

weiter, dass die Nitrirung der Dinitro-Naphtaline mit unserem Säuregemisch ohne alle künstliche Erwärmung vor sich geht, sobald man die beiden Säuren nach einander auf die Dinitro-Naphtaline giesst.

Nimmt man die doppelte Menge des Säuregemisches, ersetzt darin die gewöhnliche Schwefelsäure durch rauchende, und lässt die Einwirkung einige Stunden lang in der Siedehitze fortdauern, so entstehen leicht Tetranitro-Naphtaline. Aus α -Dinitro-Naphtalin wurde so das durch seine ausserordentlich geringe Löslichkeit ausgezeichnete α -Tetranitro-Naphtalin d'Aguiar's¹⁾ erhalten.

186. Henry E. Armstrong: Untersuchungen über Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der *London Institution*; eingeg. am 19. Mai.)

Da doch in neuerer Zeit vielfach nach dieser Richtung hin zu arbeiten angefangen wird, so mag es mir gestattet werden, eine kurze Beschreibung meiner neuesten Versuche über diesen Gegenstand zu geben, welche bis jetzt wohl allgemein bloß aus einem kurzen, zum Theil unrichtigen Referat²⁾ bekannt sein dürften; zugleich auch den Weg anzudeuten, wohin ich sie noch fortzusetzen beabsichtige.

Derivate des β -Dinitrophenols.

Es werden Chlor-, Brom und Jod- β -Dinitrophenol dargestellt und zwar durch direkte Einwirkung der betreffenden Halogene auf β -Dinitrophenol — ersteres aber bei Gegenwart von Fünffachchlorantimon, wogegen letzteres unter gleichzeitiger Anwendung von Quecksilberoxyd geschah.

Das Chlor- β -Dinitrophenol ist wohl mit dem Dubois'schen, bei 81° schmelzenden Dinitrochlorphenol identisch. Das Ansehen, sowie die Zusammensetzung der Salze (es wurden die Natron-, Kali-, Ammon- und Barytsalze dargestellt und analysirt) ist im Allgemeinen vollständig mit den von Dubois und Anderen angegebenen Beschreibungen in Uebereinstimmung zu bringen, nur sei bemerkt, dass dem Kalisalz eine entschieden dunklere, mehr carmoisinrothe Färbung zukommt, wie nach meiner Erfahrung dem direkt aus Chlorphenol dargestellten Chlordinitrophenol. Die mehrmals aus Wasser und auch nachher aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmolz immer bei ungefähr 88°, auch nachdem sie in warmer Salpetersäure aufgelöst, mit Wasser ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt worden war.

¹⁾ Diese Berichte V, 374.

²⁾ Diese Berichte VI, 76.

Das Etylsalz schmolz bei 56° , wogegen nach Petersen's Angabe das aus dem Dubois'schen Chlordinitrophenol dargestellte Ethylsalz bei 54 bis 55° schmilzt.

Hiernach ist es wohl mindestens sehr wahrscheinlich, dass die von mir erhaltene Verbindung mit der Dubois'schen identisch ist, es sollen aber gelegentlich grössere Quantitäten davon dargestellt und dieses noch strenger bewiesen werden.

Das Brom- β -Dinitrophenol ist eine bei 106° schmelzende, aus heissem Wasser in feinen hellgelben Nadeln sich abscheidende Verbindung. Dessen Kalksalz ist in heissem Wasser sehr leicht, aber in kaltem Wasser sehr schwer löslich; es bildet feine, seidenglänzende orangegelbe Nadeln, welche lufttrocken acht Moleküle Krystallwasser enthalten. Das Kalisalz stellt entweder feine orangegelbe Nadeln oder flache prismatische Krystalle dar, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem aber sehr schwer löslich sind, es enthält ein Molekül Krystallwasser. Durch Bromirung und nachherige Nitrirung des Phenols erhielt Körner ein angeblich bei 78° schmelzendes Bromdinitrophenol, welches augenscheinlich das Analogon des Dubois'schen Chlordinitrophenols ist. Hiermit aber ist das aus β -Dinitrophenol erhaltene Brom- β -Dinitrophenol unzweifelhaft isomer.

Das Jod- β -Dinitrophenol schmilzt bei 113° und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung in Gestalt feiner, kurzen, gelben Nadeln ab. Dessen Kalisalz bildet prachtvolle, schwerlösliche carmoisinrothe Nadeln, welche in der Lösung suspendirt, das Licht metallisch grün, sowohl als nach anderen Richtungen gesehen goldgelb zurückwerfen.

Jch beabsichtige das Studium des Brom- und Jod- β -Dinitrophenols fortzusetzen.

Bromdinitrophenol aus Trinitrophenol.

Durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von Brom, Wasser und Trinitrophenol habe ich ein Bromdinitrophenol erhalten, welches nach dem Schmelzpunkt und Zusammensetzung, Aussehen und Verhalten des Kalksalzes zu urtheilen mit dem Brom- α -Dinitrophenol, welches zuerst von Laurent aus Brom und α -Dinitrophenol dargestellt wurde, identisch ist.

Bekanntlich ist das von Stenhouse aus Trinitrophenol dargestellte Chlordinitrophenol (schmilzt angeblich bei 103°) von mir ¹⁾ als mit dem aus α -Dinitrophenol und Chlor entstehenden Chlordinitrophenol isomer beschrieben. Nun aber hat Petersen eben diese Angabe in Zweifel gezogen ²⁾; nach ihm soll bei der Einwirkung des Chlorjod auf Trinitrophenol das bei 111° schmelzende Chlordinitrophenol ent-

¹⁾ Journal of the Chemical Society. X. 96.

²⁾ Diese Ber. VI. 369.

stehen, zugleich aber geringere Mengen des bei 81° schmelzenden Isomeren. Aus eigener Beobachtung kann ich auch diese von ihm entdeckte Bildung des Dubois'schen Chlordinitrophenols bestätigen, aber über die Natur des Hauptproduktes möchte ich mich einstweilen nicht aussprechen, bis ich es gründlich untersucht habe, was anzufangen mir erst vor Kurzem möglich wurde, und zugleich auch das vergleichende Studium der aus den Mono- und Dichlorphenolsulphon-Säuren erhaltenen ¹⁾ Nitrierungsprodukte beendigt habe.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch bemerken, dass meine Hauptbestrebungen sich jetzt dahin richten, die Sulphonsäuren, welche aus substituirten Benzolen und Phenolen mittelst Schwefelsäure und Chlorhydroschwefelsäure $\text{SO}_3 \text{HCl}$ respective erhalten werden, worüber ich bekanntlich schon einige vorläufige Angaben gemacht habe, vergleichend zu studiren.

Jodirte Nitrophenole.

Ausser einzelnen Angaben Körner's ist fast gar nichts über diese Körperklasse bekannt. Ich habe nun um so eher deren Studium aufgenommen, da es mir höchst wahrscheinlich erschien, dass sich doch werthvolle Erfahrungen einsammeln lassen würden, entnähme man eine strenge Vergleichung besonders der physikalischen Eigenschaften der correspondirenden gechlorten, gebromten und jodirten Nitrophenole. Im Folgenden mögen meine bis jetzt gemachten Beobachtungen kurz beschrieben werden.

Jod- α -Dinitrophenol wurde aus α -Dinitrophenol, Jod und Quecksilberoxyd nach der schönen Methode von Hlasiwetz und Weselsky dargestellt. Aus einer heissen, wässrigen Lösung umkrystallisirt bildet es lange, haarfeine, citronengelbe Nadeln, welche bei ungefähr 106° schmelzen. Es wurden eine Anzahl Salze dargestellt, welche an anderem Orte beschrieben werden sollen; nur sei erwähnt, dass das Kalisalz prachtvolle rothe, monokline Tafeln bildet, welche sich gewöhnlich sägenförmig an einander reihen; es ist dieses Salz ein besonders charakteristisches. Nach Körner ist das von ihm aus α -Dinitrophenol, Jod und Jodsäure erhaltene Joddinitrophenol eine bei 114° schmelzende Verbindung, welche aus heissem Wasser in fast farblosen, farnkrautartigen Blättchen krystallisirt. Offenbar war sein Produkt stark mit unangegriffenem α -Dinitrophenol verunreinigt.

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazodinitrophenol habe ich ein Joddinitrophenol gewonnen, welches denselben Schmelzpunkt wie das Jod- α -Dinitrophenol besitzt; es haben seine Salze dieselbe Zusammensetzung wie diejenigen des Jod- α -Dinitro-

¹⁾ Journal of the Chemical Society. X. 16 und 95.

phenols, auch sind sie im Aussehen nur daran zu unterscheiden, dass das Kali- und Kalksalz eine bräunliche Färbung zeigen, welche wohl durch Spuren noch anhängender harziger Beimengungen bedingt wird.

Es bestätigt somit diese Beobachtung die Angabe Faust's, wozu durch die Einwirkung der Salzsäure auf Diazodinitrophenol dasselbe Chlordinitrophenol gewonnen wird wie aus α -Dinitrophenol und Chlor.

Aus den zwei isomeren Mononitrophenolen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, die betreffenden Monojodnitrophenole nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky darzustellen. Obschon die berechnete Menge Jod angewandt wurde, so bildete sich doch in beiden Fällen das Dijodnitrophenol, und es blieb ein Theil des Nitrophenols unangegriffen.

Es sind diese zwei Dijodnitrophenole schon von Körner beschrieben worden, und ich kann seine Beobachtungen darüber bestätigen.

Ein Versuch, die monojodirte Verbindung aus dem flüchtigen Nitrophenol vermittelt Jod und Jodsäure darzustellen, lieferte auch bei 97—98° schmelzendes Dijodnitrophenol. Es lassen sich, wie es scheint, aus dem Orthojodphenol Körner's die zugehörigen Mono- und Dinitrojodphenole erhalten, aber meine Versuche hierüber sind noch nicht zu Ende geführt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Phenolparasulphonsäure sich dem Jod (und Quecksilberoxyd) gegenüber ebenso verhält, wie dem Brom gegenüber; es entsteht hauptsächlich Dijodphenolsulphonsäure, obschon bloss die zur Bildung der monojodirten Säure nöthige Menge angewandt wird.

187. **Heinr. Baumhauer: Ueber das natürliche System der chemischen Elemente.**

(Eingegangen am 20. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist in neuerer Zeit vielfach das Bestreben hervorgetreten, die chemischen Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte zu ordnen und so ein natürliches System derselben herzustellen. Man ging dabei von der alten Beobachtung aus, dass die verwandten Elemente, nach der Grösse ihres Atomgewichtes geordnet, gewisse constante Differenzen der Atomzahlen zeigen. Die Art und Weise, wie die Elemente nach steigenden Atomgewichten geordnet wurden, ist bei den einzelnen Chemikern, die sich hiermit beschäftigten, eine verschiedene. Mendelejeff und Lothar Meyer ordneten die Elemente in Vertikal- resp. Horizontalreihen, ich selbst habe die Atomgewichte in eine in der Ebene construirte Spirale eingeschrieben. Ich glaube,