

**414. E. Wagner und Alexander Saytzeff: Eine neue Synthese der Alkohole.**

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 20. December.)

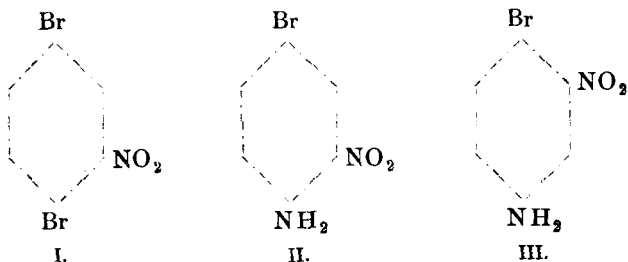
Durch Einwirkung einer Mischung von Jodäthyl und Zink auf den Aethyläther der Ameisensäure erhielten wir Amylalkohol. Nach der Entstehung dieses Alkohols zu urtheilen, stellt er wahrscheinlich Diäthylcarbinol vor. Wir studiren gegenwärtig die Natur dieses Alkohols, sowie auch die Einwirkung anderer Jodüre der Alkoholradikale bei Gegenwart von Zink auf Ameisensäureäther, und endlich die Einwirkung der organischen Zinkverbindungen auf die Aether der Fettsäuren im Allgemeinen. Ueber diese Studien hoffen wir bald ausführlich referiren zu können.

Kasan, den 5. December 1873.

**415. C. Wurster: Ueber einige Abkömmlinge des flüssigen Dibrombenzols.**

(Eingegangen am 24. December.)

In einer vor etwa einem Jahre veröffentlichten Abhandlung: Ueber einige Abkömmlinge der festen Dibrombenzols haben Victor Meyer und ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Nitrodibrombenzol (aus festem Dibrombenzol) auffallenderweise blos ein Bromatom durch die Amidgruppe ersetzt wird. Ich habe jetzt mit dem Nitroprodukt des flüssigen Dibrombenzols (aus Dibromanilin) den analogen Versuch ausgeführt; ehe ich zur Besprechung desselben übergehe, will ich noch über einen nachträglichen Versuch berichten, welchen ich mit dem Bromnitroamidobenzol aus festem Dibrombenzol ausgeführt habe. Da dem Nitrodibrombenzol die Formel I. zukommt (die einzig mögliche, da das feste Dibrombenzol der Parareihe<sup>1)</sup> angehört), so kann dem daraus entstehenden bei 104<sup>0</sup>.5 schmelzenden Bromnitranilin blos die Formel II. oder III. zukommen.



<sup>1)</sup> In Bezug auf die Benennung der zu besprechenden Verbindungen schliesse

Durch Amidirung der Nitrogruppe und Ersetzen des Broms durch Wasserstoff, sind wir in glatter Weise von diesem Bromnitranilin zu dem bei  $99^{\circ}$  schmelzenden Griess'schen Phenylendiamin gelangt.

Nimmt man das Phenylendiamin von Griess als zur Orthoreihe gehörend an, so folgt direkt die Formel II. für das in Rede stehende Bromnitranilin, und es muss alsdann die Stellung von  $\text{NO}_2$  zu Br in demselben 1, 3 sein; d. h. das durch Eliminirung der Amidgruppe daraus zu erhaltende Bromnitrobenzol muss der Metareihe angehören; aber selbst wenn man von der Constitution des bei  $99^{\circ}$  schmelzenden Phenylendiamins ganz absieht, so folgt daraus doch sicher, dass das entstehende Bromnitrobenzol unmöglich zur Parareihe gehören kann, da nach den überzeugenden Versuchen von V. Meyer, sowie von Zincke & Sintenis die Parastellung des festen Dibrombenzols nicht bezweifelt werden kann.

**Bromnitrobenzol aus Bromnitroamidobenzol.** Schpkt.  $104^{\circ}.5$ .

Beim Eintragen des Bromnitroamidobenzols in mit salpetriger Säure behandelten Alkohol färbt sich die Flüssigkeit sofort roth, und beim Erwärmen tritt Stickstoff-Entwicklung ein. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Produkt wurde mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und so als röthlich gefärbtes, erst nach einiger Zeit erstarrendes Oel erhalten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol in grossen viereckigen Tafeln krystallisirenden Substanz lag bei  $55-56^{\circ}$ . Die Analyse ergab 39.62 pCt. Brom, während Bromnitrobenzol 39.60 pCt. verlangt.

Auch die übrigen Eigenschaften des Körpers stimmten mit denen des bei  $56^{\circ}$  schmelzenden Bromnitrobenzols überein. Die Lösung in Alkohol zeigte das Verhalten übersättigter Lösungen, erst beim Hineinwerfen eines Krystalls von Bromnitrobenzol trat reichliche Krystallisation ein. Durch Zinn und Salzsäure reducirt gab das Bromnitrobenzol flüssiges Dibromanilin, sodass an der Identität mit dem bekannten Bromnitrobenzol (Schpkt. 56) nicht gezweifelt werden kann.

Es ergibt sich daraus das interessante Resultat, dass das bisher der Parareihe zugerechnete Bromnitrobenzol die Parastellung nicht besitzen kann, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach der Metareihe angehört.

**Einwirkung von Ammoniak auf bei  $60^{\circ}$  schmelzendes Nitrodibrombenzol.**

Flüssiges Dibrombenzol (aus Dibromanilin erhalten) wurde durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure nitriert, das Nitropro-

---

ich mich dem Nomenklaturvorschlage Fittig's an, indem ich die Reihe der Phtalsäure mit „Ortho“ der Isophth. mit „Meta“ der Terephth. mit „Para“ bezeichne.

dukt mit Wasser gefällt, durch Abpressen zwischen Papier von einer geringen Menge anhaftenden Oels befreit, und in Portionen von 3—5 Grmm. mit conc. alkoholischem Ammoniak auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Die Reaction verläuft sehr glatt und ohne Bildung von Harz. Zur Gewinnung des Productes verfuhr ich mit gutem Erfolg nach der zur Reinigung des Bromnitroamidobenzols aus Paradibrombenzol angewandten Methode (öfteres Lösen in warmer, dann kalter Salzsäure und Ausfällen mit Wasser), bei welchen Operationen unverändertes Nitrodibrombenzol ungelöst zurückbleibt. Der so gereinigte Körper verhält sich dem früher beschriebenen Bromnitroamidobenzol sehr ähnlich. Er besitzt eine schön kanariengelbe Farbe; in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt färbt er sich nach kurzer Zeit dunkler. Derselbe löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem in langen röthlich gefärbten Nadeln. Der Schmelzpunkt der aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Substanz lag bei  $149^{\circ}$ — $150^{\circ}$ . Auch in conc. Säuren löst sich der Körper auf, bildet aber keine Salze, denn durch Zusatz von Wasser wird er aus der sauren Lösung wieder unverändert abgeschieden. Die Analyse desselben ergab 37.30 und 3.48 pCt. Brom, während Bromnitroamidobenzol 36.86 pCt. Brom verlangt. Derselbe ist also eine neue Modification des Bromnitroamidobenzols.

Auch in diesem Falle ist also bloß eines der beiden Bromatome des Nitrodibrombenzols durch die Amidgruppe ersetzt worden, und scheint es allgemein, dass durch den Eintritt einer Nitrogruppe je ein Bromatom ersetzbar gemacht wird.

Um die Constitution dieses Bromnitranilins aufzuklären, wurde dasselbe sowohl in das ihm zu Grunde liegende Bromnitrobenzol, als auch in das der Stellung der Nitro- und Amidgruppe entsprechende Phenylendiamin übergeführt.

Es entstand hierbei durch Eliminirung der Amidgruppe beinahe in theoretischer Menge das bei  $125^{\circ}$  schmelzende Bromnitrobenzol. Dasselbe sublimirte auf dem Wasserbade, ohne zu schmelzen in schönen Nadeln und zeigte vollkommen mit dem gewöhnlichen, bei  $125^{\circ}$  schmelzenden Bromnitrobenzol übereinstimmende Eigenschaften. Eine Brombestimmung desselben ergab: berechnet für  $C_6H_4BrNO_2$  39.60 pCt. Br, gefunden 39.51 pCt.

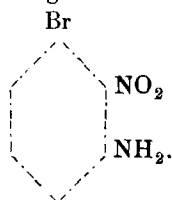
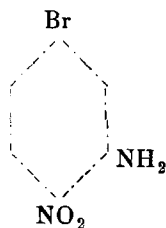
Auch die Ueberführung in ein Phenylendiamin gelingt leicht: mit Zinn und conc. Salzsäure zusammengebracht, fängt die Reduction schon in der Kälte an, und die Masse erhitzt sich stark. Dieselbe wurde durch Kochen beendet, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das Bromphenylendiamin durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und mit Natriumamalgam das Bromphenylendiamin in Phenylendiamin umgewandelt. Die von dem Quecksilber abgegosse-

Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt; beim Abdestilliren desselben hinterblieb die Base als bräunlich gefärbtes Oel, welches rasch erstarrte. Durch Abpressen und Destillation gereinigt, zeigte die Base den Schmelzpunkt  $99^{\circ}$  und gab mit Eisenchlorid die so charakteristische Reaction des Griess'schen Phenylendiamins.

Es entsteht also aus dem bei  $150^{\circ}$  schmelzenden Bromnitranilin einerseits das bei  $125^{\circ}$  schmelzende Bromnitrobenzol, andererseits das Griess'sche Phenylendiamin vom Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ .

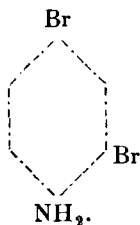
Aus diesen Thatsachen ergibt sich Folgendes;

Das als Ausgangsmaterial dienende flüssige Dibrombenzol ist übergeführt in Brombenzoësäure und Isophtalsäure, besitzt also die Metastellung; da im Griess'schen Phenylendiamin die Amidgruppen benachbarte Stellungen einnehmen, so folgt daraus, dass die Amidgruppe und die Nitrogruppe benachbart stehen, und es ergeben sich für das Bromnitroamidobenzol folgende zwei Möglichkeiten.



Wäre die Formel II. richtig, so müsste das entstehende Bromnitrobenzol (Schm.  $125^{\circ}$ ) in die Reihe des bei  $99^{\circ}$  schmelzenden Phenylendiamins gehören, was nicht der Fall ist, da Zincke das bei  $37^{\circ}$  schmelzende Bromnitrobenzol in das bei  $99^{\circ}$  schmelzende Phenylendiamin übergeführt hat. Demnach kommt dem Bromnitrobenzol die Formel I. zu, und ergibt sich daraus, dass das bei  $125^{\circ}$  schmelzende Bromnitrobenzol der Parareihe angehört.

Aus diesen Versuchen ergibt sich ferner für das gewöhnliche Dibromanilin dasselbe Resultat, zu welchem ich in meiner vorigen Abhandlung auf ganz anderm Wege, nämlich durch Ueberführung desselben in gewöhnliches bei  $44^{\circ}$  schmelzendes Tribrombenzol, gelangte. Auch aus den obigen Versuchen folgt für das gewöhnliche Dibromanilin die Stellung



Denn da das Dibromanilin aus dem Monobromanilin erhalten wird, welches letztere aus dem (bei  $125^{\circ}$  schmelzenden) der Parareihe angehörenden Bromnitrobenzol entsteht, und dasselbe beim Eliminiren der Amidgruppe Metadibrombenzol giebt, so bleibt für das Dibromanilin keine andere Stellung mehr übrig.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen sind für die Ortsbestimmungen der aromatischen Reihe nicht ohne Interesse, zumal sie mit manchen der bereits vorliegenden Untersuchungen in Widerspruch zu stehen scheinen und daher zur unmittelbaren Veranlassung weiterer Versuche werden.

Derartige Widersprüche ohne weiteres durch die bei Manchen so beliebte Annahme sogenannter molekularer Umlagerungen erklären zu wollen, ist offenbar ganz unberechtigt; denn dass hierdurch keine wissenschaftliche Erklärung sondern lediglich eine Umschreibung der Thatsachen erreicht wird, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden. In der That, wenn man, wie dies jetzt häufig geschieht, alle Reactionen, die einen anderen, als den erwarteten Verlauf nehmen, für Umlagerungen erklären wollte, so würde man bei den Verschiedenheiten der herrschenden Auffassungen bald dazu gelangen, bei der Mehrzahl der vorliegenden Reactionen intramolekulare Atomverschiebungen anzunehmen, und damit wäre überhaupt die Möglichkeit einer Untersuchung über Stellungen abgeschnitten. Ich glaube, dass dieser Standpunkt, der, wie schon mehrfach direkt geäußert worden, darin gipfelt, dass man bei einer Reaction *a priori* eine Umlagerung der Atome für wahrscheinlich hält, so lange, bis das Gegentheil bewiesen ist, ein ganz unrichtiger ist, und dass man Atomumlagerungen, welche offenbar zu den merkwürdigsten und jedenfalls auch seltensten Erscheinungen gehören, nur dann anzunehmen berechtigt ist, wenn solche durch das Experiment direkt nachgewiesen sind, d. h. da, wo ein rein und fertig dargestellter Körper durch gewisse genau verfolgbare Operationen in einen isomeren übergeführt wurde.

Von derartigen Reactionen ist indessen in dem Bereiche der zweifach substituirten Benzole nur eine bekannt, nämlich die Umwandlung der Orthophenolsulfsäure in Paraphenolsulfosäure (Kekulé). Selbst die Umwandlung des Hydrazobenzols in Benzidin und die des Methylanilins in Toluidin (Hofmann)<sup>1)</sup> zeigt nur, dass aus Benzolderivaten mit einer Seitenkette solche mit zwei entstehen und spricht im Gegentheil für die Beständigkeit der

<sup>1)</sup> Diese letztere Reaction (Umwandlung von Methylanilin in Toluidin) ist übrigens durch genau verfolgte Dissociationserscheinungen völlig aufgeklärt.

Biderivate des Benzols, da ja nicht umgekehrt aus dem Benzidin Hydrazobenzol und aus dem Toluidin Methylanilin erhalten wird. Ueberhaupt sind derartige Reactionen, bei denen aus Verbindungen mit zwei Seitenketten solche mit einer entstehen, in der Benzolreihe nicht bekannt.<sup>1)</sup>

Uebrigens zeigen neu aufgefundene Thatsachen oft ganz deutlich, dass Reactionen, die von Manchen für Umlagerungen gehalten wurden, sich auf sehr einfache Weise und ohne diese unberechtigte Annahme erklären. Ich erinnere nur daran, dass früher vielfach angenommen wurde, Hydrochinon könne in Isomere übergehen, welche Annahme von Fittig direkt experimentell widerlegt worden ist<sup>2)</sup>.

Auch die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen führen, wie schon erwähnt, zu einigen noch nicht gelösten Widersprüchen.

Mit gutem Grunde betrachtet man allgemein das gewöhnliche Dinitrobenzol als zur Parareihe gehörig; ich will die hierfür sprechenden Thatsachen hier nur kurz anführen, da in einer demnächst in den Annalen erscheinenden Abhandlung von V. Meyer und mir darauf zurückgekommen wird.

Für die Parastellung des bei 63<sup>0</sup> schmelzenden Phenylendiamins und somit auch des Dinitrobenzols, woraus dasselbe erhalten, sprechen folgende Thatsachen, welche den beiden anderen Phenylendiaminen die Ortho- und Metastellung zuschreiben:

Die Orthostellung des Griess'schen Phenylendiamins (Schpkt. 99<sup>0</sup>) ist durch die übereinstimmenden Resultate von Griess, Salkowsky, V. Meyer und Wurster nachgewiesen. Die Metastellung (1,3) des bei 140<sup>0</sup> schmelzenden Phenylendiamins folgt aus seiner glatten Ueberführbarkeit in Chinon, welches, wie die neueren Untersuchungen zeigen, aus den beiden anderen Phenylendiaminen absolut nicht erhalten wird (vergl. die Untersuchungen von Fittig über Chinone, d. Berichte VI, S. 1399, sowie die Angaben von V. M. und W., welche wir trotz der entgegenstehenden Ansicht Salkowsky's aufrecht erhalten).

Dass aber das Chinon der Metareihe angehört, folgt wieder daraus, dass seine beiden Isomeren der Ortho- und Parareihe an-

<sup>1)</sup> Die Versuche über Brombenzolsulfosäure von Garrik und von Wölz können noch nicht beurtheilt werden da Wölz selbst angiebt, dass das Thatsächliche dabei noch der Aufklärung bedürfe.

<sup>2)</sup> Trotz dieser direkt beweisenden Versuche nehmen bekanntlich Manche noch immer die Möglichkeit einer Umwandlung von Hydrochinon in Isomere an (obwohl gezeigt ist, dass die reinen Verbindungen beim andauernden Schmelzen mit Kali etc. sich absolut nicht isomerisiren), indem sie glauben, dass derartige Umwandlungen, wenn auch nicht mit der fertig gebildeten, so doch mit der sich bildenden Verbindung, möglich seien.

Auch diese Annahme entbehrt bis jetzt jeder thatsächlichen Begründung; denn der Fall, wo wirklich nachgewiesenermassen Isomerisirung stattfindet (Phenolsulfosäuren) zeigt aufs deutlichste, dass sich die Umlagerung mit gleicher Leichtigkeit bei der rein dargestellten sowohl, als auch bei der sich bildenden Orthophenolsulfosäure vollzieht. Ein Gleiches gilt für das Hydrazobenzol.

gehören; denn das Brenzcatechin wird durch trockene Destillation der Protocatechusäure erhalten, deren Constitution bekannt ist, und hat demnach die Orthostellung, und das Resorcin entsteht sowohl beim Schmelzen mit Kali aus Benzoldisulfosäure, als auch aus Brombenzolsulfosäure, welche beide beim Destilliren mit Cyankalium Terephtalsäure liefern<sup>1)</sup>, also zur Parareihe gehören. Somit bleibt für Chinon nur die Metastellung, und diese nämlich kommt dem bei 140° schmelzenden Phenylendiamin zu, und da das bei 99° schmelzende die Orthostellung besitzt, so ergibt sich für bei 63° schmelzendes Phenylendiamin, sowie auch für das gewöhnliche Dinitrobenzol die Parastellung.

Dagegen sprechen die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen für die Metastellung des Dinitrobenzols; aus ihnen ergab sich für das bei 56° schmelzende Nitrobrombenzol die Metastellung; dasselbe wird aber nicht nur aus dem Dinitrobenzol selbst erhalten; sondern noch aus andern Gründen scheint dasselbe in die nämliche Reihe, wie das Dinitrobenzol zu gehören: bekanntlich hat Zincke die beiden andern Bromnitrobenzole (Schm. 87° und 125°) in Nitraniline übergeführt, welche verschieden sind von dem aus Dinitrobenzol entstehenden Nitranilin, sodass auch hieraus indirekt der Zusammenhang des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols mit dem Dinitrobenzol folgt, obwohl es nicht gelingt, dasselbe durch Erhitzen mit Ammoniak in ein Nitranilin überzuführen.

Es bedarf daher die Frage nach der Constitution des Dinitrobenzols dringend einer Erledigung, und habe ich derartige Versuche in Angriff genommen.

## Correspondenzen.

### 416. R. Gerstl, aus London den 30. December.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft hatten wir die folgenden Vorträge:

„Ueber die Normal-Münzplatten der englischen Münze“, von W. C. Roberts. Diese Platten dienen als Vergleichsmaass für die Feinheit der aus der Präge kommenden Gold- und Silberstücke, und ihr Feingehalt war bisher in 1000 Theilen der entsprechenden Legirung 916.66 Gold und 925 Silber. Die Goldnormale wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts unter Heinrich VIII. eingeführt; die Silber-

<sup>1)</sup> Diese schwer wiegenden Thatsachen werden bekanntlich ebenfalls von Einigen, mit deren theoretischen Anschauungen sie nicht übereinstimmen, durch Annahme molekularer Umlagerung beseitigt.