

entgegenstehende Ansicht meines Wissens eigentlich gar keine Thatsachen vorgebracht sind. Die Annahme der 1, 2 Stellung im β -Phenylendiamin von Hofmann stützt sich einzig und allein auf die Ueberführung in Chinon, ein Schluss, der nach allen meinen Erfahrungen unzulässig ist. Auch in der Abhandlung von Zincke und Walker „über ein neues Nitroanilin“ (diese Ber. V, 115), sowie in der oben citirten von Zincke und Sintenis vermag ich ein Argument, welches zu Gunsten der von denselben angenommenen 1, 2 Stellung im Nitroanilin aus Acetanilid und in dem aus diesem abgeleiteten Phenylendiamin spricht, nicht aufzufinden. Ebenso wenig ist die von Zincke und Sintenis beabsichtigte Ueberführung des neuen Nitroanilin („Metanitroanilin“ nach Zincke) in das Phenylendiamin von Griess geeignet, hiefür einen Beweis zu geben; sie scheint mir vielmehr, so lange man nicht die Möglichkeit von mehr als 3 isomeren Biderivaten des Benzols zugiebt, mit Nothwendigkeit daraus zu folgen, dass die andern beiden Nitroaniline eben die beiden andern Phenylendiamine geben. Meiner Ansicht nach hat also das Metanitroanilin von Zincke die Stellung 1, 2 und ich erwarte es aus dem, dem flüchtigen Nitrophenol entsprechenden, Nitranisol durch Einwirkung von Ammoniak zu erhalten.

Die weitere bei den obigen Schlussfolgerungen gemachte Annahme der 1, 4 Stellung im Paradinitrobenzol wird man nach der Ueberführung desselben in Resorcin und dem zwischen Resorcin und Terephtalsäure bestehenden genetischen Zusammenhang wohl auch kaum bezweifeln dürfen, so lange man die Terephtalsäure als ein Para-Derivat ansieht.

Der von Zinke und Walker nachgewiesene Widerspruch bezüglich des festen Dibrombenzols muss einstweilen noch als eine offene Frage betrachtet werden.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 3. November 1872.

234. G. A. Barbaglia und Aug. Kekulé: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfonsäuren.

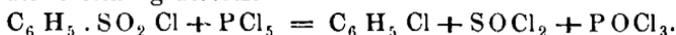
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 4. November.)

Die von Barbaglia bei seinen Untersuchungen über die Benzylsulfonsäure gemachten Erfahrungen riefen zunächst eine Angabe von Carius*) ins Gedächtniss zurück, nach welcher alle Sulfonsäuren von Phosphorsuperchlorid so zersetzt werden, wie es bei der Benzyl-

*) Ann. Chem. Pharm. 114. 145.

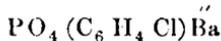
sulfonsäure beobachtet worden war. Sie erinnerten weiter an eine bisher nicht veröffentlichte Beobachtung, welche Kekulé gelegentlich seiner Untersuchung über die Phenolsulfonsäuren gemacht hatte. Es war damals schon beobachtet worden, dafs die Phenolparasulfonsäure bei Behandlung ihres Kalisalzes mit Phosphorsuperchlorid schweflige Säure entweichen läfst, und dafs bei Anwendung von viel Phosphorchlorid Bichlorbenzol gebildet wird. Die jetzt gemachten Beobachtungen sind folgende.

Wenn benzolsulfonsaures Kali mit gleichviel Phosphorsuperchlorid der Destillation unterworfen wird (also nahezu 1 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. des benzolsulfonsauren Salzes), so wird neben Phosphoroxychlorid fast nur Benzolsulfochlorid gebildet; es entsteht nur sehr wenig Thionylchlorid und wenig Monochlorbenzol. Vermehrt man die Menge des Phosphorsuperechlorids auf das Doppelte oder $2\frac{1}{2}$ -fache, so wird doch noch Benzolsulfochlorid in überwiegender Menge erzeugt, aber jetzt werden beträchtliche Quantitäten von Thionylchlorid und von Monochlorbenzol gebildet, die durch fractionirte Destillation leicht in nahezu reinem Zustand erhalten werden können. Schon aus diesen Versuchen ergibt sich, dass das Chlorid der Sulfonsäure von Phosphorsuperchlorid unter Bildung von Monochlorbenzol, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid zerlegt wird. Erhitzt man Benzolsulfochlorid mit der berechneten Menge von Phosphorsuperchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre, so findet bei 160° noch keine bemerkbare Einwirkung statt, aber nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° bis 210° ist alles Phosphorsuperchlorid verschwunden, beim Oeffnen der Röhre zeigt sich kein Druck, und bei der Destillation wird nur Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid und Monochlorbenzol erhalten. Das Benzolsulfochlorid wird also von Phosphorsuperchlorid glatt auf nach der Gleichung zersetzt:

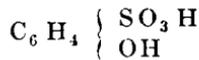


Die mit phenolparasulfonsaurem Kali angestellten Versuche sind noch nicht völlig beendigt, haben aber doch schon zu interessanten Resultaten geführt. Bei 5 Operationen wurden auf je 100 Gr. Phenolparasulfat zweimal je 90 Gr., einmal 200 Gr. und zweimal je 300 Gr. Phosphorsuperchlorid angewandt. Bei der Destillation entwich jedesmal, namentlich gegen Ende der Operation, viel schweflige Säure. Aus den flüchtigeren Theilen des Destillats konnte leicht Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid abgeschieden werden. Die nächstfolgenden Antheile gaben bei Zersetzung mit Wasser, neben den Umwandlungsprodukten dieser beiden noch vorhandenen Chloride, einen festen Körper, der nach dem Umkrystallisiren als Bichlorbenzol erkannt wurde. Wir erwähnen im Vorübergehen, dass dieses Bichlorbenzol mit dem gewöhnlichen Bichlorbenzol (Schmelzp. 53° – 54°) identisch ist, und dass die von uns beobachtete Bildung

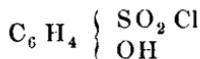
die Phenolparasulfonsäure direct mit den bi-substituirten Benzolen verknüpft. Aus den höher siedenden Antheilen des Destillats konnte durch wiederholte Rectification eine bei 264° – 266° siedende, ölige Flüssigkeit gewonnen werden, die in verschlossenen Gefässen flüssig blieb, dagegen krystallinisch erstarrte, wenn sie in kleineren Mengen der Luft ausgesetzt wurde. Löst man dieses Oel in Wasser, und dampft die Lösung ein, so bleibt ein krystallinisch erstarrender Syrup. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle riechen phenolartig; sie schmelzen bei 80° – 81° und sind in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung besitzt stark saure Reaction und erzeugt krystallisirbare Salze. Der ölartige Körper ist bis jetzt nicht analysirt worden; die daraus gewonnenen Krystalle und die aus der wässrigen Lösung bereiteten Salze enthalten keinen Schwefel, dagegen Chlor und Phosphorsäure. Obgleich die zur Analyse verwendete Substanz nicht völlig rein war, so lässt doch die Bestimmung aller Bestandtheile keinen Zweifel darüber, dass den Krystallen die Formel: $\text{PO}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{H}_2$ zukommt. Diese Formel wird überdies durch eine Baryumbestimmung des krystallisirten Barytsalzes bestätigt:



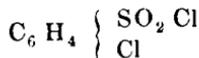
Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, dass auch die Sulfogruppe der Phenolsulfonsäure durch Phosphorsuperchlorid unter Bildung von Thionylchlorid zerlegt wird, und dass Chlor an ihre Stelle tritt. Einigermassen auffallend ist die Bildung des sauren Phosphorsäureäthers des Monochlorphenol. Es ergibt sich daraus, dass aus der Phenolsulfosäure:



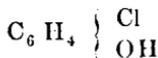
zunächst das Sulfochlorid gebildet wird:



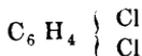
dass aber dann nicht etwa, wie man wohl hätte erwarten können, das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, wodurch Monochlorbenzolsulfochlorid entstanden wäre:



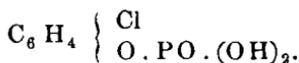
sondern dass vielmehr in erster Linie die Sulfochlorid-Gruppe Zersetzung erleidet. So entsteht Monochlorphenol:



von welchem ein Theil durch Phosphorsuperchlorid dann Dichlorbenzol erzeugt:



während ein anderer von dem Phosphoroxchlorid angegriffen wird, und so den sauren Phosphorsäureäther des Monochlorphenols liefert:

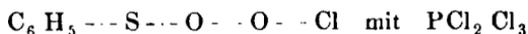


Schwer zu deuten bleibt immer noch die Zersetzung der Sulfochloride durch Phosphorsuperchlorid. Wenn aus einer Sulfonsäure bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid ein Sulfochlorid entsteht, so wird dabei, wie bei allen ähnlichen Reactionen, der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht, es löst sich Salzsäure los und es entsteht Phosphoroxchlorid, z. B.:



liefert: $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---S---O---O---Cl} \mid \text{Cl---H}$ und POCl_3 .

Da aus dem Chlorid der Sulfonsäure bei weiterer Einwirkung von Phosphorchlorid, unter Loslösen des offenbar an Kohlenstoff gebundenen Schwefels, ein Chlorsubstitutionsprodukt gebildet wird, so muss man annehmen, es werde jetzt der Schwefel gegen zwei Chloratome ausgetauscht:



giebt: $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---Cl} \mid \text{Cl---O---O---Cl}$ und PSCl_3 .

Dabei müsste, neben dem Chlorsubstitutionsprodukt, Phosphorsulfochlorid und das noch unbekannte Chloroxyd: O_2Cl_2 gebildet werden, die sich dann weiter in Thionylchlorid: SOCl_2 und Phosphoroxchlorid umsetzen müssten.

235. G. Krell: Ueber einige Substitutionsprodukte des Dimethylanilins.

(Vorläufige Mittheilung, vorgetragen vom Verfasser.)

Durch Einwirkung von Jod auf Dimethylanilin erhält man, ebenso wie durch chlorsaures Kali den schönen, jetzt so weit verbreiteten blauvioletten Farbstoff. — Damit beschäftigt, an Stelle des Jodes, welches bekanntlich sehr gute Ausbeute an Farbstoff liefert, ein anderes billigeres Oxydationsmittel zu beschaffen, lag es sehr nahe, die Wirkung des Chlores und des Bromes auf Dimethylanilin zu studiren.

Der Umstand, dass ich die Arbeit auf kurze Zeit unterbrechen muss, veranlasst mich, die bis jetzt beobachteten Thatsachen vorläufig mitzutheilen.

Bei Behandlung von reinem Dimethylanilin mit Chlor erhielt ich eine Anzahl verschiedener Produkte, von welchen folgende durch die Analyse festgestellt sind: