaube aber, dass die von mir aufgestellte Classification diese Verhältnisse nicht ungenügender ausdrückt, als die andern angenommenen. Diese Classification, wie sie sich aus meinen Untersuchungen ergibt, ist folgende:

Chinon,	Dinitrobenzol,	Flüchtig. Nitrophenol,
Oxybenzoëssäure,	Salicylsäure,	Paraoxybenzoëssäure,
Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure,
(1,2)	(1,3)	(1,4)

Nachschrift. Nach Beendigung dieser Abhandlung erhalte ich eben das 19. Heft der Zeitschrift für Chemie, in welchem W. Remsay und R. Fittig mittheilen, dass sie aus der Toluolmetasulfosäure Orthotoluylsäure erhalten haben. Dieser Uebergang würde, wenn er sich als normal erwiese, die Ansicht von V. Meyer bestätigen. Jedenfalls liegt aber hier, oder bei meinem Uebergang vom Bromnitrotoluol zur Isophtalsäure, abermals ein Fall der Umlagerung vor, und wird die Frage nach der Zusammengehörigkeit der Isomeren aufs Neue complicirt. Sollte aber die neue mechanische Hypothese von Kékulé über die Bindung der Atome sich bestätigen, so würde freilich diese Frage eine ganz andere Bedeutung gewinnen. Vorläufig bleibt jedoch nichts übrig als alle vorliegenden Uebergänge unparteiisch zu prüfen und neue Untersuchungen anzustellen, damit endlich die wichtige Frage nach den isomeren Reihen der Benzolderivate definitiv entschieden werde.

Die Nomenclatur der drei isomeren Reihen betreffend, glaube ich, dass es am wenigsten verwirrend wäre, wenn man vorläufig die alten Bezeichnungen beibehält. Wenn sich dann die Ansicht von V. Meyer und Fittig bestätigen sollte, so könnte man die sogenannten Orthoderivate des Toluols und der Benzoëssäure in Isoderivate umbenennen und die Bezeichnungen Meta und Ortho für identisch erklären.

St. Petersburg, den 1.13. Mai 1872.