

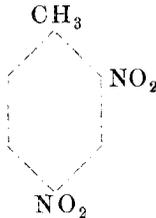
### 50. C. Wurster: Die Constitution des Dinitrobenzols.

(Eingegangen am 5. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verschiedene in meiner letzten Abhandlung angeführte Thatsachen sprechen für die Meta (1, 3)-Stellung des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols. Da dieses aber aus dem Dinitrobenzol erhalten wird, so war hierdurch die Parastellung des Dinitrobenzols sehr zweifelhaft geworden und eine Untersuchung über die relative Stellung der Nitrogruppen in demselben sehr wünschenswerth.

Unter den zur Entscheidung dieser Frage tauglichen Körpern erscheint das Dinitrotoluol besonders geeignet.

Die Constitution des Dinitrotoluols ist bei Zugrundelegung der jetzt angenommenen Hypothesen nicht zu bezweifeln. Dasselbe entsteht sowohl durch weiteres Nitriren des Paranitrotoluols, als auch des (der Salicylreihe angehörenden) Orthonitrotoluols, und kann durch Eliminirung einer Nitrogruppe wieder in Orthonitrotoluol umgewandelt werden. Das Binitrotoluol besitzt hiernach folgende Constitution



Ich habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer das Dinitrotoluol zum Ausgangspunkt meiner Untersuchung gewählt; da in demselben die Nitrogruppen die Stellung 1, 3 besitzen, so musste nach Oxydation des Methyls zu Carboxyl, Amidirung der Nitrogruppen und Abspaltung der Kohlensäure aus der zu erwartenden Diamidbenzoësäure ein Phenylendiamin ebenfalls mit der Metastellung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen entstehen. Besitzen nun im Dinitrobenzol die Nitro-Gruppen die Metastellung, so muss das aus Dinitrotoluol entstehende Phenylendiamin identisch mit dem aus Dinitrobenzol erhaltenen sein.

Der Verlauf der Arbeit bestätigte vollkommen diese Voraussetzungen. Ich erhielt aus Dinitrotoluol beinahe in theoretischer Menge das bei 64° schmelzende Phenylendiamin (das aus Dinitrobenzol erhaltene  $\alpha$ -Phenylendiamin von Hofmann, Paraphenylendiamin) mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

#### Phenylendiamin aus Dinitrotoluol.

Die durch Oxydation des Dinitrotoluols entstehende Dinitrobenzoësäure ist schon von Tiemann und Judson<sup>1)</sup> erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, S. 223.

worden, doch gelingt die Oxydation bei Anwendung von nicht ganz concentrirter Salpetersäure schwer. Es bedarf wochenlanges Erhitzen im offenen Gefäss, um eine kleine Menge Dinitrotoluol in Dinitrobenzoësäure umzuwandeln. Arbeitet man im zugeschmolzenen Rohre, so dürfen die Röhren höchstens mit einem Gfm. Dinitrotoluol beschickt werden. Dies verlangsamte die Arbeit sehr, da ich nicht weniger als 80 Röhren anzuwenden genöthigt war, von denen mehr als 40 explodirten.

Nach einigen Stunden Erhitzens auf  $160^{\circ}$  ist alles Dinitrotoluol oxydirt, und die Dinitrobenzoësäure krystallisirt beim Erkalten heraus, oder es bildet sich eine übersättigte Lösung, welche erst beim Austreten der Gase erstarrt und die Capillare verstopft. Durch das in grosser Menge gebildete Stickoxyd ist in den Röhren ein sehr grosser Druck vorhanden, sodass beim Oeffnen das austretende Gas die meiste Flüssigkeit herausschleudert. Häufiger noch verstopft sich, wie vorhin schon angedeutet, durch sich ausscheidende Dinitrobenzoësäure die Capillare, und glaubt man, da keine Gasausströmung mehr stattfindet, die Röhren geöffnet, während noch ein enormer Druck darin vorhanden ist, worauf dann dieselben, beim Versuche, sie abzusprengen, in der Hand explodiren. Um sich möglichst vor Verlust und Gefahr zu hüten, lässt man die gut umwickelte Röhre erst in der Flamme aufblasen, hält die Oeffnung in einen starkwandigen Kolben und bricht, sowie die Gasentwicklung nachlässt, die Kapillare weiter ab. Der mitgerissene Inhalt befindet sich nun im Kolben.

Zur Gewinnung der Säure wurde der Inhalt der Röhren auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die saure Mutterlauge gab beim Schütteln mit Aether an denselben noch beträchtliche Mengen von Dinitrobenzoësäure ab. Die Säure ist sogleich rein, und ich kann die Angaben von Tiemann und Judson über die Eigenschaften derselben vollkommen bestätigen.

Die Reduction gelingt sehr leicht. Beim Zusammenbringen der Dinitrobenzoësäure (Schmelzpunkt  $179$ ) mit Zinn und Salzsäure erhitzt sich die Masse ohne äussere Wärmezufuhr bis zum Kochen. Nach dem Erkalten krystallisirt ein Zinndoppelsalz in schönen Nadeln heraus. Dasselbe wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der eingedampften Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen, harten, röthlich gefärbten Krystallen ab. Aus der Mutterlauge kann noch etwas, doch sehr unreines Salz erhalten werden.

Das so erhaltene salzsaure Salz hielt ich anfangs für salzsaure Diamidobenzoësäure; doch überzeugte ich mich, dass bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure sich gleichzeitig  $\text{CO}_2$  abspaltet und ohne Weiteres salzsaures Phenylendiamin entsteht. — (In analoger Weise

erhielt bekanntlich Faust aus Nitroptalsäure durch Zinn und Salzsäure direkt Kohlensäure und Amidobenzoësäure).

Zur Isolirung des Phenylendiamins aus dem Salze fand ich es zweckmässig, dasselbe mit Barythydrat zu destilliren.

Bei den ersten schon vor einiger Zeit angestellten Versuchen erhielt ich bei Anwendung von nicht ganz reinem Salze und Destillation in Glassretorten ein stark gefärbtes Destillat. Durch Zusatz von kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Destillation wurde eine bei ca. 270° siedende flüssige Base erhalten, die sich beim Stehen über Schwefelsäure rasch bräunte und nach mehreren Wochen noch nicht erstarrt war. Dieses Verhalten sprach sehr für das Vorliegen von Paraphenylendiamin. Der Güte des Hrn. Prof. Zincke verdanke ich eine kleine Menge festen Paraphenylendiamins aus Dinitrobrombenzol. Beim Zusammenbringen eines Krystalls mit dem ziemlich dunkel gefärbten Oele erstarrte dasselbe sofort durch die ganze Masse, doch war es durch das lange Stehen schon stark verharzt.

Die weiteren Versuche wurden mit reinem aus rauchender Salzsäure umkrystallisirten Salze ausgeführt; ich zog das Arbeiten in Verbrennungsröhren dem in Retorten vor und erhielt hierbei eine viel glattere Reaction. Beim Zusammenreiben des salzsauren Salzes mit Aetzbaryt verflüssigt sich die Masse, das Wasser wird auf dem Wasserbade möglichst verjagt und das nach dem Erkalten sehr hart gewordene Gemisch in Verbrennungsröhren erhitzt. Zuerst schmilzt die Substanz, und es entweicht viel Wasser. Sie wird dann wieder fest, und beim stärkeren Erhitzen destillirt ein schwach gelb gefärbtes Oel über, das sofort im Kühler zu einer grossstrahligen Krystallmasse erstarrte; man muss desshalb die Röhre vor Verstopfung hüten und darf, da der Rückstand sich stark aufbläht, überhaupt das Verbrennungsrohr nur zur Hälfte füllen. Die wiederholt geschmolzene Base erstarrte nach dem Erkalten sofort wieder und spaltet sich hierbei in fächerförmig auseinander laufende Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 63° bis 64°. Das so erhaltene Phenylendiamin ist sogleich rein. Die Eigenschaften desselben stimmen mit den in den Lehrbüchern und von Zincke und Sintenis<sup>1)</sup> für das Paraphenylendiamin angegebenen überein. Die beinahe farblosen Krystalle waren nach zweitägigem Liegen an der Luft grün geworden. In derselben Zeit hatten sich andere, über Schwefelsäure liegende tief purpurroth gefärbt.

Das aus Dinitrobenzol zur Vergleichung dargestellte Phenylendiamin verhielt sich ganz analog. Dasselbe erstarrte anfangs nicht, dagegen sofort bei der Berührung mit einem Krystall der aus Dinitrotoluol gewonnenen Base.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, S. 792.

Das salzsaure Salz der Base, aus rauchender Salzsäure umkrystallisirt, stellte sich in kleinen, harten, schwach röthlich gefärbten Krystallen dar.

Das Platindoppelsalz, in kleinen gelben Nadeln krystallisirend, ergab:

Berechnet für	Gefunden.	
$C_6 H_4 \begin{matrix} NH_3 & Cl \\ NH_3 & Cl \end{matrix} PtCl_4$ .	I.	II.
Pt 37.91 pCt.	37.75	37.41 pCt.

Das salzsaure Salz ergab:

Berechnet für	Gefunden.	
$C_6 H_4 \begin{matrix} NH_3 & Cl \\ NH_3 & Cl \end{matrix}$ .	I.	II.
Cl 39.23	39.07	39.09.

In einem andern Versuche wurde, um jede bei hoher Temperatur verlaufende Reaction zu vermeiden, direkt das aus Dinitrobenzoesäure durch Reduction erhaltene Chlorhydrat mit Natron versetzt und mit Aether geschüttelt; das beim Verdunsten zurückbleibende Oel erstarrte augenblicklich beim Berühren mit einem Krystall von Phenylendiamin, beim Destilliren erstarrte es im Kühlrohr zu einer bei 63° C. schmelzenden Krystallmasse. Das direkt durch Reduction erhaltene Chlorhydrat ergab:

Berechnet.	Gefunden.
C 39.23	39.27.

Die Base ging vollständig zwischen 270° und 276° über.

Nach dem eben Gesagten ist an der Identität des erhaltenen Phenylendiamins mit dem bisher sogenannten Paraphenylendiamin, nicht zu zweifeln.

Durch dieses Resultat sind also die Ansichten, welche dem Dinitrobenzol die Metastellung zuschreiben, neu bestätigt. Ich habe, von einem die Nitrogruppen in der Stellung 1,3 besitzenden Körper ausgehend, ganz glatt, in beinahe theoretischer Menge, ohne jedes Nebenprodukt dasjenige Phenylendiamin erhalten, welches aus Dinitrobenzol entsteht, und müsste deshalb auch dem Dinitrobenzol die Stellung 1,3 zukommen.

Doch halte ich die Frage noch nicht für endgültig entschieden, so lange andere ebenso schwer wiegende Uebergänge vorliegen, welche für die Parastellung des Dinitrobenzols sprechen <sup>1)</sup>. Wir sind durchaus nicht berechtigt, solche Uebergänge zu vernachlässigen, besonders wenn nicht experimentelles Material uns zum Gegentheile zwingt, sondern es lediglich auf allgemeine äussere Aehnlichkeiten von Körpern fundirte Speculationen sind, die dies veranlassen. Es werden

<sup>1)</sup> Vgl. V. Meyer und Wurster. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 171, S. 57.

durch diese vielen Uebergänge anfangs Complicationen hervorgerufen, doch zweifle ich nicht, dass sie sich bei gehöriger Bearbeitung des Gegenstandes in einfacher Weise lösen werden.

Es wird sich bald herausstellen, welche Reactionen bei Stellungsbestimmungen unbedingt angewendet werden können, und welche nicht. Hauptsächlich sind es die Uebergänge, die mit Hilfe von Sulfosäuren ausgeführt sind, welche nicht mit den anderen übereinstimmen. Es wäre deshalb an der Zeit zu untersuchen, ob nicht bei diesen Sulfverbindungen ein ähnlicher Vorgang stattfindet, wie ihn Merz und Weith bei der  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure beobachtet haben, dass nämlich dieselbe beim Erhitzen in  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure übergeht und nebenbei sowohl freies Naphthalin als auch freie Schwefelsäure auftritt. Jedenfalls verlaufen Reactionen, bei welchen ein substituirtes Atom oder Atomcomplex durch ein anderes ersetzt wird, zuweilen in Wirklichkeit nicht so einfach, als unsere Formel auf dem Papiere es ausdrückt, und es dürften im Allgemeinen Reactionen, bei welchen Eliminirung einer Gruppe statt hat, zuverlässiger sein.

In vollständiger Uebereinstimmung mit meinen Versuchen stehen namentlich die Arbeiten von Salkowski und G. Schulz<sup>1)</sup>. Drei mit grosser Wahrscheinlichkeit der Parareihe angehörige Benzolderivate (nicht flüchtiges Nitrophenol, bei 140° schmelzendes Phenylendiamin<sup>2)</sup> und Benzidin) lassen sich in Chinon überführen.

Schliesslich fühle ich mich zu der Bemerkung veranlasst, dass die sachlich ganz namotivirte Veröffentlichung<sup>3)</sup> einer von mir gelegentlich Hrn. Dr. Th. Petersen gemachten privaten brieflichen Mittheilung über diesen Gegenstand ganz ohne mein Wissen und Willen erfolgt ist, und dass ich diese Veröffentlichung bedaure.

V. Meyer's Laboratorium.

Zürich, den 3. Februar 1874.

### 51. C. Rammelsberg: Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen natürlicher Schwefel-, Arsen- und Schwefelarsenverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar 1874.)

Die Heteromorphie der Schwefelmetalle ist eine bekannte Sache. Wir kennen Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelzink in zweierlei

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, S. 42 und 52.

<sup>2)</sup> Dieser Körper erscheint jetzt wahrscheinlich als Paraverbindung, da das bei 99° schmelzende der Ortho-, das bei 64° schmelzende nach Obigem der Meta-reihe anzugehören scheint.

<sup>3)</sup> Diese Ber. VII, 63.