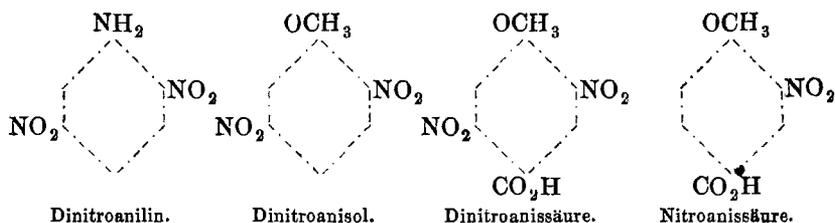


177. H. Salkowski: Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. Th. Petersen „Zur Constitution der Benzolkörper.“

(Eingegangen am 19. Mai).

In No. 6 und 7 dieses Jahrganges der Berichte (S. 368) erörtert Hr. Th. Petersen in einem längeren Aufsatz die in letzter Zeit so vielfach ventilirte Frage der Stellung der Seitenketten in den Benzolderivaten und gelangt durch eine mir unbegründet erscheinende Annahme für eine Anzahl derselben zu neuen Formeln. Es ist nicht meine Absicht, die Abhandlung des Hrn. Petersen einer genaueren Besprechung zu unterziehen, sondern wesentlich nur den mir darin gemachten Vorwurf der Ungenauigkeit einer Angabe zurückzuweisen.

Ich habe vor einiger Zeit gezeigt (dies. Ber. V, 722 u. 872), dass dem Dinitroanilin, Dinitroanisol, der Dinitroanissäure und Nitroanissäure, welche sämmtlich nur in einer Modification bekannt sind, mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Formeln zukommen:



Diese Formeln stützen sich auf folgende Thatsachen und Annahmen:

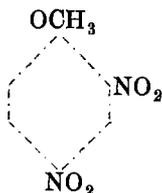
1) Ueberführung des Dinitroanilins in Dinitrobenzol durch Elimination der Gruppe NH_2 (schon von Rudnew ausgeführt) und Annahme der 1.4 Stellung im Dinitrobenzol.

2) Ueberführung des Dinitroanisols in Dinitroanilin durch Behandlung mit Ammoniak und Annahme der 1.4 Stellung im Dinitrobenzol.

3) Ueberführung der Dinitroanissäure in dasselbe Dinitroanisol durch Kochen mit Salpetersäure und Annahme der 1.4 Stellung im Dinitrobenzol und in der Anissäure.

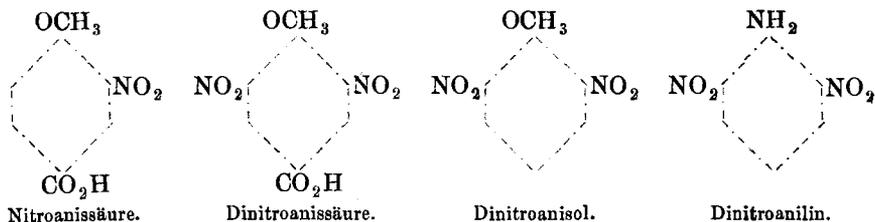
4) Ueberführung der Nitroanissäure in gewöhnliche Nitrobenzoësäure durch Elimination der Gruppe OCH_3 und Annahme der 1.4 Stellung in der Anissäure und der 1.3 Stellung in der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure.

Indem Hr. Petersen meine Formel für die Nitroanissäure adoptirt, dagegen dem Dinitrobenzol die Stellung 1.3 zuschreibt, kommt er für das Dinitroanisol auf Grund seiner Bildung durch Behandlung von Nitroanissäure mit Schwefelsäure zu der Formel



nimmt also an, dass bei seiner Bildung aus Nitroanissäure die Gruppe CO_2H durch NO_2 ersetzt wird. Mit dieser Formel ist nun natürlich die Bildung desselben Dinitroanisols aus Dinitroanissäure nicht in Einklang zu bringen, da diese schon 2 Nitrogruppen (und hievon keine der Gruppe OCH_3 gegenüber, da dieser Platz schon von CO_2H eingenommen ist) enthält und nicht wohl anzunehmen ist, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitroanissäure eine Nitrogruppe eliminirt wird und eine andere an Stelle der CO_2H Gruppe tritt. Hieraus schliesst Hr. Petersen, dass meine Angabe, aus Dinitroanissäure entstehe bei Behandlung mit Salpetersäure dasselbe Dinitroanisol wie aus Nitroanissäure, ungenau sei, und vermuthet, ich habe ein Gemisch von einem isomeren Dinitroanisol von ziemlich niedrigem Schmelzpunkt und von Trinitroanisol unter Händen gehabt.¹⁾

Es scheint Hrn. Petersen entgangen zu sein, dass sich meine Resultate sehr wohl mit seiner Annahme der 1.3 Stellung im Dinitrobenzol vereinigen lassen, wenn man die von ihm für das vermuthete isomere Dinitroanisol vorgeschlagene Formel für das bekannte Dinitroanisol gelten lässt; man hat dann folgende Formeln (die ich jedoch nicht für richtig halte).



¹⁾ Um den mit dem bekannten Dinitroanisol übereinstimmenden Schmelzpunkt (87°) dieses Gemisches zu erklären, macht Hr. Petersen die Annahme, dass der Schmelzpunkt des Dinitroanisols höher als ihn Cahours angiebt (60°) liegen müsse, ungefähr bei 100° . Abgesehen davon, dass durch diese Annahme nichts erklärt wäre, da Gemische bekanntlich meistens niedriger zu schmelzen pflegen als ihre Componenten, so ist auch die betreffs des Dinitroanisols gemachte Annahme unrichtig. Das aus Anissäure nach Cahours Vorschrift (Ann. Chem. Pharm. 69, 230) dargestellte Trinitroanisol hat ungefähr den von Cahours angegebenen Schmelzpunkt, das von mir aus Dinitroanisol dargestellte (diese Ber. V, 874) schmilzt bei $64-65^\circ$. Beide geben bei Behandlung mit Ammoniak dasselbe Trinitroanilin (Schmelzp. $186-187^\circ$). Bei der Darstellung aus Anissäure scheinen gleichzeitig Isomere von theilweise noch niedrigerem Schmelzpunkt zu entstehen. So erhielt ich aus den letzten Mutterlaugen scheinbar quadratische Blättchen von $48-49^\circ$ Schmelzpunkt

Da aber Hr. Petersen diese Unterstellung vielleicht nicht acceptirt, so bleibt der gegen mich gerichtete Vorwurf einstweilen bestehen, und ich fühle mich verpflichtet dagegen zu remonstriren. Um ganz sicher zu gehen, habe ich die betreffenden Versuche nochmals wiederholt und genau mit der Wage verfolgt. Von quantitativ bemerkenswerther Ausbeute kann bei derartigen Reactionen, bei denen erhebliche Verluste unvermeidlich sind, natürlich nicht die Rede sein, immerhin zeigen die sogleich anzuführenden Zahlen, dass die Reaction wesentlich und wahrscheinlich ganz glatt so verläuft, wie ich es angegeben habe.

Leider stand mir nur noch eine ganz geringe Menge Dinitroanissäure zur Verfügung. Dieselbe, im Gewicht von 1.347 Grm., wurde eine halbe Stunde lang mit 30 Grm. Salpetersäure von 1.45 spec. Gew. gelinde gekocht, dann in Wasser gegossen. Der ausgewaschene, aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag wurde mit einer kalten Lösung von kohlenstoffsaurem Natron ausgezogen; das Filtrat gab mit Salzsäure einen Niederschlag im Gewicht von 0.265 Grm., welcher sich nach dem Schmelzpunkt, der Reaction gegen alkoholische Kalilösung und eine Stickstoffbestimmung als unveränderte Dinitroanissäure erwies (ber. 11.57 N., gef. 11.53 pCt.). Der in kohlenstoffsaurem Natron unlösliche Theil schmolz bei 84—85° (statt bei 87°, war also nicht absolut rein) und wog 0.531 Grm. Nach Abzug der unveränderten Dinitroanissäure entspricht diese Ausbeute 60 pCt. der theoretischen. Mit Ammoniak gekocht veränderte sich das Dinitroanisol nicht (enthielt also kein Trinitroanisol), einige Stunden damit auf 140° erhitzt gab es 0.426 Grm. (= 88 pCt. der theoretischen Menge) schön krystallisirten Dinitroanilins, welches genau bei 175° schmolz und bei einer Stickstoffbestimmung 23.31 pCt. N. gab (ber. 22.95 pCt.). In alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure zersetzt, gab der Rest das bekannte, in feinen farblosen Nadeln krystallisirende, bei 88° schmelzende Dinitrobenzol.

Hiernach muss ich meine Angabe, dass beim Behandeln von Dinitroanissäure mit Salpetersäure dasselbe Dinitroanisol entsteht, wie aus Nitroanissäure, in vollem Umfang aufrecht erhalten.

Was nun die Annahme der 1.3 Stellung im Dinitrobenzol betrifft, so verzichte ich auf eine ausführliche Discussion derselben, fürchte aber, dass Hr. Petersen mit dieser Annahme wenig Anklang finden wird. Hr. Petersen stützt dieselbe theils auf die „Aehnlichkeit“ von Dinitrobenzol und Dinitrotoluol (welches nachweislich die Nitrogruppen in der Stellung 1.3 enthält), ohne jedoch anzugeben,

und der Zusammensetzung des Trinitroanisols. Ich habe damals diesen Gegenstand, da er mir ferne lag, nicht weiter verfolgt, hoffe aber jetzt dazu Zeit zu finden.

Die Annahme von Petersen ist auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil Dinitroanisol durch Salpetersäure allein, auch durch die stärkste, nicht höher nitriert wird.

worin er dieselbe findet¹⁾), theils auf die Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg; in der citirten Stelle wenigstens (Ann. Chem. Ph. 155, 15) kann man jedoch nichts finden, was als Grundlage eines Beweises dienen könnte.

Ich glaube, dass, so lange Thatsachen vorliegen, man sich besser an diese als an Hypothesen hält, und für das Dinitrobenzol liegt eine Thatsache in der Ueberführung in Resorcin (dem Petersen ebenfalls die Stellung 1.3 zuteilt) und dem Zusammenhange des letzteren mit Terephtalsäure vor. Es ist mir augenblicklich nicht erinnerlich, ob noch weitere directe Beweise für die Annahme der 1.4 Stellung im Resorcin existiren, allein die Reaction von Irelan und Garrick (Ueberführung von Benzoldisulfosäure in Resorcin einerseits und Terephtalsäure andererseits) kann nicht bezweifelt werden; sie ist seitdem von anderer Seite bestätigt, und auch ich bin durch dieselben Versuche, die ich, ohne von den Arbeiten von Irelan und Garrick Kenntniss zu haben, im Jahre 1870 anstellte, zu dem gleichen Resultat gekommen war. Eine andere, auch schon von Petersen berührte Frage ist freilich, ob nicht vielleicht eine Umlagerung bei der Destillation des benzoldisulfosauren Kalis mit Cyankalium stattfinden könnte. Bekanntlich hat Kekulé neuerdings (diese Ber. VI, 386) eine solche Umlagerung bei der Bildung des Cyanallyls aus Jodallyl nachgewiesen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in ähnlichen Umlagerungen der Grund für die von anderen Beobachtungen vielfach abweichenden Resultate zu suchen ist, welche V. v. Richter durch Behandlung von Nitros-substanzen mit Cyankalium erhielt. Eine neue Ortsbestimmung im Resorcin wäre daher wohl wünschenswerth und ist vielleicht durch Ueberführung in Dibrombenzol vermittelt Bromphosphor zu verwirklichen.

Die Möglichkeit der Annahme von Petersen ist daher nicht ausgeschlossen, vorläufig aber, und so lange keine Thatsachen dagegen sprechen, wird man meines Erachtens besser thun, an der 1.4 Stellung des Dinitrobenzols festzuhalten.

Königsberg i. P., Universitäts-Laboratorium, den 18. Mai 1873.

¹⁾ Die äussere Aehnlichkeit beider Substanzen hört schon bei dem Verhalten gegen die einfachsten Lösungsmittel auf; Dinitrobenzol ist in Alkohol ganz leicht löslich, Dinitrotoluol schwer.