

60. Rudolph Fittig: Das dem Dinitrobenzol entsprechende dritte Nitrophenol.

(Eingegangen am 9. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich ist es Griess bei seinen bewunderungswürdigen Untersuchungen über die Diazoverbindungen nicht gelungen, aus den beiden isomeren Diazonitrobenzolen durch Zersetzung mit Wasser die entsprechenden Modificationen des Nitrophenols zu erhalten. Beide Verbindungen lieferten beim Kochen mit Wasser nur braune, leicht schmelzbare, nicht krystallisirbare Körper. Dem Anschein nach hat Griess diese Zersetzung jedoch nur sehr flüchtig studirt und seine Aufmerksamkeit nur auf die abgeschiedene harzige Substanz gewandt, aber die wässrige Lösung, in welcher das gebildete Nitrophenol enthalten sein musste, gar nicht untersucht. Vor Kurzem (diese Ber. VI, S. 1258) hat nun v. Richter den Versuch von Griess mit der Diazoverbindung aus Paranitranilin wiederholt, aber gleichfalls kein Nitrophenol erhalten können.

Für die Entscheidung mehrerer theoretischer Fragen, namentlich derjenigen, ob die Zersetzungen der Diazoverbindungen so normal verlaufen, dass man aus ihnen Schlüsse auf die Stellung der Atome in den entstandenen Produkten zu ziehen berechtigt ist, schien mir die Umwandlung des Dinitrobenzols in das entsprechende Nitrophenol mittelst der Reaction von Griess von so grosser Wichtigkeit zu sein, dass ich mich durch die Angaben von Griess und v. Richter nicht abschrecken liess, den Versuch nochmals zu wiederholen. Zu meiner Ueberraschung ergaben gleich die ersten Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. August Bantlin ohne Beobachtung irgend welcher Vorsichtsmassregeln ausführte, ein günstiges Resultat. Reines Paranitranilin aus Dinitrobenzol wurde in die Salpetersäure-Diazoverbindung verwandelt und diese mit ziemlich viel Wasser erhitzt und kurze Zeit im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen harzartigen Körper filtrirt und die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren im Wasserbade eine dicke, rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen über Schwefelsäure gut ausgebildete, fast farblose, harte Krystalle in reichlicher Menge abschieden. Durch Auflösen in siedendem Wasser oder Alkohol liessen sie sich leicht reinigen. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel des Nitrophenols $C_6H_4(NO_2)OH$ passen.

Diese Verbindung ist verschieden von den beiden bis jetzt bekannten Modificationen des Nitrophenols. Sie bildet harte, compacte, nahezu farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt constant bei 95 bis 96° gefunden wurde. Der Schmelzpunkt änderte sich durch wiederholtes Lösen in Wasser und Alkohol, durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Zersetzen der gut krystallisirten Verbindung mit Salzsäure durchaus nicht. Der neue Körper ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt er sich nur spurenweise. Sehr charakteristisch für diese Verbindung ist ihre grosse Neigung flüssig zu bleiben. Bei ganz gelindem Erwärmen mit Wasser schmilzt sie, und aus ihrer heissen wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten regelmässig als Oel ab, welches tagelang unter der Lösung stehen kann, ohne zu erstarren, aber beim Eintragen einer kaum sichtbaren Spur der festen Verbindung sofort fest wird. Uebergiesst man die gut krystallisirte Verbindung mit kaltem Alkohol, so wird sie augenblicklich flüssig, und auch aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich regelmässig als Oel ab. Dasselbe ist der Fall, wenn man zu der Lösung ihres Kaliumsalzes Salzsäure setzt.

In kohlen sauren Alkalien löst sich das neue Nitrophenol mit tieferer Farbe auf. Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kaliumsalz krystallisirt in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln, die, so lange sie in der Flüssigkeit sind, tiefroth erscheinen, nach dem Trocknen aber orangefarben sind.

Vor einiger Zeit (diese Ber. VI, S. 399) hat Post das dritte Nitrophenol als einen zwischen -7° und $+2^{\circ}$ schmelzenden Körper beschrieben. Ich lasse es dahin gestellt, was dieser Körper war, dass er mit der obigen Verbindung Nichts gemein hat, erbellt aus dem Angeführten von selbst.

Hr. Bantlin ist mit dem genauen Studium der Abkömmlinge des neuen Nitrophenols beschäftigt. Er wird dasselbe auch in Di- und Trinitrophenol verwandeln und diese mit den bekannten Verbindungen vergleichen.

Durch die vorstehende Untersuchung ist eine bei der Discutirung derstellungsfrage vielfach unangenehm empfundene Lücke ausgefüllt. Ich glaube, dass die folgende Gruppierung der isomeren Substitutionsprodukte des Benzols, Anilins und Phenols durch so zahlreiche Uebergänge nachgewiesen ist, dass an ihrer Richtigkeit wohl kaum noch zu zweifeln ist. Allerdings liegen vereinzelte Reactionen vor, welche damit nicht harmoniren; aber ich glaube, dass durch die von mir beabsichtigte und von mehreren meiner Schüler schon begonnene Wiederholung aller Versuche, deren Resultate ein abweichendes Resultat ergeben haben, manche dieser Widersprüche verschwinden werden.

1.	2.	3.
	Nitrochlorbenzol $C^6 H^4 Cl NO^2$	
flüssig, Siedep. 240^0	Schmelztp. 46^0 ¹⁾	Schmelztp. 85^0 .
	Nitrobrombenzol $C^6 H^4 Br NO^2$	
Schmelztp. 37^0	Schmelztp. 56^0	Schmelztp. 125^0 .
	Nitrojodbenzol $C^6 H^4 J NO^2$	
unbekannt	Schmelztp. $35-36^0$	Schmelztp. $171^0.5$.
	Dinitrobenzol $C^6 H^4 (NO^2)^2$	
unbekannt	Schmelztp. 86^0	unbekannt.
	Chloranilin $C^6 H^4 Cl NH^2$	
flüssig	flüssig	Schmelztp. 64^0 .
	Bromanilin $C^6 H^4 Br NH^2$	
Schmelztp. 31^0	flüssig (?)	Schmelz. $63-64^0.5$.
	Jodanilin $C^6 H^4 J NH^2$	
unbekannt	Schmelztp. 25^0	Schmelztp. 60^0 .
	Nitranilin $C^6 H^4 (NO^2) NH^2$	
Schmelztp. 66^0	Schmelztp. 108^0	Schmelztp. 146^0 .
	Diamidobenzol $C^6 H^4 (NH^2)^2$	
Schmelztp. 99^0	Schmelztp. 63^0	Schmelztp. 140^0 .
	Chlorphenol $C^6 H^4 Cl. OH$	
flüssig, Siedep. 175 bis 177^0	Schmelztp. 41^0	nicht genau untersucht.
	Bromphenol $C^6 H^4 Br OH$	
flüssig	Schmelztp. $63-64^0$	nicht genau untersucht.
	Jodphenol $C^6 H^4 J. OH$	
flüssig, bei -23^0 nicht erstarrend	Schmelztp. 89^0	Schmelztp. $64-66^0$.
	Nitrophenol $C^6 H^4 (NO^2) OH$	
gelb, Schmelztp. 45^0	farblos, Schmelztp. 96^0	farblos, Schmelztp. 114^0 .
	Amidophenol $C^6 H^4 (NH^2) OH$	
Schuppen, Schmelztp. 170^0	unbekannt	Nadeln, Schmelztp. 170^0 .
	Phenolsulfosäure $C^6 H^4$	$\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow SO^2 OH \end{matrix}$
sogen. Phenolmetasul- fosäure	sogen. Phenolparasul- fosäure	unbekannt.
	Dioxybenzol $C^6 H^4 (OH)^2$	
Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon
Schmelztp. 102^0	Schmelztp. 104^0	Schmelztp. $172^0.5$.

¹⁾ Nicht 146^0 , wie in Folge eines Druckfehlers in Kekulé's Lehrbuch und auch in der Abhandlung von Meyer, Ann. 159, 23 steht.

Diese Gruppierung ergibt sich unabhängig von jeder Speculation über die Stellung, und sie wird auch dann noch bleiben, wenn sich ergeben sollte, dass die Ursache der Isomerie dieser drei Klassen von Verbindungen eine ganz andere ist, als wir heute annehmen.

Von den vielen Thatsachen, aus denen sich die obige Zusammenstellung ergibt, will ich hier nur kurz die wichtigeren anführen und als Ausgangspunkt die drei Nitrochlorbenzole wählen:

Nitrobrombenzol 1 u. 3, weil aus ihnen mit Alkalien dieselben Modificationen von Nitrophenol, wie aus Nitrochlorbenzol 1 u. 3 erhalten werden (Engelhardt und Latschinoff, Richter, Walker und Zincke). — 2 u. 3, weil sie aus Diazoverbindungen entstehen, welche bei ganz analogen Reactionen Nitrochlorbenzol 1 u. 3 liefern (Griess).

Nitrojodbenzol. Aus demselben zuletzt angeführten Grunde (Griess).

Dinitrobenzol. Weil aus dem daraus entstehenden Nitranilin vermittelt der Diazoverbindung Nitrochlorbenzol 2 entsteht (Griess). Chlor-Brom- und Jodanilin. Weil sie durch Reduction der entsprechenden Nitrochlor-, Nitrobrom- und Nitrojodbenzole entstehen.

Nitranilin. 1 u. 3, weil sie durch Zersetzung von Nitrobrombenzol 1 u. 3 mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden (Walker und Zincke) 2, weil es aus Dinitrobenzol durch Reduction entsteht.

Diamidobenzol. Weil sie durch Reduction der entsprechenden Nitraniline erhalten werden.

Chlorphenol. 1, weil es aus dem Amidophenol 1 vermittelt der Diazoverbindung entsteht (Schmitt, Faust und Müller). 2, weil es mit schmelzendem Kalihydrat dasselbe Dioxybenzol (Resorcin) wie das aus Jodanilin 2 dargestellte Jodphenol 2 giebt; damit im Widerspruch steht die allerdings nur gelegentlich gemachte Angabe, dass es aus der Diazoverbindung des Amidophenols 3 entstehe (Schmitt).

Bromphenol. Bis jetzt nicht direct zu beweisen, jedoch sehr wahrscheinlich, weil anzunehmen ist, dass bei der Einwirkung von Brom auf Phenol gleichartige Verbindungen, wie bei der Einwirkung von Chlor entstehen.

Jodphenol. 2 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Jodanilinen mittelst der Diazoverbindung dargestellt sind (Griess, Körner).

Nitrophenol. 1 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzolen mit Alkalien entstehen (Engelhardt u. Latschinoff, Richter, Walker u. Zincke), und weil ihre Methyläther mit Ammoniak Nitranilin 1 u. 3 geben (Salkowski). 2 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Nitranilinen entstehen (Wagner, Fittig).

Amidophenol. Weil beide Modificationen durch Reduction der entsprechenden Nitrophenole entstehen (Schmitt u. Cook).

Phenolsulfosäure. 1, weil sie beim Schmelzen mit Kalihydrat dasselbe Produkt, wie Chlorphenol 1 giebt. 2, weil sie mit Kalihydrat dasselbe Produkt, wie Jodphenol 2 giebt.

Dioxybenzol. 1, weil es aus Chlorphenol 1 und aus Jodphenol 1 mit schmelzendem Kalihydrat entsteht. 2 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Jodphenolen durch schmelzendes Kalihydrat erhalten werden.

Ein Blick auf die Eigenschaften der zusammengehörenden Verbindungen zeigt, dass die Körper der Reihe 1 fast ausnahmslos bei niedrigerer Temperatur schmelzen, als die isomeren Verbindungen der Reihen 2 u. 3. Die einzige sicher constatirte Ausnahme findet bei den Diamidobenzolen statt. Bei den Bromanilinen ist vielleicht die Ausnahme nur eine scheinbare, da die Verbindung 2 nicht sehr genau untersucht ist. Ebenso erkennt man aus der obigen Zusammenstellung, dass mit einziger Ausnahme der Jodphenole (deren Schmelzpunkte vor Kurzem von Lobanoff, diese Ber. VI, 1251, bestimmt sind) alle Verbindungen der Reihe 2 einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die der Reihe 3 besitzen. Will man nach Analogie der übrigen Disubstitutionsprodukte aus diesen Eigenschaften einen Rückschluss machen, so wird man die Verbindungen 1 als Ortho-, die der Reihe 2 als Meta- und die der Reihe 3 als Paraverbindungen ansprechen müssen. Für die Annahme, dass die Verbindungen der Reihe 1 zur Orthoreihe gehören, sprechen sehr viele Thatsachen, namentlich scheint mir die Beweisführung von Salkowski, dass das dieser Reihe angehörende Diamidobenzol eine Orthoverbindung sei, so stichhaltig, dass kaum noch Zweifel übrig bleiben. Was aber die Körper der Reihe 2 u. 3 anbetrifft, so kann ich mich nicht dazu entschliessen, den obigen aus den physikalischen Eigenschaften gezogenen Schluss zu acceptiren, so lange die Beweiskraft der Thatsache, dass die Brombenzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure mit Kalihydrat Resorcin und mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure geben, nicht durch überzeugendere Versuche, als bis jetzt, abgeschwächt worden ist. Wenn aber, wie Wurster vermuthet und auch Salkowski in seiner letzten Mittheilung für möglich hält, sich herausstellen sollte, dass das Dinitrobenzol eine Metaverbindung ist, so wird man, glaube ich, nicht umhin können, das Hydrochinon und folglich auch das Chinon, wie es Petersen will, zu den Parakörpern zu rechnen. In diesem Falle aber ist das feste, bei 63—64^o schmelzende Bromphenol jedenfalls aus der Reihe 2 in die Reihe 3 zu setzen, denn nach seiner Bildungsweise aus Metabromorthoxybenzoësäure (Hübner) kann es nur eine Ortho- oder Paraverbindung, aber keine Metaverbindung sein.

Tübingen, den 5. Februar 1874.