

45. Aug. Faust: Ueber die Constitution der Chlorphenole, der Chlornitrophenole und der Nitrophenole.

(Eingegangen am 11. Febr.)

Die beiden isomeren Nitrophenole sind bis jetzt noch nicht direkt auf die Stellung ihrer Nitrogruppen untersucht worden. Körner hat zwar durch Erhitzen von Amidophenol aus nicht flüchtigem Nitrophenol mit Schwefelsäure und Braunstein Chinon erhalten, allein dieser Beweis für die Stellung der Amido- bez. Nitrogruppe im Phenol möchte nicht genügend sein, da Anilin bei derselben Behandlung auch Chinon giebt.¹⁾

Dagegen hat Schmitt²⁾ die beiden isomeren Nitrophenole — durch Destillation der Platindoppelsalze der betreffenden salzsauern Diazophenole — in die entsprechenden Chlorphenole übergeführt. Schmitt erhielt so aus dem Platindoppelsalz des Diazophenol's aus nichtflüchtigem Nitrophenol das bei 218° siedende Chlorphenol von Dubois³⁾ aus welchem später Petersen⁴⁾ durch Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon bekommen hat.

Ferner erhielt Schmitt aus dem Platindoppelsalz des salzsauern Diazophenol's aus flüchtigem Nitrophenol ein bei 175—180° siedendes Chlorphenol. Dieses Chlorphenol habe ich in Gemeinschaft mit Müller auf dieselbe Weise, wie Schmitt dargestellt und auch unter den Produkten der direkten Einwirkung von Chlor auf Phenol gefunden.⁵⁾ Wir haben inzwischen die Kalischmelze dieses Chlorphenol's untersucht und im wesentlichen Brenzkatechin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften darin angetroffen.

Petersen (l. c.) nimmt, nach Körner, für das bei 218° siedende Chlorphenol und diesem entsprechend für das nichtflüchtige Nitrophenol die Orthostellung 1.2 an, weil er durch Schmelzen dieses Chlorphenol's mit Kalihydrat Hydrochinon erhalten hat. Es ist aber keineswegs sicher gestellt, dass Hydrochinon die Stellung 1.2 hat, es kann ebenso gut 1.4 constituirt sein und ich halte nach den Untersuchungen der dem Hydrochinon entsprechenden Chlor- und Nitroderivate des Phenol's die Stellung 1.4 der Hydroxylgruppen im Hydrochinon für wahrscheinlicher. Ich habe im Folgenden diesem Chlorphenol und so auch dem nichtflüchtigen Nitrophenol die Parastellung 1.4 zugetheilt und zwar aus folgenden Gründen:

1. Giebt das Parachlorphenol 1.4 beim Nitriren nur ein Chlormononitrophenol 1.4.3. Bei jeder andern Stellung des Chlor's darin,

1) Jahresbericht 1863, 415.

2) Diese Berichte I. 67.

3) Zeitschrift für Chemie 1866, 705.

4) Ann. Chemie Ph. 157, 127.

5) Diese Berichte V. 777.

würden wohl zwei isomere Chlormononitrophenole auftreten, wie dies z. B. bei dem Metachlorphenol 1.3 der Fall ist.

2. Gibt das Paranitrophenol 1.4 beim Nitriren ebenfalls nur ein Dinitrophenol — Paranitrometanitrophenol 1.4.3. Das Metanitrophenol 1.3 bildet hierbei zwei isomere Dinitrophenole.
3. Lässt es sich bei einer andern als der Parastellung 1.4 des nichtflüchtigen Nitrophenols nur gezwungen erklären, weshalb beim Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt dasselbe Chlordinitrophenol von 110 — 111° Schmelzpunkt entsteht, welches man erhält, wenn man nichtflüchtiges (Para) Nitrophenol chlorirt und das so erhaltene Nitrochlorphenol nitriert. Nimmt man aber an, dass die Nitrogruppe im nichtflüchtigen Nitrophenol die Parastellung hat, so versteht sich diese Erscheinung von selbst; es kann kein anderes Chlordinitrophenol hierbei auftreten. Figur 3 macht dies anschaulich.

Weniger zwingend ist die Annahme, dass das bei 175.5 — 177° siedende Chlorphenol und dem entsprechend das flüchtige Nitrophenol ein Metakörper 1.3 ist; es kann ebensogut die Stellung 1.2 haben; dies lässt sich nicht entscheiden, trübt aber auch weiter nicht die Betrachtungen, die sich darauf stützen werden.

Bei den bis jetzt bekannten Chlornitro- und Nitrophenolen, in welchen 1,2 und 3 Wasserstoff-Atome substituiert sind, kommen nur Para- und Metastellungen vor. Orthoderivate sind hierbei noch nicht aufgefunden.

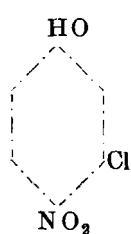


Fig. 1.

Metachlorparanitrophenol 110° Schmelzpunkt.

Ist dargestellt

- 1) durch Nitriren von Metachlorphenol (Faust u. Müller),
- 2) durch Einführen von Chlor in Paranitrophenol (Armstrong),
- 3) durch Herausnahme einer Nitrogruppe aus Metachlorparanitrometanitrophenol (Faust).

Hiernach kann seine Constitution nicht zweifelhaft sein.

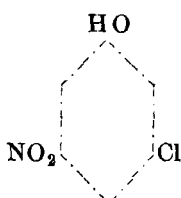


Fig. 2.

Metachlormetanitrophenol 70° Schmelzpunkt.

Dargestellt durch Nitriren von Metachlorphenol; es tritt hierbei neben dem vorübergehenden Metachlorparanitrophenol auf (Faust u. Müller).

Die Metastellung der Nitrogruppe ergibt sich hier daraus, dass das Metachlormetanitrophenol 1.3.5 beim weitem Nitriren, ebenso wie das Metachlorparanitrophenol 1.3.4, in Metachlorparanitrometanitrophenol 1.3.4.5 übergeht (Faust u. Müller).

Das Verhalten des Metachlorphenols beim Nitriren entspricht genau dem Verhalten des Metanitrophenol's. Letzteres giebt beim Nitriren zwei isomere Dinitrophenole.¹⁾ Das eine dieser Dinitrophenole (von 114° Schm.) ist identisch mit dem aus Paranitrophenol durch Nitriren ausschliesslich entstehenden Dinitrophenol und ist demnach Paranitrometanitrophenol 1.3.4. Das zweite Dinitrophenol (von 64° Schm.) ist Dimetanitrophenol 1.3.5, denn beide isomere Dinitrophenole gehen beim nochmaligen Nitriren in ein und dasselbe Trinitrophenol 1.3.4.5 (Pikrinsäure) über.²⁾ — Dieses Verhalten entspricht wieder genau dem Verhalten der beiden isomeren Metachlormononitrophenole 1.3.4 und 1.3.5. — Weiter unten werden wir aber sehen, dass die Pikrinsäure Dimetanitroparanitrophenol 1.3.4.5 ist, und dass deshalb das bei 64° schmelzende Dinitrophenol Dimetanitrophenol 1.3.5 sein muss. Dies Dinitrophenol hat auch nach der Auffassung seiner Entdecker (Hübner u. Schneider) die beiden Nitrogruppen gegenüber liegend, die aber aus andern, theoretischen Gründen geneigt sind, ihm die Constitution 1.2.6 zu geben. — Durch Einführen von einem Atom Chlor in dies Dinitrophenol wird wahrscheinlich das bei 81° schmelzende Chlordinitrophenol von Dubois entstehen.

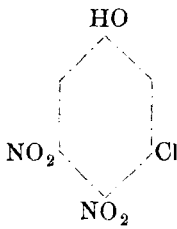


Fig. 3.

Metachlorparanitrometanitrophenol
110—111° Schmelzpunkt.

Ich habe schon oben erwähnt dass das Metachlorparanitrophenol und auch das Metachlormetanitrophenol beim weitem Nitriren in das Chlordinitrophenol übergehen, und so muss Letzteres schon nach dieser Entstehungsweise Metachlorparanitrophenol 1.3.4.5 sein. Ferner spricht noch für diese Constitution, dass es durch Einführen von Chlor in Metanitroparanitrophenol 1.3.4 entsteht; hier nimmt das eingeführte Chlor eine Metastellung ein (Faust, Armstrong). Dann ist dies Chlordinitrophenol noch erhalten worden durch Reduktion der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol, Ueberführen dieses in die Diazverbindung und Kochen der Letztern mit Salzsäure (Faust). Das Chlor tritt hier in eine Metastellung, und so muss auch die Pikrinsäure Dimetanitroparanitrophenol 1.3.4.5 Fig. 4 sein.

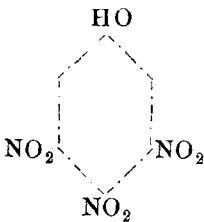


Fig. 4.

Petersen³⁾ hat endlich durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure neben dem bei 110—111° schmelzenden Metachlorparanitrometanitrophenol auch geringe Mengen des bei 81°

1) Hübner u. Schneider, Zeitschrift für Chemie 7.528.

2) Hübner u. Henking, daselbst 7.528.

3) briefliche Mittheilung.

schmelzenden Dubois'schen Chlordinitrophenol's erhalten. Bei dieser Reaktion hat also ein Theil des Chlor's die Paranitrogruppe in der Pikrinsäure verdrängt. Es beweist dies, dass das bei 81° schmelzende Chlordinitrophenol Parachlordimetanitrophenol ist.

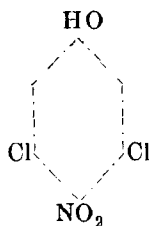


Fig. 5.

Dimetachlorparanitrophenol 125° Schmelzpunkt.

Ist zuerst von Seifart durch Einführen von zwei Atomen Chlor in Paranitrophenol dargestellt. Hierbei entsteht anfangs Paranitrometachlorphenol (Armstrong). Für die zweite Metastellung des Chlor's in diesem Körper spricht entscheidend, dass derselbe beim vorsichtigen Nitriren ein Atom Chlor gegen eine Nitrogruppe austauscht und in das vorhergehende Metachlorparanitrometanitrophenol übergeht (Armstrong). Seifart hat aus diesem Dimetachlorparanitrophenol eine Nitrogruppe herausgenommen und so ein Dichlorphenol von 218—220° Siedepunkt und 65° Schmelzpunkt erhalten. Dieses Dichlorphenol ist hiernach natürlich Dimetachlorphenol.

Es bleibt mir noch übrig, einige Abkömmlinge vom Parachlorphenol und das Trichlorphenol zu betrachten. Hierbei bin ich allerdings theilweise auf Vermuthungen angewiesen.

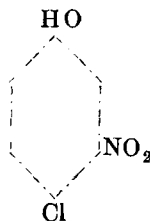


Fig. 6.

Parachlormetanitrophenol 86—87° Schmelzpunkt.

Entsteht durch Nitriren von Parachlorphenol und durch Einführen von Chlor in Metanitrophenol (Faust u. Saame); seine Constitution ist hiernach unzweifelhaft 1.4.3.

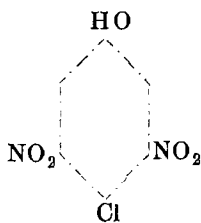


Fig. 7.

Parachlordimetanitrophenol 81° Schmelzpunkt.

Entsteht durch weiteres Nitriren des vorhergehenden Parachlormetanitrophenol's (Faust u. Saame) und durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure (Petersen). Ich habe diesen Körper schon bei der Pikrinsäure besprochen, und es kann nach seiner Entstehungsweise aus Pikrinsäure nicht zweifelhaft sein, dass er Parachlordimetanitrophenol 1.4.3.5 ist.

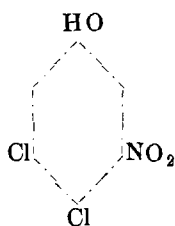


Fig. 8.

Parachlormetanitrometachlorphenol

121—122° Schmelzpunkt.

Entsteht durch Nitriren von Dichlorphenol (von 209—210° Siedep. und 43° Schmelzp. Fischer) und durch Einführung von Chlor in Parachlormetanitrophenol (Faust u. Saame). Die Metastellung des Chlor's hierin ist unerwiesen, doch darf sie wohl aus Analogie angenommen werden. Das Dichlorphenol, aus welchem dieses Dichlornitrophenol entstanden ist, würde dann Parachlormetachlorphenol sein.

Trichlorphenol 244° Siedep., 67—68° Schmelzp.

Für die Constitution des Trichlorphenol's fehlen die Anhaltspunkte. Wahrscheinlich ist es aber wie die Pikrinsäure 1.3.4.5 und so Dime-tachlorparachlorphenol.

Zum Schluss will ich noch die besprochenen Körper zusammenstellen.

Metaderivate.	Siede-punkt.	Schmelz-punkt.	Paraderivate.	Siede-punkt.	Schmelz-punkt.
Flüchtiges Nitrophenol	214°	45°	Nichtflüchtiges Nitrophenol	—	110°
Chlorphenol	175,5—177°	flüssig	Chlorphenol	218°	41°
β Dinitrophenol	—	64°			
Chlornitrophenol	—	70°			
Dichlorphenol	218—220°	65°			

Para- und Metaderivate.	Siedepunkt.	Schmelz-punkt.
Paranitrometanitrophenol (α Dinitrophenol)	—	114°
Parachlormetanitrophenol	—	86—87°
Paranitrometachlorphenol	—	110°
Parachlormetachlorphenol?	209—210	43°
Parachlordimetanitrophenol	—	81°
Paranitrometachlormetanitrophenol	—	110—111°
Paranitrodimetachlorphenol	—	125°
Paramitrodimetanitrophenol (Pikrinsäure)	—	120°
Parachlordimetachlorphenol? (Trichlorphenol)	236	67°

Göttingen, 15. Februar 1873.