

18. Theodor Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Januar.)

Nicht um meinen im vorigen Jahrgang dieser Berichte (S. 368 und 400) niedergelegten Bemerkungen wesentlich neue Thatsachen hinzuzufügen, sondern einerseits wegen einiger mir gemachten Einwände, andererseits um das Material möglichst kurz und präcise bei einander darzubieten, habe ich diesen kleinen Aufsatz niedergeschrieben. Er sollte eigentlich liegen bleiben bis zur Ausführung gewisser Versuche mit dem Dinitrotoluol. Da dieselben aber wegen Ueberhäufung mit anderen Arbeiten augenblicklich sehr langsam voranschreiten, glaubte ich nicht bis zu deren Vollendung warten zu dürfen.

Bei einer Besprechung der Frage, wie möglichst einfach der direkte Nachweis zu liefern sei, dass die beiden Nitrogruppen im Dinitrobenzol dieselbe (wie ich glaube) oder verschiedene Stellung wie im Dinitrotoluol (wie die meisten Chemiker glauben) einnehmen, entschied sich Hr. Prof. V. Meyer gelegentlich der Wiesbadener Naturforscherversammlung für den folgenden Weg: Ueberführung des Dinitrotoluols in die betreffende Dinitrobenzoësäure, welche Tiemann und Judson bereits darstellten (diese Ber. III. 223), in Diamidobenzoësäure und Diamidobenzol. Diese Versuche beabsichtige ich auszuführen; mögen sich aber andere Chemiker in Anbetracht der Wichtigkeit der zu entscheidenden Frage nicht abhalten lassen, inzwischen denselben Gegenstand zu bearbeiten.

Die gegenwärtig üblichen Constitutions-Formeln der Phtalsäuren und Oxybenzoësäuren vorausgesetzt, lässt sich für andere disubstituirte Benzole, namentlich die Oxyphenole, Folgendes behaupten und durch gute Beweise erhärten:

I.

Das Brenzcatechin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit ein 1,2 Benzolderivat.

1. Wird Nitranissäure in Nitroparamidobenzoësäure übergeführt, so kann daraus einerseits 1,3 Nitrobenzoësäure, andererseits Diamidobenzol von 99° Schm. erhalten werden (Salkowski, diese Ber. V, 722). Letzteres ist daher ein 1,2 Körper.

2. Dasselbe Diamidobenzol wird aus dem bei 38° schmelzenden Nitrobrombenzol nach Ueberführung in das entsprechende Nitranilin gewonnen (Zincke und Sintenis, diese Ber. VI, 123.)

3. Dieses 1,2 Nitrobrombenzol giebt beim Erhitzen mit Kali flüchtiges Nitrophenol von 45° Schm. (Walker und Zincke, diese Ber. V, 116).

4. Nitrophenol von 45° Schm. wurde in flüchtiges Chlorphenol (Siedep. 175°) und Brenzcatechin übergeführt (Faust, diese Ber. VI, 133; Petersen, ebendas. VI, 368). Beide sind daher 1,2 Derivate des Benzols.

An dieser Stelle verdient noch folgende Schlussfolgerung angeführt zu werden. Faust und Saame's Dinitrochlorphenol von 111° Schm., aus flüchtigem Chlorphenol und flüchtigem Nitrophenol dargestellt (Faust, Armstrong) enthält Cl und NO₂ bei 2 und 6, ferner Pikrinsäure, durch Chloreinwirkung zum grösseren Theil in dasselbe Dinitrochlorphenol überführbar (Petersen, diese Ber. VI, 369), zwei Nitrogruppen ebenfalls bei 2 und 6 (OH immer bei 1 gedacht).

II.

Das Hydrochinon und das gewöhnliche Chinon sind mit grosser Wahrscheinlichkeit 1,4 Derivate des Benzols.

1. Aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol hat v. Richter durch Amidiren, Azotiren und Behandeln mit Brom Dibrombenzol von 89° Schm. erhalten, welches nach V. Meyer Terephtalsäure liefert (diese Ber. IV, 460).

2. Das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol entsteht nach Griess aber auch aus Nitränilin von 146° Schm., welches nach Hofmann leicht und reichlich Chinon liefert.

3. Dasselbe Nitrobrombenzol verwandelt sich bei Einwirkung von Aetzkali in nicht flüchtiges Nitrophenol von 110° Schm. (v. Richter, diese Ber. IV, 460), welches Körner in Amidophenol überführte und daraus viel Chinon erhielt.

4. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass festes 1,4 Dibrombenzol (Schm. 89°) und bei 53° schmelzendes Dichlorbenzol, Nitrobrombenzol von 125° Schm. und Nitrochlorbenzol von 84° Schm. dieselbe 1,4 Lagerung besitzen¹⁾. Aus Letzterem haben Beilstein und Kuhlberg bei 41° schmelzendes Chlorphenol gewonnen (diese Ber. V, 478), welches mit dem bei 110° schmelzenden, nicht flüchtigen Nitrophenol correspondirt (Schmitt, diese Ber. I, 67), dessen

¹⁾ Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass Bromverbindungen höher zu schmelzen pflegen, als gleichgelagerte Chlorverbindungen. Hier ein Beispiel:

Nitrobrombenzole	Schm.	38°	56°	125°
Nitrochlorbenzole	flüssig	46°	84°	

Nitroverbindungen schmelzen ganz gewöhnlich höher als die correspondirenden Brom- und Chlorverbindungen, z. B.

Dinitrobenzol	Nitrobrombenzol	Nitrochlorbenzol
Schm. 87°	aus Dinitrobenzol	aus Dinitrobenzol
	Schm. 56°	Schm. 46°.

, 4 Dibrombenzol schmilzt höher als Dinitrobenzol, nämlich bei 89°, was für mich als ein Beweis ihrer verschiedenen Lagerung gilt. Das 1,4 Dinitrobenzol, noch unbekannt, wird vermuthlich höher als bei 100° schmelzen.

1, 4 Stellung und Zugehörigkeit in die Chinonreihe soeben abgeleitet wurde.

Aus dem bei 53° schmelzenden Dichlorbenzol erhielten Engelhardt und Latschinoff nach Darstellung des Jungfleisch'schen Dinitrodichlorbenzols (welches beim Behandeln mit Alkalien ein Cl gegen OH austauscht) das Dubois'sche Dinitrochlorphenol von 81° Schm., welches ich ebenfalls durch Einführung von Cl gegen NO₂ aus Pikrinsäure erhalten habe, eine Beobachtung, welche inzwischen von Armstrong bestätigt worden ist. Diese Thatsachen, mit den oben unter I, 4 aufgeführten verglichen, führen unmittelbar zu dem Schluss, dass in dem Dubois'schen Körper, OH bei 1 gedacht, Cl bei 4 und die beiden Nitrogruppen bei 2 und 6 stehen, dass ferner in der Pikrinsäure die drei Nitrogruppen bei 2, 4 und 6 zu suchen sind.

Dieser letztere Beweis kann noch auf eine andere Weise leicht geführt werden. Aus Nitranissäure (OCH₃ bei 1, NO₂ bei 2, CO₂H bei 4 s. o.) erhielt Salkowski bei Einwirkung von Salpetersäure Dinitranisol (CO₂H wird durch NO₂ ersetzt) und Dinitranilin von 175° Schmp. (OCH₃ durch NH₂ ersetzt). Dasselbe Dinitranilin bildet sich aber nach Clemm aus dem bei 72° schmelzenden Dinitrobrombenzol und dem bei 50° schmelzenden correspondirenden Dinitrochlorbenzol, welche beide wiederum durch Austausch von OH gegen Br und Cl in α -Dinitrophenol (Schm. 114°), also 1, 2, 4, übergehen, woraus Armstrong durch Chloreinführung Faust und Saame's Dinitrochlorphenol darstellte (s. Weiteres in meiner ersten Abhandlung S. 372).

5. Neues Material für meine Ansicht brachten unlängst Kekulé und Fleischer bei, nach deren Beobachtungen (diese Ber. VI, 1087) Thymol¹⁾ dasselbe Thymochinon oder Thymoöl liefert wie Carvacrol wonach, will man allen Chinonen eine ähnliche Constitution zuertheilen, die 1, 3 Stellung des Hydrochinons ausgeschlossen wäre.

6. Auch mit dem Anthrachinon zeigt das Benzochinon gewisse Analogien, beide liefern z. B. gefärbte Hydroverbindungen.

III.

Aus I. und II. ergibt sich unmittelbar der weitere Schluss: Resorcin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit ein 1, 3 Deriva des Benzols.

¹⁾ Nach Engelhardt und Latschinoff liefern die gewöhnlichen 1, 4 Toluolsulfonsäure (α) und die 1, 2 Toluolsulfonsäure (β) entsprechende Kresole, welche nach Buff im Steinkohlentheer vorkommen. Thymol giebt nach denselben Chemikern γ Kresol, welches dann wohl 1, 3 ist.

Nach Graebe und Borgmann wird aus Steinkohlentheerkresol dem Trichlorchinon entsprechendes Trichlortoluochinon erzeugt. Es wäre interessant die reinen Kresole darauf zu untersuchen.

Nachdem Walker und Zincke gezeigt, dass Dinitrobrombenzol von 72° Schm. ebensowohl aus dem bei 38° schmelzenden, als auch aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol durch weiteres Nitriren entsteht (diese Ber. V, 117), haben Zincke und Sintenis dasselbe Dinitrobrombenzol in jenes Phenylendiamin von 64° Schm. übergeführt, welches aus Dinitrobenzol entsteht (diese Ber. V, 791). Dinitrobenzol liefert nun nach Körner regelrecht Resorcin.

Aus Dinitranilin von 175° Schm. (aus Dinitroacetanilid) haben Rudnew und ebenso Salkowski gleichfalls gewöhnliches Dinitrobenzol erhalten. Zincke und Sintenis sagen daher mit Recht (diese Ber. VI, 123), dass, wenn Dinitrobenzol 1,4 constituiert, Nitrobrombenzol von 125° Schm. nicht dieselbe Stellung haben könne.

Ich habe das letztere soeben als 1,4 Körper charakterisirt, ersteres und Resorcin können nur 1,3 Körper sein.

Zincke und Sintenis sagen ferner (diese Ber. V, 794) wörtlich: „Ganz unabhängig von allen Ortsbestimmungen ergaben unsere Versuche, dass die beiden Nitrogruppen im Dinitrobrombenzol den beiden Nitrogruppen im Dinitrobenzol entsprachen, mit anderen Worten, dass der successive Eintritt der Nitrogruppen in das Brombenzol in derselben Weise erfolgt, wie der Eintritt in das Benzol selbst.“ Ich habe

entwickelt, dass Dinitrobrombenzol $\text{Br NO}_2 \text{ NO}_2$ 1 2 4 gelagert ist; so ist bekanntlich auch die NO_2 -Stellung im Dinitrotoluol und, wie wir soeben sahen, auch im Dinitrobenzol. Ich stellte daher alle drei in meiner früheren Abhandlung in Parallele und sagte, dass, wenn Benzol zweimal nitriert wird, die beiden Nitrogruppen sich ebenso zu einander stellen, wie im Toluol und Brombenzol.

Faust nimmt, wie ich, das bei 41° schmelzende Chlorphenol und das bei 110° schmelzende Nitrophenol als 1,4 Körper an, aber ebenso auch Resorcin (diese Ber. VI, 1023). Beides kann nicht gleichzeitig zutreffen.

Das von Baehr-Predari und mir früher untersuchte Chlorphenol lieferte in der Kalischmelze Hydrochinon und Resorcin, während Faust aus seinem Präparat nur Resorcin erhalten haben will. Ich bestätige hier unsere früheren Versuche, sowie meine Bemerkungen S. 375 im vorigen Jahrgang dieser Berichte. Hydrochinonausbeuten aus Kalischmelzen sind in der Regel nicht reichlich und das beste Material zur Erzeugung von Hydrochinon ist wohl immer noch die Chinaäure. Resorcin ist beständiger, Ausbeuten aus Kalischmelzen stehen aber auch hier gewöhnlich weit hinter der Theorie zurück. Auf rassem Wege bewirkte Uebergänge sind im Allgemeinen vollständiger, also auch beweisender, als jene, die auf dem Schmelzwege erzielt werden.

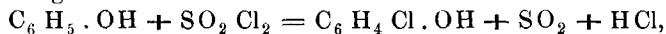
Nach Versuchen von Garrick, welche Brunner bestätigte, erzeugt Benzoldisulfonsäure mit Cyankalium Terephtalsäure, ebenso verhält sich nach Irelan gewöhnliche Brombenzolsulfonsäure, nach Meyer u. Ador auch Brombenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure; andererseits wissen wir, dass Benzoldisulfonsäure (Garrick), Chlorbenzolsulfonsäure (Oppenheim und Vogt) und Brombenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure (Meyer und Ador) mit Aetzkali Resorcin liefern. Ich halte die letzteren Bildungen für normal, die Cyankaliumreaction aber nicht für beweisend. Einmal sind die Ausbeuten klein, sodann entstehen viel Nebenprodukte, z. B. Benzonitril bei der Disulfonsäure.

Wenn ich weiter daran erinnere, dass Woelz (Ann. Chem. Pharm. 168, 88) aus der zweiten Garrick'schen Brombenzolsulfonsäure ebensowohl Resorcin und Terephtalsäure erhielt, wie Garrick aus der isomeren Couper'schen Säure, — dass nach Meyer und Ador bei Oxydation der Sulfanilsäure mit Chromsäure viel Chinon, dagegen aus der entsprechenden Brombenzolsulfonsäure mit Aetzkali Resorcin gebildet wird (diese Ber. IV, 5) — wenn ich endlich nochmals auf die eigenthümlichen Resultate hinweise, welche v. Richter bei der Einwirkung von Cyankalium auf nitrirte Benzole erzielte, so glaube ich genugsam bekräftigt zu haben, dass Schmelzversuche mit Aetzkali oder Cyankalium nicht immer so normal verlaufen, als Ueberführungen auf nassem Wege.

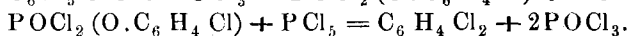
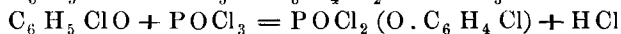
Es sei mir gestattet, noch Folgendes hier anzuschliessen. Ich habe in meiner früheren Abhandlung die Phenolparasulfonsäure als 1, 3 Körper, das daraus vermittelst Phosphorpentachlorid leicht zu erhaltende Chlorphenol (Schm. 41⁰) und Dichlorbenzol (Schm. 53⁰) als 1, 4 Körper aufgeführt und beharre dabei. Nach Kekulé und Barbaglia (diese Ber. V, 875 und VI, 943) werden bei dieser Einwirkung SO₂, SO₂ Cl₂, HCl, C₆ H₅ Cl O, C₆ H₄ Cl₂, POCl₃ und POCl₂ . OC₆ H₄ Cl erzeugt.

Ich denke mir nun, dass die Reaction nach der Gleichung

$$C_6 H_4 . OH . SO_3 H + PCl_5 = C_6 H_5 . OH + SO_2 Cl_2 + POCl_3$$
eingeleitet wird, dass dann unmittelbar, wie Dubois zeigte, folgende Umsetzung stattfindet:



die weiteren Reactionen aber ganz nach der Kekulé'schen Auffassung verlaufen, also:



Bezüglich einiger mir von Salkowski gemachten Einwände (diese Ber. VI, 608) bemerke ich noch, dass ich meine früheren Ansichten nicht aufgegeben habe und für wünschenswerth erachte, dass die Versuche mit Dinitranissäure und Salpetersäure in grösserem Massstabe wiederholt werden.

Giebt das bei 140° schmelzende Diamidobenzol oder das diesem entsprechende, bei 146° schmelzende Nitranilin oder das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol, welche nicht in die Resorcinreihe gehören, Paraoxybenzoesäure (wie ich glaube) — oder kann Dinitrobrombenzol (Schm. 72°) in Dinitrotoluol (Schm. 71°) verwandelt werden, so müssen meine Thesen noch mehr bekräftigt erscheinen.

Frankfurt a. M., 9. Januar 1874.

Nachschrift.

Im Begriff, diese Abhandlung der Post zu übergeben, empfangen ich ein Schreiben von Herrn C. Wurster in Zürich vom gestrigen Datum folgenden Inhalts:

„Wie mir Hr. Professor Weith mittheilte, sind Sie damit einverstanden, mir die Ueberführung des Dinitrotoluols resp. der Dinitrobenzoesäure in Phenylendiamin zu überlassen. Ich bin im Gange der Arbeit schon ziemlich vorgeschritten; nur ist die Darstellung der Dinitrobenzoesäure mit grosser Mühe und Gefahr verbunden, da, wenn man unter Druck arbeitet, die meisten Röhren zerspringen. Auch die Diamidobenzoesäure ist nicht sehr angenehmer Natur, da dieselbe in Wasser und verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich ist, sich also nicht leicht isoliren lässt.

Wie Ihnen Hr. Professor Weith vielleicht schon angedeutet hat, bin ich bei meinen Untersuchungen über Dibrombenzole zu ganz interessanten Resultaten gelangt, welche vollständig mit Ihren Ansichten übereinstimmen; ich will Sie hier mit der Aufzählung derselben nicht belästigen, jedenfalls aber ist Dinitrobenzol 1, 3, und bin ich überzeugt, dass ich aus Dinitrotoluol das gewöhnliche Nitranilin erhalten werde.“

Dieser Brief hat mir grosse Freude bereitet. Haltlose Einwände gegen meine Thesen werden mir wohl fernerhin nicht mehr vorkommen.

Frankfurt a. M., 10. Januar 1874.

19. A. Faust und J. Homeyer: Ueber Eucalyptol.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte Cloez¹⁾ eine Untersuchung über Eucalyptol, dem Hauptbestandtheile des ätherischen Oeles von *Eucalyptus globulus*. Cloez hat zu dessen Darstellung dieses Oel der

¹⁾ Compt. rend. 70, 687. Ann. Chem. u. Pharm. 154, 372. Diese Ber. III, 418.