

zersetzt werden. Es ist nicht leicht, diese Substanz trocken zu erhalten; bei 100° erleidet sie eine langsame Zersetzung.

Die Analyse der aus beiden Basen dargestellten Platinsalze hat nahezu übereinstimmende Resultate geliefert, welche aber nur annähernd auf die wahrscheinliche Formel

$2 [C_{20} H_{16} (CH_3)_3 N_3 \cdot CH_3 Cl \cdot 2HCl] \cdot 3 Pt Cl_4$
hinweisen.

Leukokörper. Durch Behandlung des Crefelder Violetts mit Schwefelammonium und Reinigung des gebildeten Reductionsproductes nach dem in einem früheren Paragraphen beschriebenen Verfahren wurde ein wohlkrystallisirter Leukokörper erhalten. Die Eigenschaften desselben stimmten in jeder Beziehung mit denen der Leukoverbindung, welche das aus Dimethylanilin dargestellte Jodmethylat geliefert hatte. Der oben für diese Verbindung angenommenen Formel entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	80.22	79.94
Wasserstoff	8.08	7.62

Auffallend ist bei dieser Analyse der wesentlich hinter der Theorie zurückbleibende Wasserstoffgehalt; es soll deshalb diese Bestimmung gelegentlich noch einmal wiederholt werden.

112. Theodor Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

(Eingegangen am 13. März.)

Andere, zumeist nicht aufschiebbar Arbeiten haben es mir während zweier Jahre nicht vergönnt, auf dem hochinteressanten Gebiete der substituirten Benzole, insbesondere der Nitrochlorphenole, grössere Studien vorzunehmen, in neuerer Zeit konnte der Gegenstand jedoch wieder aufgenommen werden.

Versuche, aus der bekannten Dichlorbenzoësäure Dichlorbenzol 1, 2 abzuschneiden, hatten bislang keinen günstigen Erfolg, sollen aber fortgesetzt werden. Einigermaassen befriedigt haben mich einige mit dem flüchtigen Nitrophenol angestellte Versuche. Das aus diesem Körper erhaltene amidirte, azotirte, nach Schmitt's Methode in Chloroplatinat und endlich in Chlorphenol übergeführte Produkt lieferte in der Kalischmelze weder Hydrochinon, noch Resorcin, gab vielmehr Reaction auf Brenzcatechin; übrigens wurde viel in der Schmelze zersetzt.

Ich hatte in einer früheren Abhandlung¹⁾ meine Ansichten über die Constitution der bekannten Nitrochlorphenole niedergelegt. Es

¹⁾ Diese Ber. III, 850. 1870.

liegt mir nun heute hauptsächlich ob, meine und Anderer frühere Arbeiten über diesen Gegenstand wesentlich zu verbessern und zu ergänzen.

Der Theorie nach sind 16 isomere Dinitrochlorphenole möglich. Im Jahre 1870 glaubte ich 5 derselben als bekannt annehmen zu müssen; Näheres zu erfahren, auch deren Verhältniss zur Pikrinsäure kennen zu lernen, erschien mir vor Allem wünschenswerth. Inzwischen erkannte Griess seinen Körper von 103° Schm. als eigenthümlich nicht mehr an¹⁾, Armstrong fand überdies, dass es Faust und Saame's bei 111° schmelzendes Dinitrochlorphenol gewesen. Auch die Arbeit von Stenhouse hat Armstrong²⁾ wiederholt, das bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entstehende Dinitrochlorphenol von angeblich 103° Schm. jedoch als verschieden von dem soeben erwähnten und eigenthümlich, auch als identisch mit einem bei 103° schmelzenden Körper, den er aus Dichlorphenolmetasulfonsäure erhielt, erachtet.

Ich habe die Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure, wie an anderem Orte näher beschrieben werden soll, ebenfalls studirt und gefunden, dass dabei hauptsächlich

- 1) Faust und Saame's Dinitrochlorphenol von 111° Schm. gebildet wird, was mich um so weniger überrascht hat, als Faust durch Reduction der Pikrinsäure zu Dinitramidophenol, Ueberführung desselben in die Diazoverbindung und Kochen mit Salzsäure vor einiger Zeit diesen Körper gewann.
- 2) Resultirt bei der Reaction eine gewisse, doch weit geringere Menge des Dubois'schen Dinitrochlorphenols (Schm. 81°).
- 3) Erhielt ich ein bei 110° schmelzendes chlor- und jodfreies nitrites Phenol, leider jedoch nur wenig davon. Sein in goldgelben, seideglänzenden, in Wasser ziemlich löslichen, wasserfreien Blättchen erscheinendes Kaliumsalz ergab den Kaliumgehalt des Kalumpikrates. Nach dem Aufkochen mit Salpetersäure erfolgte Pikrinsäure aus der Flüssigkeit; es ist daher möglich, aber nicht wahrscheinlich, dass ein Isomeres derselben vorgelegen; es war wohl nur Pikrinsäure.

Das vermeintliche Dinitrochlorphenol von 103° Schm. existirt daher nicht. Ich traute nun aber meinen eigenen früheren Versuchen theilweise auch nicht, namentlich erschien mir in Folge einiger brieflichen Bemerkungen von Faust mein Dinitrochlorphenol von 69° Schm. verdächtig, ungeachtet der grossen äusseren Verschiedenheit mehrerer Salze von denen der bekannten Isomeren. Die Identität dieser Verbindung mit der Dubois'schen habe ich neuerdings er-

¹⁾ Briefliche Mittheilung.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. N. F. VII, 592.

kannt und dürfte vielleicht auch das angeblich bei 70° schmelzende Dinitrochlorphenol von Engelhardt und Latschinoff nur der letztere Körper gewesen sein. Auch das früher von mir beschriebene Nitrodichlorphenol von 106° Schm. muss ich zurückziehen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten die Salze mehr und mehr den Charakter wie diejenigen des von Fischer beschriebenen Nitrodichlorphenols, und erreichte die abgeschiedene Säure allmählig beinahe den Schmelzpunkt von 122° . Bei diesen und ähnlichen Verbindungen genügen zuweilen sehr geringe fremdartige, zumal harzige Beimengungen, um den Charakter der Salze wesentlich zu verändern, hartnäckig anzuhafte und den Schmelzpunkt der Säure um viele Grade herabzudrücken. Man kann daher vor Fehlschlüssen nicht genug auf der Hut sein.

Die in den letzten Jahren bekannt gewordenen Untersuchungen über die substituirten Benzole haben manchen bisher dunklen Punkt aufgeklärt, doch blieb eine Reihe von Widersprüchen unerklärt. Meine letzte Arbeit über die Pikrinsäure gab mir willkommene Gelegenheit zu vergleichenden Betrachtungen, deren Resultate ich nunmehr in Kürze vortragen will.

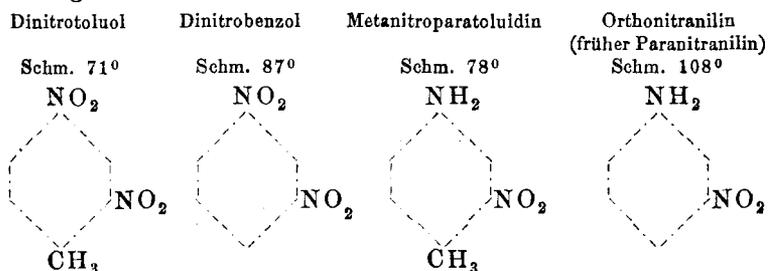
Wählen wir zu dem Ende als Prüfsteine drei geeignete Körper aus, eine Benzolcarbonsäure, ein Phenol und ein in anderer Weise substituirtes Benzol, von welchen dreien Wichtiges bekannt ist, nämlich die Anissäure, welcher nach der üblichen Theorie unzweifelhaft die Parastellung 1,4 zukommt (Baeyer, Graebe, Hübner und Petermann), das Dinitrochlorphenol von 111° Schm., in welchem Cl und eine NO_2 -Gruppe, wie aus den neueren Arbeiten zu schliessen, gleichmässig, d. i. 2,6 oder 3,5 gegen OH gestellt sein müssen (Faust, Petersen, Armstrong u. A.), endlich das bei 71° schmelzende Dinitrotoluol, welches nach den Versuchen von Beilstein und dessen Mitarbeitern CH_3 und eine NO_2 -Gruppe ohne Zweifel in der Parastellung 1,4 enthält. Treten wir sogleich in nähere Bekanntschaft mit dem letzteren.

Von dem Toluol, dem Benzol bekanntlich im physikalischen und chemischen Verhalten äusserst ähnlich, sind Meta-, Ortho- und Paraderivate in Menge gekannt und zumeist gut untersucht. Toluol liefert beim Nitriren zunächst Metanitrotoluol (flüssig, Sied. 223°) und Paranitrotoluol (Schm. 54° , Sied. 237°), welches weiter leicht in Paranitrobenzoesäure 1,4 (Schm. 240°) übergeführt werden kann; die beiden Nitrotoluole gehen bei fortgesetztem Nitriren in ein und dasselbe Dinitrotoluol (Schm. 71°) über. Das dritte (Ortho-) Nitrotoluol (flüssig, Sied. 230°), bei 141° schmelzende Orthonitrobenzoesäure liefernd, wurde regelrecht aus Paranitrotoluol bzw. Paracettoluid dargestellt (Beilstein und Wilbrand, Beilstein und Kuhlberg,

Kekulé u. A.). Da nun die Orthonitrobenzoësäure, gleichwie die Orthobrom- und Oxybenzoësäure der Reihe der Isophtalsäure 1, 3 angehört (V. Meyer), so kann Metanitrotoluol¹⁾ nur 1, 2 sein.

Brombenzol zeigt kein anderes Verhalten gegen Salpetersäure als Methylbenzol. Beim Nitriren entstehen daraus zwei Nitrobrombenzole von 38° und 125° Schm. (Hübner und Alsberg). Beide liefern bei fortgesetztem Nitriren dasselbe Dinitrobrombenzol von 72° Schm. (Zincke und Sintenis), worin die beiden Nitrogruppen nicht benachbart sein können. Nach der schönen Beobachtung derselben beiden Chemiker derivirt nämlich von diesem Dinitrobrombenzol eben dasselbe und zwar das Hofmann'sche Phenylendiamin (Schm. 64°), wie aus nicht gebromtem wohlbekanntem Dinitrobenzol bezw. sogenanntem Paranitranilin (Schm. 108°). Dass aber dieses letztere mit dem Metanitroparatoluidin (CH₃ und NO₂ benachbart) von Beilstein und Kuhlberg correspondirt, also 1, 3 ist, folgt, wie mir scheint, aus deren Untersuchungen²⁾ in überzeugender Weise. Das dem bei 108° schmelzenden Nitranilin entsprechende Nitrobrombenzol (Schm. 56°) ist daher 1, 3; die Constitution der beiden anderen Nitrobrombenzole liegt aber schon jetzt klar vor uns (1, 2 und 1, 4) und zwar wird dem bei 38° schmelzenden die Metastellung 1, 2, dem bei 125° schmelzenden die Parastellung 1, 4 zukommen, wofür der Beweis sogleich geführt werden soll.

Wenn Benzol nitriert wird, verhält es sich genau wie Toluol und Brombenzol; die Seitenkette im Toluol fungirt wie ein Wasserstoff-Platz, ebenso das Brom im Brombenzol. Bei energischer Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol resultirt das einzig bekannte Kekulé'sche Dinitrobenzol (Schm. 87°), dem Dinitrotoluol (Schm. 71°) ebenso ähnlich wie Benzol dem Toluol. Wenn aber jenes Dinitrotoluol ohne allen Zweifel 1, 2, 4 (CH₃ bei 1) constituirt ist, so muss Dinitrobenzol (Schm. 87°) 1, 3 und, da es nach Körner regelrecht Resorcin liefert, dieses ebenfalls 1, 3 sein. Die bisher allgemein übliche Vorstellung, beide Körper besäßen die Parastellung 1, 4, war daher eine irrige.



1) Die dritte (Meta-) Nitrobenzoësäure (Schm. 141°) wurde bekanntlich vor Kurzem von Beilstein und Kuhlberg aus Metanitrozimmtsäure erhalten.

2) Man vergleiche namentlich Ann. Chem. Pharm. 155, 15.

Gehen wir zunächst einen Augenblick zur Anissäure über. Aus Nitranissäure erhielt Salkowski beim Kochen mit Salpetersäure Dinitranisol, hieraus bei 175° schmelzendes Dinitranilin und weiter durch Eliminirung der NH_2 -Gruppe das wohlbekanntes Dinitrobenzol. Da nun die beiden Seitenketten der Anissäure gleichwie der Paraoxybenzoësäure sich in der Parastellung 1, 4 befinden, so muss Nitranissäure (OCH_3 bei 1 gedacht) 1, 2, 4, bei Einwirkung von Salpetersäure aber NO_2 an Stelle von CO_2H getreten sein. Die weitere Angabe Salkowski's¹⁾, bei Behandlung der Dinitranissäure mit Salpetersäure entstehe unter CO_2 -Abspaltung dasselbe soeben erwähnte Dinitranisol, erscheint mir ungenau; ich vermuthete, dass bei dieser Reaction zuerst ein isomeres Dinitranisol (und zwar 1, 2, 6, OCH_3 bei 1) von ziemlich niedrigem Schmelzpunkt entsteht und darauf weiter Trinitranisol. Der genannte Forscher hatte möglicherweise ein Gemenge von dem zweiten Dinitranisol und Trinitranisol²⁾ unter Händen von einem, dem des ersten Dinitranisols nahe liegenden Schmelzpunkte (87°).

Salkowski hat auch Nitranissäure mit Ammoniak in höherer Temperatur behandelt und regelrecht Nitroparamidobenzoësäure, darnach sowohl durch Entfernung der Amidogruppe Ortho-nitrobenzoësäure 1, 3, als auch durch Amidirung von NO_2 in der Nitroparamidobenzoësäure eine der Griess'schen Diamidobenzoësäuren (β) und aus letzterer durch CO_2 -Abspaltung das Griess'sche Diamidobenzol (Schm. 99°) erhalten, welches daher nur 1, 2 sein kann. Gemäss den Beobachtungen von Meyer und Wurster liefern indessen zwei, nach Griess von gewöhnlicher 1, 3 Amidobenzoësäure derivirende Diamidobenzoësäuren (β und γ) dasselbe Diamidobenzol; die eine (β) ist daher 1, 3, 4 und die zweite (γ) 1, 2, 3 (CO_2H bei 1).

Das mit dem uns nunmehr wohlbekanntes (α) Dinitrobenzol correspondirende Dinitranilin (Schm. 175°) ist 1, 2, 4, ebenso (NH_2 , Br, Cl, OH immer bei 1 gedacht) das correspondirende Dinitrochlorbenzol von 50° Schm. und das von beiden durch Austausch von Br und Cl gegen OH derivirende (α) Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt (Jungfleisch, Clemm, Rudnew) zusammengesetzt. Dinitrophenol 1, 2, 4 entsteht aber durch NO_2 -Einführung ebenso wohl aus flüchtigem Nitrophenol (Schm. 45°) wie aus Ortho-nitrophenol (Schm. 110°); jenes muss daher nothwendigerweise 1, 2, dieses 1, 4 sein. Da ferner bei weiterem Nitriren jenes Dinitrophenols ebensolche Pikrinsäure erfolgt wie aus (β) Dinitrophenol von 64° Schm., welches neben dem andern Dinitrophenol beim weiteren Nitriren des flüchtigen Nitrophenols zu erhalten ist (Hübner

¹⁾ Diese Ber. V, 872.

²⁾ Trinitranisol muss höher schmelzen, wie Cahours angiebt (60°), vermuthlich bei ungefähr 100° . Eine neuere Angabe ist mir nicht bekannt.

und Schneider), so geht hieraus unmittelbar der weitere Schluss hervor, dass Pikrinsäure 1, 2, 4, 6 constituirt ist, das zweite Dinitrophenol (β), beiläufig bemerkt, natürlicherweise 1, 2, 6.

Vor der weiteren Ausdehnung und Bekräftigung der soeben gezogenen Schlüsse möge nunmehr ein, um andere Argumente einfließen zu lassen, oben schuldig gebliebener Beweis eintreten. Zincke und Sintenis haben neuestens dargethan, dass Nitrobrombenzol von 38° Schm. nach Ersetzung von Br durch NH_2 bei darauf folgender Amidirung das Griess'sche Phenylendiamin, wie wir gesehen haben, 1, 2 liefert. Das bei 38° schmelzende Nitrobrombenzol ist daher endgültig 1, 2, das bei 125° schmelzende 1, 4.

Von denselben beiden Körpern wird durch Einführung von OH gegen Br der leicht schmelzbare nach Walker und Zincke zu flüchtigem Nitrophenol (also 1, 2) der andere bei 125° schmelzende nach v. Richter's Versuchen zu Ortho-nitrophenol (also 1, 4). Die Constitution dieser beiden Nitrophenole steht daher ausser allem Zweifel. Das noch unbekanntes dritte Nitrophenol, der richtige Orthokörper (1, 3), wird aus dem bei 56° schmelzenden Nitrobrombenzol wahrscheinlich leicht zu erhalten sein und bei nicht so hoher Temperatur schmelzen wie der Parakörper.

Aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol hat v. Richter auch regelrecht das feste Dibrombenzol (Schm. 89°) gewonnen. Die 1, 4 Constitution dieses Benzolkörpers, welchen V. Meyer bereits in Terephtalsäure überführte, kann jetzt nicht mehr angefochten werden. Mit dem 1, 4 Dibrombenzol correspondirt unzweifelhaft das feste Dichlorbenzol (Schm. 53°). Hieraus erhielt Jungfleisch ein Dinitrodichlorbenzol, welches nach Engelhardt und Latschinoff bei der Behandlung mit Alkalien leicht 1 Cl gegen OH austauscht, und so in das Dubois'sche Dinitrochlorphenol (Schm. 81°) übergeht, eben welches bekanntlich aus Orthochlorphenol (jetzt 1, 4) leicht dargestellt werden kann. Wenn Kekulé aus Phenolparasulfonsäure (jetzt 1, 3) mittelst Phosphorsuperchlorid dasselbe bei 53° schmelzende Dichlorbenzol gewann, so erscheint mir das unter Berücksichtigung der in diesem Falle tief eingreifenden Reaction um so weniger auffallend, als gleichzeitig sogar Monochlorbenzol erhalten wird.¹⁾

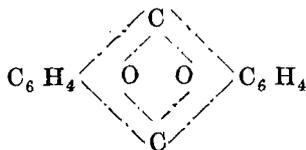
In seiner lehrreichen Abhandlung²⁾ sagt v. Richter, er habe aus dem bei 56° schmelzenden Nitrobrombenzol (wie wir jetzt wissen 1, 3), welches er aus Dinitrobenzol gewann, bei der von ihm angewendeten Behandlungsweise mit Cyankalium neben Parabrombenzoesäure grosse Mengen von Metabrombenzoesäure 1, 2, aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol (1, 4) dagegen Orthobrombenzoesäure 1, 3 erhalten.

¹⁾ Barbaglia und Kekulé, Ber. V, 875. 1872.

²⁾ Ib. IV, 459 und 553.

Hier scheinen daher Umlagerungen wirklich vorzuliegen, welche von dem Autor auch zugegeben werden; die betreffende Reaction mit Cyankalium ist also nicht zuverlässig. (Bei Beurtheilung der Versuche von Irelan, Garrick und Meyer mit Benzolsulfonsäuren ebenfalls zu berücksichtigen.

Metanitrophenol, Metachlorphenol und Brenzcatechin gehören, wie wir gesehen, in die 1,2 Reihe, Para- (früher Ortho-)Nitro- und Chlor-Phenol¹⁾, sowie Hydrochinon der 1,4 Reihe an. Ebenderselben wäre dann auch das gewöhnliche Chinon zuzurechnen. Abgesehen nun davon, dass dessen Auftreten häufig in ganz eigenthümlicher Weise erfolgt: (es entsteht bei der Oxydation von Phenol und Anilin, angeblich auch der drei Phenyldiamine), muss man hier in Anbetracht des Chinhydrons und der Entstehung aus Benzidin wohl zunächst an eine Verdoppelung²⁾ des gewöhnlich angenommenen Moleküles $C_6H_4O_2$ denken. Es könnten die beiden Sauerstoffe indessen auch im Innern des Moleküles verbunden sein. Ich muss bei dieser Gelegenheit unwillkürlich darauf aufmerksam machen, dass eine entsprechende Formulirung des so sehr beständigen Anthrachinons, nachdem mit dem Bekanntwerden mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ für das Anthracen die zweite Graebe-Liebermann'sche Structurformel die wahrscheinlichere geworden, sich vertheidigen lässt, namentlich wegen der leichten Bildung von Benzoësäure beim Verschmelzen des Anthrachinons mit Aetzkali³⁾

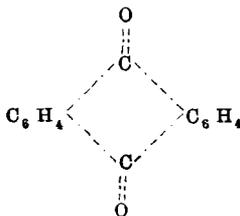


Pikrinsäure kennen wir jetzt als 1, 2, 4, 6 Körper. In dem Dinitrochlorphenol von 111^o Schm., auf mannichfaltige Weise, namentlich aus flüchtigem Nitrophenol und Chlorphenol 1, 2, sowie aus dem bei

¹⁾ Wurde von Beilstein und Kuhlberg (Ber. V, 478. 1872) auch aus festem Nitrochlorbenzol erhalten.

²⁾ Auch von Ador ventilirt (Ber. III, 513. 1870.)

³⁾ Fittig schreibt neuestens, wie wohl wahrscheinlicher:



114⁰ schmelzenden Dinitrophenol (Faust, Armstrong), andererseits durch Chloreinführung in Pikrinsäure (Petersen) dargestellt, also direct auf letztere Säure zurückführbar, haben wir Cl bei 2, in dem bei 81⁰ schmelzenden, ebenfalls aus Pikrinsäure durch Cl-Einführung (Petersen) direct zu erhaltenden Isomeren, Cl bei 4 zu suchen (s. o.). Mit ersterem correspondirt das Laurent'sche Dinitrobromphenol (Schm. 117⁰, Armstrong), mit letzterem das Körner'sche, bei 78⁰ schmelzende Isomere.¹⁾ In dem früher von mir beschriebenen, eigenthümlichen dritten bekannten Dinitrochlorphenol von 114⁰ Schm. vermute ich Cl bei 3, den Körper selbst etwa 1, 3, 4, 6 gelagert,²⁾ in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, dass jenes Chlorphenol (1, 4), aus Phenol dargestellt, welches während des Chloreinleitens gut mit Eis gekühlt worden, in der Kalischmelze neben Hydrochinon auch Resorcin lieferte. Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol bildet sich vorwiegend 1, 4 Chlorphenol, daneben bei 176⁰ siedendes 1, 2 Chlorphenol (Faust und Müller), wenn in der Kälte gearbeitet wird, offenbar auch 1, 3 Chlorphenol (Petersen und Bachr-Predari). 1, 2 Chlorphenol war in dem seiner Zeit von uns nicht näher untersuchten, unter 200⁰ siedenden Antheile des mit Cl behandelten Phenols offenbar auch enthalten. Die damals von uns genau beschriebenen α und β Chlorphenolsulfonsäuren werden nunmehr zu 1, 2, 4 und 1, 3, 4; beide lieferten in der Kalischmelze reichlich Pyrogallussäure, in welcher daher die drei Hydroxylgruppen 1, 2, 4 gestellt sind, was mit den Arbeiten Barth's u. A. über die Oxybenzoësäuren gut harmonirt.

Endlich darf wohl erwartet werden, die übrigen Nitrochlorphenole einer kurzen Betrachtung von mir unterzogen zu sehen. Seifart's Nitrodichlorphenol (Schm. 125⁰) enthält Cl bei 2 und 6, weil es beim Nitriren Dinitrochlorphenol von 111⁰ Schm. liefert (Armstrong), Seifart's Dichlorphenol (Schm. 65⁰, Sied. 218⁰) ist daher 1, 2, 6, Fischer's Dichlorphenol (Schm. 43⁰, Sied. 209⁰) sodann 1, 2, 4, denn es verwandelt sich beim Behandeln mit Salpetersäure in Nitrodichlorphenol von 122⁰ Schm., welches die Nitrogruppe in der Stellung des flüchtigen Nitrophenols und ein Cl in der Parastelle enthält, da es auch aus Orthochlorphenol (jetzt 1, 4) entsteht (Faust und Saame). Dichlorphenolsulfonsäure von Kolbe und Gauhe, bei vorsichtigem Nitriren, wie mir ganz klar ist, unter SO₃-Abtrennung, in Seifart's Nitrodichlorkörper übergehend (Armstrong), sehe ich als 1, 2, 3, 6 (CSO₃H bei 3), ebenso constituirt auch Armstrong's Nitrochlorphenolsulfonsäure³⁾ an.

¹⁾ Dürfte um einige Grade höher schmelzen.

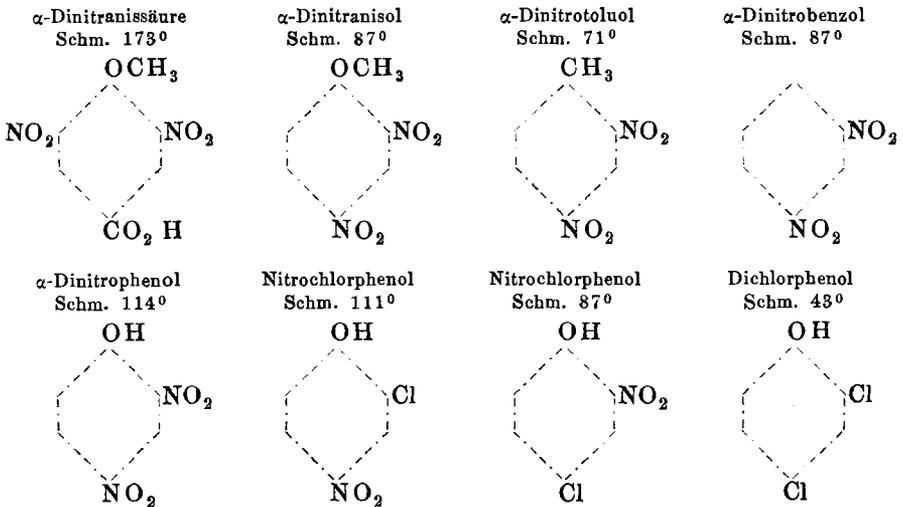
²⁾ Die Salze krystallisiren nicht so schön, wie die der beiden Isomeren, was mit dem weniger symmetrischen Bau des Moleküles zusammen hängen kann.

³⁾ In dieser Sulfonsäure nehme ich NO₂ bei 6 an, weil sich NO₂ und OH

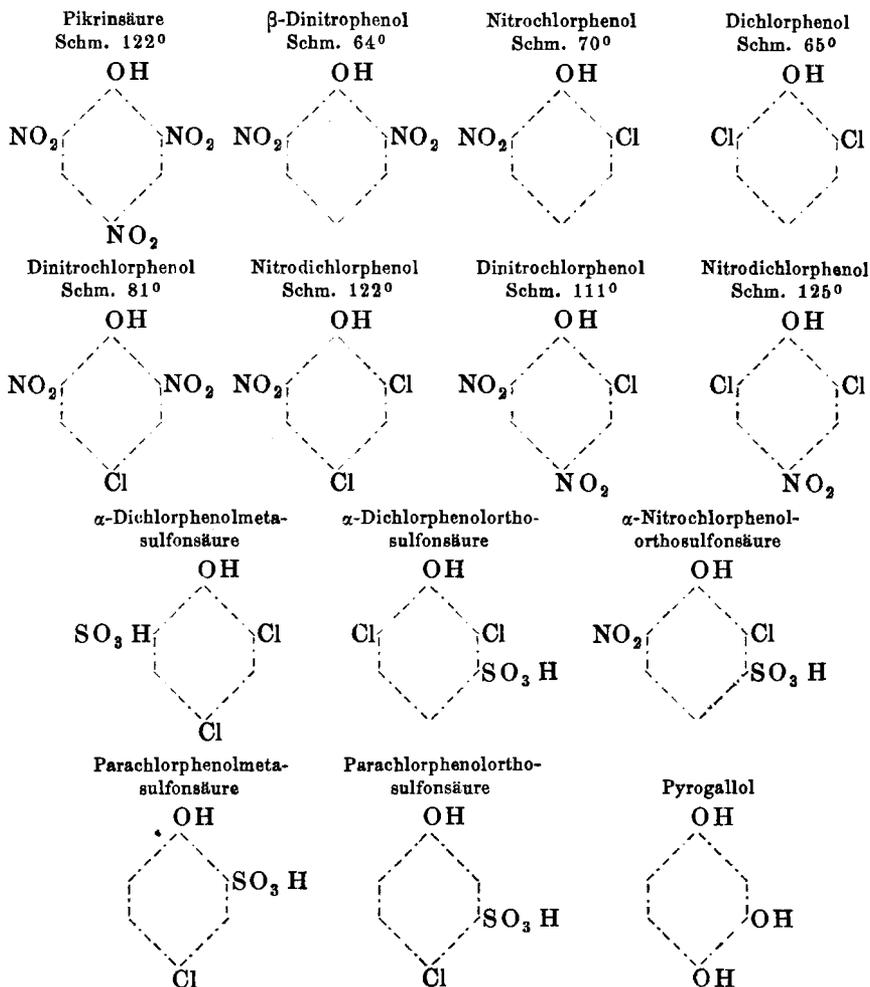
1, 2 Chlorphenol liefert beim Nitriren zuerst zwei Nitrochlorphenole, beide jedoch beim fortgesetzten Nitriren Dinitrochlorphenol von 111° Schmelzp. Das eine Nitrochlorphenol (Schm. 111° Faust), welches sich auch bei Einführung von Cl in 1, 4 Nitrophenol und bei Herausnahme einer Nitrogruppe aus dem bei 111° schmelzenden Dinitrochlorphenol bildet, schreibt sich daher 1, 2, 4, das andere (Schm. 70° , Faust und Müller) folgerichtig 1, 2, 6. Das dritte bekannte Nitrochlorphenol (Schm. 87° Faust und Saame), erhalten durch Nitriren von 1, 4 Chlorphenol und Chloriren von 1, 2 Nitrophenol, wird (bei verwechselter Stellung von Cl und NO_2) ebenfalls zu 1, 2, 4. Das bekannte Trichlorphenol ist offenbar 1, 2, 4, 6.

Die richtige Constitution des Hydrochinons hat Faust in seinen Bemerkungen im letzten Hefte dieser Berichte, welches mir während des Niederschreibens dieser Abhandlung zukam, bereits gefühlt.

Schliesslich empfiehlt sich wohl, verschiedene im Vorausgehenden angezogene Formeln in graphischem Bilde zu veranschaulichen und einige disubstituirte Benzole aus den drei Reihen in tabellarischer Uebersicht vorzuführen, wobei von der für die Benzolcarbonsäuren üblichen Bezeichnungsweise nicht abgewichen wurde.



mehr anziehen wie NO_2 und SO_3H . Die Kenntnissnahme von Armstrong's Versuchen ist in mancher Hinsicht recht belehrend. Er erhielt u. A. beim Nitriren seiner Dichlorphenolmetasulfonsäure (Zeit. f. Chem. N. F. VII. 520) Paranitrometachlorphenol 1, 2, 4 (früher Orthonitrochlorphenol genannt). Wenn dies der Fall, so hat sich SO_3 von H einfach abgespalten (ebenso in der Parachlorphenolorthosulfonsäure beim Uebergang in den Dubois'schen Dinitrokörper) und ausserdem bei 4 NO_2 für Cl eingestellt.



Uebersichtstabelle.

Metareihe 1, 2.	Orthoreihe 1, 3.	Parareihe 1, 4.
Phtalsäure Schm. 185°	Isophtalsäure Schm. über 300°	Terephtalsäure weit über 300° direct sublimierend
Salicylsäure Schm. 157°	Oxybenzoësäure Schm. 199°	Paraoxybenzoësäure Schm. 210°
Metamidobenzoësäure Schm. 144°	Orthamidobenzoësäure Schm. 173°	Paramidobenzoësäure Schm. 187°
Metachlorbenzoësäure Schm. 137°	Orthochlorbenzoësäure Schm. 153°	Parachlorbenzoësäure Schm. 237°

Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon
Schm. 112°	Schm. 99°	Schm. 178°
Metachlorphenol		Parachlorphenol
flüssig		Schm. 41°
Metanitrophenol		Paranitrophenol
Schm. 45°		Schm. 110°
	Dinitrobenzol	Dibrombenzol
	Schm. 87°	Schm. 89°
Metanitrobrombenzol	Orthonitrobrombenzol	Paranitrobrombenzol
Schm. 38°	Schm. 56°	Schm. 125°
Metanitränilin	Orthonitränilin	Paranitränilin
Schm. 38°	Schm. 108°	Schm. 146°
Metabromanilin	Orthobromanilin	Parabromanilin
Schm. 31°	angeblich flüssig	Schm. 64°
Metadiamidobenzol	Orthodiamidobenzol	Paradiamidobenzol
Schm. 99°	Schm. 64°	Schm. 140°

Zahlreiche, lohnversprechende Arbeiten laden zum weiteren Ausbau der vorgetragenen Lehre ein, welche, weil sie drohende Widersprüche hinwegräumte, um so schärfer begründet erscheint. Von weiteren besonderen Schlussfolgerungen für diesmal absehend, kann ich indessen nicht unterlassen, noch einige wenige der allgemeinen Regeln für die Benzolkörper, welche sich aus meiner Arbeit ergeben, kurz zu resumieren.

1. Bei den disubstituirten Benzolen (Phenolen . . .) ist die sog. Metastellung (früher 1, 3 angenommen) 1, 2 wie bei den Benzolcarbonsäuren; die früher sog. Orthostellung (1, 2) wird zur Parastellung 1, 4, die früher 1, 4 angenommene Stellung zu 1, 3.
2. Die einfachen Parakörper besitzen stets die höchsten Schmelzpunkte, sind wohl auch gewöhnlich am schwersten, die Metakörper in der Regel am leichtesten schmelzbar und flüchtig.
3. Zwischen den Schmelzpunkten correspondirender Verbindungen lassen sich gewisse Regelmässigkeiten nicht verkennen, z. B. Bromverbindungen schmelzen entsprechend höher wie Chlorverbindungen u. s. f.
4. Beim Eintritt substituierender Theile in den Benzolkern finden dem Gleichgewichtszustande entsprechende Oppositionen häufiger statt wie Juxtapositionen, namentlich wenn die Substitute negativ sind.
5. Substituierende Oxygruppen (OH, CO₂H, SO₃H, NO₂ . . .) verhalten sich bei Einnahme eines H-Platzes im Benzol im Ganzen anders wie die sauerstofffreien Gruppen und Atome

(Cl, Br, J, CN, CH₃). CH₃ verhält sich H am ähnlichsten.

6. Abspaltungen von CO₂, SO₃ finden im Allgemeinen nicht so leicht und ganz besonders dann statt, wenn der vorherige Gleichgewichtszustand im Molekül verrückt ist.

7. Eine Nitrogruppe flieht die andere derart, dass sich ganz allgemein die abwechselnden Stellungen 1, 3, 5 (2, 4, 6) herstellen. Aus diesem Grunde konnte auch ein Tetranitrophenol bis jetzt nicht erhalten werden.

8. Die Nitrogruppe flieht die CO₂ H-Gruppierung mehr wie O H. Kekulé's Fundamentaltheorie der aromatischen Körper erscheint auch nach den neuesten Erfahrungen wieder in hellem Lichte.

Frankfurt a. M., 11. März 1873.

113. H. Landolt: Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des specifischen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze.

(Wird demnächst erscheinen.)

114. A. Ladenburg: Ueber aromatische Verbindungen, welche Silicium enthalten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Erhitzt man Quecksilberphenyl mit Chlorsilicium in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 300⁰, so zeigt schon die oberflächliche Beobachtung, dass der Röhreninhalt eine Veränderung erfahren hat. Denn abgesehen von der Bräunung lassen sich deutlich die atlasglänzenden Blättchen des Quecksilberphenylchlorürs erkennen. Zur Gewinnung der neben dieser entstandenen Siliciumverbindung wurden etwa 100 Grm. Hg (C₆ H₅)₂ mit 50 Grm. Si Cl₄ in 4 Röhren vertheilt, diesen nach dem Erhitzen die Spitze abgebrochen, der grösste Theil des flüssigen Inhalts durch Erhitzen ausgetrieben und fractionirt. Der in den Röhren bleibende Rückstand wurde dann in einen Kolben gebracht und in einem Sandbad einer hohen Temperatur ausgesetzt, um den Rest der Siliciumverbindung zu gewinnen; auch das so erhaltene Destillat wurde durch Fractioniren in seine Componenten Chlorsilicium und Siliciumphenyltrichlorür gespalten, welches sehr leicht gelingt, da das Letztere erst gegen 200⁰ siedet. Schwieriger ist die Entfernung der letzten Spuren Quecksilberphenyl, welche der neuen Verbindung ein trübes Aussehen geben, doch gelingt solche durch oft wiederholte Destillation. Bei der erwähnten Darstellung wurden gegen 30 Grm.