

## 12. H. Salkowski: Ueber Nitrophenol und Dinitrobenzol.

(Eingegangen am 12. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Sieht man in der Ermittlung der relativen Stellung der substituierenden Gruppen in den Benzolderivaten ein wesentliches Erforderniss zu deren vollständiger Kenntniss, so muss man zugeben, dass man bezüglich der Nitroderivate des Phenols von diesem Ziele noch weit entfernt ist. Es ergibt sich dieses wohl am besten aus einer tabellarischen Uebersicht der von verschiedenen Forschern über die Stellung der Nitrogruppen im Nitrophenol und Dinitrophenol geäusserten Ansichten (OH immer am Platze 1 gedacht):

	Nitrophenol	
	flüchtiges	nichtflüchtiges
Riess <sup>1)</sup>	1, 4	1, 2
Petersen <sup>2)</sup> (früher)	1, 3	1, 2
V. v. Richter <sup>3)</sup>	1, 4	1, 2
Faust <sup>4)</sup>	1, 3 oder 1, 2	1, 4
Petersen <sup>5)</sup> (später)	1, 2	1, 4
Hübner u. Schneider <sup>6)</sup>	1, 2	1, 4

	Dinitrophenol	
	$\alpha$	$\beta$
Petersen <sup>5)</sup>	1, 2, 4	1, 2, 6
Hübner u. Schneider <sup>6)</sup>	1, 2, 4	1, 2, 5

Angesichts dieses Mangels an Uebereinstimmung scheinen Hübner und Schneider gelegentlich der Besprechung der gegenseitigen Lage der Gruppen OH und NO<sub>2</sub> in den Dinitrophenolen nicht mit Unrecht zu äussern:<sup>7)</sup>

„Derartige Untersuchungen sind vorläufig darum noch höchst unsicher, da die Lage der Nitrogruppen in den Mononitrophenolen so gut wie unbekannt ist.“

und weiter:

„man ist also in Beziehung auf die Stellung der Nitro- und Hydroxylgruppe in Nitrophenol rein auf Betrachtungen angewiesen.“

In der That stützen sich die Schlussfolgerungen der beiden genannten Chemiker auch nur auf Betrachtungen und werden von denselben daher noch als ganz unentschieden hingestellt.

<sup>1)</sup> Diese Ber. III, 781.

<sup>2)</sup> Diese Ber. III, 850.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IV, 553; V, 422.

<sup>4)</sup> Diese Ber. VI, 132.

<sup>5)</sup> Diese Ber. VI, 368.

<sup>6)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 167, 113.

<sup>7)</sup> l. c.

Es ist jedoch bereits eine Reihe, wie es scheint wenig beachteter, Thatsachen vorhanden, welche für die Mononitrophenole zu Schlussfolgerungen führen, die der geläufigsten Annahme widersprechen.

Sieht man von der auf unhaltbare Annahmen gestützten und bereits von Petersen zurückgewiesenen Ansicht Riess', sowie von der später zurückgezogenen Ansicht Petersen's ab, so ist die vorherrschende Anschauung, wie sich aus obiger Tabelle ergibt, offenbar diejenige, welche dem flüchtigen Nitrophenol die Stellung 1, 2 (oder 1, 3) dem nichtflüchtigen die Stellung 1, 4 zuschreibt.

Die bereits erwähnten Thatsachen widersprechen nun der letzteren Anschauung strikte, wenn man gleichzeitig der Ansicht huldigt, dass das Dinitrobenzol ein Para- (1, 4) Derivat sei.

Es sind folgende:

1. Engelhardt u. Latschinoff<sup>1)</sup> haben das feste  $\alpha$ -Nitrochlorbenzol (aus Chlorbenzol) einerseits in nichtflüchtiges Nitrophenol, andererseits in  $\beta$ -Nitrانilin (Hofmann) übergeführt.

2. Zinke und Walker<sup>2)</sup> haben dasselbe ( $\alpha$ ) Bromnitrobenzol, welches von V. v. Richter<sup>3)</sup> in nichtflüchtiges Nitrophenol übergeführt wurde, durch Ammoniak in  $\beta$ -Nitrانilin (Hofmann) verwandelt (Griess<sup>4)</sup> hat die umgekehrte Reaction ausgeführt); das  $\gamma$ -Bromnitrobenzol dagegen einerseits in flüchtiges Nitrophenol, andererseits in Metanitrانilin.

3. Diesen indirekten Beweisen der Zusammengehörigkeit von einerseits flüchtigem Nitrophenol und Metanitrانilin, andererseits nichtflüchtigem Nitrophenol und  $\beta$ -Nitrانilin (Hofmann) habe ich<sup>5)</sup> den direkten durch Umwandlung der beiden Nitrophenole in die entsprechenden Methyläther und Einwirkung von Ammoniak auf diese hinzugefügt.

Nach den angeführten Thatsachen kann über die Zusammengehörigkeit der nachstehenden Substanzen kein Zweifel bestehen:

$\alpha$ -Nitrochlorbenzol	$\beta$ -Nitrochlorbenzol
$\alpha$ -Nitrobrombenzol (Schmp. 125 <sup>o</sup> )	$\gamma$ -Nitrobrombenzol (38 <sup>o</sup> )
$\beta$ -Nitrانilin (Hofmann) (Schmp. 146 <sup>o</sup> )	Metanitrانilin (Zincke) (66 <sup>o</sup> )
Nichtflüchtiges Nitrophenol (Schmp. 110 <sup>o</sup> )	Flüchtiges Nitrophenol (45 <sup>o</sup> ).

Schreibt man nun dem Dinitrobenzol, dessen noch neuerdings<sup>6)</sup> wieder versuchte Ueberführung in ein Nitrophenol leider bis jetzt

<sup>1)</sup> Diese Ber. III, 423.

<sup>2)</sup> Diese Ber. V, 114.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IV, 459.

<sup>4)</sup> Jahresberichte f. Chemie 1863.

<sup>5)</sup> Diese Ber. VI, 140.

<sup>6)</sup> Diese Ber. VI, 1258.

nicht geglückt ist, und somit auch dem Paranitranilin, welches daraus durch Reduction entsteht, die Stellung 1, 4 zu, so ist es klar, dass diese Stellung keinem der beiden andern Nitraniline und somit auch keinem der bekannten Nitrophenole zukommen kann. Dieselben müssen vielmehr die Stellungen 1, 2 und 1, 3 besitzen, wobei es noch unentschieden bleibt, welchem von beiden die eine, und welchem die andere zukommt; der Zusammenhang zwischen dem Metanitrilanin (Zincke) und dem Phenylendiamin<sup>1)</sup> (Griess) spricht zu Gunsten der 1, 2 Stellung des Metanitrilanins und somit des flüchtigen Nitrophenols.

So war die Sachlage nach den bis vor Kurzem bekannten Thatsachen; wie man sieht, kommt hier Alles auf die Annahme an, welche man über die gegenseitige Lage der Nitrogruppen im Dinitrobenzol macht, eine Frage, zu deren Beantwortung das experimentelle Material noch sehr dürftig ist (es besteht bekanntlich in der von Körner bewirkten Ueberführung von Dinitrobenzol in Resorcin).

Lag nun schon in den von Petersen<sup>2)</sup> vor Kurzem erhobenen Bedenken gegen die 1, 4 Stellung des Dinitrobenzols (obwohl ich dieselben auch heute noch nicht für genügend begründet halte) eine Aufforderung zur erneuten experimentellen Untersuchung der beregten Fragen, so musste dieselbe noch verstärkt werden durch die neuerdings von Faust<sup>3)</sup> veröffentlichte Beobachtung, nach welcher das bei 218<sup>o</sup> siedende Chlorphenol, welches R. Schmitt<sup>4)</sup> aus nichtflüchtigem Nitrophenol erhalten hatte, beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin giebt, und durch welche Faust die 1, 4 Stellung des bei 218<sup>o</sup> siedenden Chlorphenols, sowie des nichtflüchtigen Nitrophenols bestätigt findet<sup>5)</sup>. Freilich wird die Beweiskraft dieser Beobachtung durch die entgegenstehende von Petersen und Baehr-Predari<sup>6)</sup> (welche Hydrochinon erhielten), sowie durch die Erwägung, dass nach derselben zwei sicher nicht in dieselbe Reihe gehörige Körper, nämlich, Dinitrobenzol und nichtflüchtiges Nitrophenol, in dieselbe Substanz, Resorcin, überführbar sind, erheblich abgeschwächt; nichtsdestoweniger ermunthigte sie mich doch zur Durchführung der einmal begonnenen langwierigen Reactionsreihe.

Meine Absicht war, das nicht flüchtige Nitrophenol direkt in eine der Methoxybenzoesäuren überzuführen, da mir die Ortsbestimmung in diesen

1) Vgl. diese Ber. V, 632 und 722.

2) a. a. O.

3) Diese Ber. VI, 1022.

4) Diese Ber. I, 67.

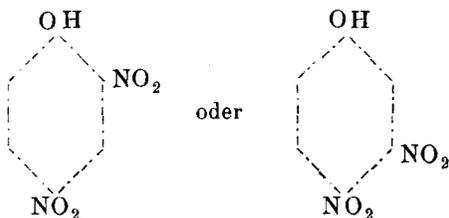
5) Das zweite hierfür von Faust aufgestellte Argument, welches sich auf die Identität des von Seifart aus nichtflüchtigem Nitrophenol und von Faust und Armstrong aus Parasulfodichlorphenol erhaltenen Dichlornitrophenols stützt, kann ich nicht als zwingend anerkennen, da die bei letzterer Reaction gemachte Annahme des Eintritts von NO<sub>2</sub> an die Stelle von SO<sub>3</sub>H unbewiesen ist.

6) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 157, 127.

(neben der in den Dicarbonsäuren) relativ die grösste Sicherheit zu bieten schien. Von den verschiedenen sich hierzu darbietenden Wegen wählte ich den folgenden:<sup>1)</sup>

Das Natronsalz des nichtflüchtigen Nitrophenols wurde in das Silbersalz, und dieses vermittelt Jodmethyl in Nitroanisol übergeführt. Das Nitroanisol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Amidanisol in Diazoanisolperbromid, und dieses durch Destillation mit Kalk in Bromanisol, dessen Siedepunkt von dem des bisher bekannten<sup>2)</sup>, sowie des von mir direkt aus Anisol dargestellten nicht wesentlich abwich, wurde durch Jodmethyl und Natrium in Cresolmethyläther übergeführt und derselbe mit Eisessig und chromsaurem Kali oxydirt. Die so erhaltene Säure war — ganz gegen meine Erwartung — reine Anissäure. Sie bildete feine, farblose, bei 178<sup>o</sup> schmelzende Nadeln und gab bei der Analyse die richtigen Zahlen.

Will man aus dieser einen Reactionsreihe schon einen Schluss ziehen, so kann es nur der sein, dass das nichtflüchtige Nitrophenol dieselbe Stellung wie die Anissäure, d. h. 1, 4 besitzt. Hieraus allein folgt dann schon, angesichts der oben angeführten Uebergänge, dass das Dinitrobenzol nicht 1, 4 sein kann. Dasselbe Resultat ergibt sich aber auch aus der Erwägung, dass das  $\alpha$ -Dinitrophenol, dessen Zusammenhang mit Dinitrobenzol ausser Frage steht (die betreffenden Thatsachen mögen hier der Kürze halber unerwähnt bleiben), aus beiden Nitrophenolen durch Nitrirung entsteht. Je nachdem man also dem flüchtigen Nitrophenol die Stellung 1, 2 oder (was unwahrscheinlicher) 1, 3 giebt, hat man für das  $\alpha$ -Nitrophenol die Schemata



und für das Dinitrobenzol entsprechend die Stellungen 1, 3 oder 1, 2.

Ich glaube indessen zu diesem Schluss aus einem einzigen, noch dazu so umständlichen und von dem Vorwurf einer möglichen Umlagerung (insbesondere bei der Destillation des Perbromids mit Kalk, wobei reichlich Dibromanisol entsteht) nicht freien Uebergange vorläufig um so weniger berechtigt zu sein, als derselbe anderen von mir selbst beobachteten Thatsachen, wie ich hier des Näheren unerörtert

<sup>1)</sup> Die näheren Details der Untersuchung, u. A. die Beschreibung der verschiedenen Natronsalze des Nitrophenols behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

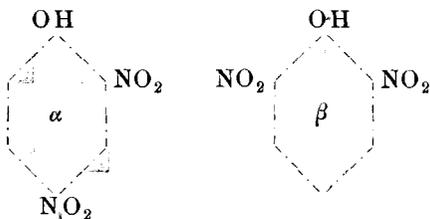
<sup>2)</sup> Vgl. Körner, *Bull. de l'academie de Belgique* [2] XXIV, 155.

lassen will, direkt widerspricht; ich erwähne nur kurz, dass es sich bei Annahme der obigen Formeln für  $\alpha$ -Dinitrophenol nicht leicht erklären lässt, wie sowohl Nitroanissäure als Dinitroanissäure durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  beide dasselbe auch aus  $\alpha$ -Dinitrophenol darstellbare Dinitroanisol geben können <sup>1)</sup>).

Es soll daher zunächst meine Aufgabe sein, den beschriebenen Uebergang noch auf einem anderen Wege zu verwirklichen, wozu mir die Methode von Weith am geeignetsten scheint. Ich beabsichtige ferner, das Bromanisol aus Bromanissäure, <sup>2)</sup> welches nicht 1,4 sein kann, in eine Methoxybenzoesäure überzuführen, um mich zu vergewissern, ob vielleicht im Laufe dieser Reaction eine Umlagerung eintritt. Bei hinreichendem Material beabsichtige ich endlich noch, das nichtflüchtige Nitrophenol direkt in ein Bioxybenzol überzuführen.

Beiläufig sei erwähnt, dass das durch Bromiren von Anisol erhaltene Bromanisol nach demselben Verfahren ebenfalls wesentlich Anissäure liefert, die jedoch nicht so rein und daher wahrscheinlich von einer isomeren Säure begleitet ist.

Ich habe mich der vorliegenden Aufgabe noch auf einem andern Wege zu nähern versucht. Bedenkt man, dass es nur ein Dinitrophenol mit 1,4 Stellung der Nitrogruppen geben kann, so muss, wenn das einzig bekannte, aus  $\alpha$ -Dinitrophenol darstellbare, Dinitrobenzol wirklich 1,4 ist, das  $\beta$ -Dinitrophenol von Hübner und Schneider <sup>3)</sup> die Nitrogruppen offenbar in einer andern gegenseitigen Stellung enthalten und folglich ein anderes Dinitrobenzol geben. Ist dagegen Dinitrobenzol nicht 1,4, so war die Möglichkeit vorhanden, obwohl gering, dass das  $\beta$ -Dinitrophenol dasselbe Dinitrobenzol lieferte wie  $\alpha$ -Dinitrophenol, z. B. bei nachstehender Constitution der Dinitrophenole,



welche mit ihrer Bildungsweise vollständig in Einklang steht.

Die betreffende, in Gemeinschaft mit Hrn. stud. G. Rehs unternommene Untersuchung, deren Gang sich aus der Reihenfolge:  $\beta$ -Dinitrophenol — Dinitroanisol — Dinitroanilin — Dinitrobenzol ergibt, ist noch nicht völlig zum Abschluss gelangt, da sich dem letzten Ueber-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ber. VI, 608.

<sup>2)</sup> Cahours, Ann. Chem. Pharm. 66, 311.

<sup>3)</sup> a. a. O.

gange Schwierigkeiten entgegen stellten; nur soviel lässt sich schon sagen, dass bei demselben in der That eine Substanz vom Schmelzpunkte des gewöhnlichen Dinitrobenzols erhalten worden ist. Bestätigt sich die Identität der aus beiden Dinitrophenolen erhaltenen Dinitrobenzole, so wäre dies allerdings ein vollgültiger Beweis gegen die 1, 4 Stellung des Dinitrobenzols.

Aus der erwähnten Untersuchung theile ich noch die Schmelzpunkte des  $\beta$ -Dinitroanisols und des  $\beta$ -Dinitroanilins mit: sie liegen bei resp.  $116^{\circ}$  und  $138^{\circ}$ .

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 11. Januar 1874.

#### Nachschrift.

Wie ich aus den interessanten, in dem mir soeben zugehenden letzten Hefte der Berichte auf S. 1486 und 1542 enthaltenen Mittheilungen C. Wurster's ersehe, wird derselbe durch seine Untersuchungen über das flüssige Dibrombenzol zu denselben Schlussfolgerungen bezüglich des Dinitrobenzols geführt, zu welcher auch die im Vorstehenden beschriebene Ueberführung des nichtflüssigen Nitrophenols in Anissäure hindrängt. Wenn sonach die 1, 3 Stellung des Dinitrobenzols immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, so ist dies wohl ein Zeichen, dass der hiergegen von Wurster vermittelt des Chinons hergeleitete Beweis mit grosser Vorsicht aufzunehmen ist. Denn ganz abgesehen von der wohl noch discutirbaren Stellung des Chinons selbst und von seiner Bildung aus dem einen oder andern Phenylendiamin, welche mir noch nicht hinlänglich aufgeklärt erscheint, ist dasselbe nach den vorhandenen Angaben auch einerseits (von Körner) aus dem flüchtigen Nitrophenol, für welches alle Thatsachen die 1, 2 Stellung beweisen und andererseits aus dem Benzidin, welches nach den Untersuchungen von Hrn. G. Schultz die Parastellung besitzt, erhalten worden.

Diese Thatsachen scheinen mir nicht unerklärlich, vielmehr eine Umlagerung, wenn irgend eine solche vorkommt, gerade bei der Bildung des Chinons am ehesten möglich zu sein, da nur ein Chinon existirt und die mit der Bildung desselben, als des höchst oxydirten Biderivats, welches überhaupt ohne Zerfall des Benzolkernes gebildet werden kann, nothwendig verbundene Wärmeentwicklung nach einem bekannten Lehrsatz der Thermochemie seine Entstehung, auch aus ferner liegenden Substanzen, befördern muss, d. h. das durch die andere Stellung der Seitenketten bedingte Hinderniss vielleicht überwinden kann.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 17. Januar 1874.