

aus diesen vielleicht die schon von mehreren Chemikern ¹⁾ vergeblich angestrebte Darstellung einer eigenthümlichen Reihe von Isocyaniden gelingt. Ich werde in der Folge darüber berichten ²⁾.

101. Jul. Post: Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole.

(Eingegangen am 14. März.)

Es sind in letzterer Zeit wiederholt Versuche gemacht worden, die Constitution der bestuntersuchten aromatischen Verbindungen, namentlich der Abkömmlinge des Phenols, zu bestimmen. Es geschah dies auf Grund der Metamorphosen derselben mit Zuhülfenahme von Voraussetzungen und Muthmassungen, welche, eben weil ihnen die experimentelle Grundlage fehlte, Bedenken über den ganzen Werth derartiger Betrachtungen aufkommen liessen. — Es scheint daher von Interesse, einmal ohne jede solche Annahme die Schlüsse zu ziehen und zusammenzufassen, welche sich unmittelbar und allein aus dem Experimente ergeben. Man wird aus dem Folgenden erkennen, dass uns derartige Ueberlegungen, welche, soweit sie folgerichtig, gegenüber jenen anderen von vornherein den Vorzug allgemeiner Anerkennung besitzen, der Lösung des Problems der Erkenntniss der Gruppierungsweise in den Benzolkörpern und des wechselseitigen Einflusses ihrer Substitutionsbestandtheile erheblich näher führen.

Es soll hier eine solche Betrachtung über die bekanntesten Phenol-derivate, soweit dieselben in der besprochenen Richtung Schlüsse gestatten, angestellt werden. Dieselbe gründet sich also auf die chemischen Verwandlungen der Phenole. Eine kurze Uebersicht der verschiedenen Entstehungsweisen derjenigen Verbindungen, welche dieser Untersuchung unterzogen worden sind, muss daher vorangehen. Sie wird sich natürlich auf die Bildung aus Gliedern der Phenolreihe beschränken. Der bequemeren Uebersicht wegen sind im Folgenden die Namen der betreffenden Substanzen nicht ausgeschrieben, sondern

¹⁾ cf. Zeitschrift für Chem. 1868, 658. Diese Berichte III, 826. Chem. Centr. 870, 138.

²⁾ Das eigenthümliche Verhalten der bisher untersuchten substituirten Amide lässt es nun auch wünschenswerth erscheinen, das schon mehrfach untersuchte Verhalten von PCl_5 gegen gewöhnliche Säureamide einer Revision zu unterwerfen. Schon Gerhardt hat gezeigt, dass diese Reaction nicht immer unter Wasserabspaltung direct auf Nitrile führt, sondern dass sich gechlorte Zwischenprodukte bilden können. Diese Arbeiten sind von Practikanten im hiesigen Laboratorium aufgenommen worden, und bis jetzt haben sich die Angaben Gerhardt's bestätigt.

Erwähnt mag noch werden, dass auch die Reaction zwischen Oxamid und PCl_5 keine einfache ist. Dieselbe findet unter Verflüssigung der Masse schon im Wasserbade statt, und es tritt dabei, gegen Erwarten, kein Cyan auf. —

einfach durch diejenigen Bestandtheile bezeichnet, welche in diesem Falle das Phenol substituiren. Z. B. ist das bei 125° schmelzende Dichlornitrophenol ausgedrückt: Cl.Cl.NO₂ (Schmp. 125°), das Chlorphenol vom Sdp. 180° : Cl (Sdp. 180°). Ferner sind die Autoren einer Reaction nur in den Fällen genannt, wo die Kenntniss derselben nicht als bekannt vorausgesetzt werden durfte.

I. Monosubstitutionsderivate des Phenols (oder Disubstitutionsderivate des Benzols).

- 1) NO₂ (Schmp. 45°) entsteht durch Nitrirung von Phenol.
- 2) NO₂ (Schmp. 110°) entsteht neben dem vorigen.
[NO₂ (Schmp. 96°) entsteht aus Paranitranilin.]
- 3) Cl (Sdp. 180°) entsteht a) durch Chlorirung von Phenol,
b) aus dem NO₂ (Schmp. 45°) durch Diazotirung und darauf folgende Zersetzung mit Salzsäure.
- 4) Cl (Sdp. 218°) entsteht a) durch Chlorirung von Phenol (neben Nr. 3).
b) aus dem NO₂ (Schmp. 110°), wie Nr. 3b.
- 5) Br (Schmp. $63-64^{\circ}$) entsteht durch Bromirung von Phenol (Hübner und Brenken).

Weitere Monobromphenole sind noch nicht mit einer für theoretische Schlüsse erforderlichen Sicherheit bekannt. Ueber Monojodphenole liegt eine genauere mit Schmelzpunktsbestimmung versehene Angabe erst in kurzer Notiz von Lobanoff (Ber. VI, S. 1251) vor. Derselbe erwähnt ein bei $64-66^{\circ}$, ein zweites bei 89° schmelzendes und ein drittes flüssiges Monojodphenol.

- 6) SO₂ OH (s. g. Metasulfophenol)
 - 7) SO₂ OH (s. g. Parasulfophenol)
- entstehen durch Behandlung von Phenol mit conc. Schwefelsäure.

II. Disubstitutionsprodukte des Phenols (oder Trisubstitutionsprodukte des Benzols).

- 8) NO₂.NO₂ (Schmp. 114°) entsteht aus beiden NO₂ durch weitere Nitrirung.
- 9) NO₂.NO₂ (Schmp. 64°) entsteht aus NO₂ (Schmp. 45°) neben Nr. 8.
- 10) Cl.Cl (Schmp. 43°) entsteht durch Chlorirung von Phenol.
- 11) Cl.Cl (Schmp. 65°) entsteht durch Fortnahme der Nitrogruppe aus NO₂.Cl.Cl (Schmp. 125°) mittelst Diazotirung.

Ein Br.Br hat zuerst Koerner durch Bromirung von Phenol erhalten. Ein Br.Br (Schmp. 132°) stellte Armstrong durch Nitrirung von Br.Br.SO₂ OK dar und hielt es für identisch mit dem von

Brunk durch Einwirkung von Br auf NO_2 (Schmp. 110°), wiewohl das letztere bei 141° schmelzen soll. — Ueber Dijodphenole liegen Angaben von Schützenberger und Sengewald (Jahresber. 1862, 414), welche durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol ein bei 110° schmelzendes J.J erhielten, vor und von Hlasiwetz und Weselsky (Jahresber. 1869, 430), welche mittelst Jod und Quecksilberoxyd ein bei 150° schmelzendes J.J aus Phenol darstellten.

11a) $\text{SO}_2 \text{OH} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ haben Engelhardt und Latschinoff (Jahresber. 1869, 441) zuerst durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Parasulfophenolkalium erhalten; sie entsteht auch bei der Sulfurirung von Phenol.

- 12) $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 110°) wird erhalten
- a) durch Nitriren von Cl (Sdp. 180°),
 - b) durch Chloriren von NO_2 (Schmp. 110°),
 - c) durch Fortnahme einer Nitrogruppe aus $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 110°).
- 13) $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 86°) entsteht:
- a) durch Nitriren von Cl (Sdp. 218°),
 - b) durch Chloriren von NO_2 (Schmp. 45°).
- 14) $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 70°) wird erhalten beim Nitriren von Cl (Sdp. 180°) neben seinem Isomeren (Schmp. 110°) (Nr. 12).
- 15) $\text{Br} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 102°) durch Bromirung von NO_2 (Schmp. 110°) (entspricht der Chlorverbindung Nr. 12).
- 16) $\text{Br} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 88°)
- a) durch Bromirung von NO_2 (Schmp. 45°),
 - [b) durch Nitrirung von Bromphenol aus Bromsalicylsäure]
- (entspricht der Chlorverbindung Nr. 13).
- 17) $\text{J} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 93°)
- a) durch Jodirung von NO_2 (Schmp. 110°),
 - b) aus Diazonitrophenol (Gemisch der beiden isomeren Nr. 8 und 9) mittelst Jodwasserstoffsäure.

Ein von Koerner aus dem NO_2 (Schmp. 45°) dargestelltes $\text{J} \cdot \text{NO}_2$ ist nicht näher untersucht.

Phenole, welche zwei oder mehrere verschiedene Hologene nebeneinander enthielten, sind nicht mit Genauigkeit bekannt.

- 18) $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (Kekulé-Kolbe)
- a) durch Sulfurirung von NO_2 (Schmp. 45°),
 - b) durch Nitrirung von Parasulfophenol.
- 19) $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (Koerner-Post) durch Sulfurirung von NO_2 (Schmp. 110°).
- 20) $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ Petersen und Baehr-Pedrari haben genauer nur eine $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ beschrieben, welche aus dem Cl (Siedepunkt 218°) (Nr. 4) durch Sulfurirung entstanden war.

Br. SO₂ OH ist von Senhofer, wie Armstrong nur in ganz kleinen Mengen neben der zweifachgebromten Säure erhalten worden. Jodsulfosäuren des Phenols sind nicht bekannt.

III. Trisubstitutionsprodukte des Benzols
(oder Tetrasubstitutionsprodukte des Phenols).

- 21) NO₂ . NO₂ . NO₂ (Pikrinsäure)
- a) durch Nitrierung von $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \text{ (Schmp. } 64^0) \\ \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \text{ (Schmp. } 114^0) \end{array} \right\}$
 - b) durch Nitrierung von $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{ OH (Kekulé-Kolbe)} \\ \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{ OH (Koerner-Post)} \end{array} \right\}$
 - c) durch Nitrierung von J. J. J (Lautemann, Jahresb. 1861, 399, 96),
 - d) durch Nitrierung von Br. SO₂ OH . SO₂ OH (Armstrong),
 - e) durch Nitrierung von Br. NO₂ . NO₂ (Schmp. 117⁰) (Armstrong).
- 22) Cl. Cl. Cl (Schmp. 67—68⁰) (Faust, Jahresb. 67, 613) durch Chlorirung von Phenol.
- 23) Br. Br. Br (Schmp. 93⁰ oder 95⁰)
- a) durch Einwirkung von Brom auf Phenol in der Wärme (Koerner) oder auf Phenoläther (Silva, Jahresb. 1870),
 - b) durch Einwirkung von Brom auf Phenolmetasulfokalium.
- 23a) J. J. J ist von Lautemann gelegentlich der Darstellung von Salicylsäure (Jahresb. 1861, 394 und 396), ferner von Schützenberger (Jahresb. 1865, 524), beide Mal ohne genauere Beschreibung, endlich von Koerner (Jahresb. 1866, 577) aus Jod und Phenol mit dem Schmp. 156⁰ erhalten worden.
- 23b) SO₂ OH . SO₂ OH . SO₂ OH ist von Senhofer (Annal. der Ch. 170, 110) durch Erhitzung von wasserfreier Phosphorsäure, rauchender Schwefelsäure und Phenol in zugeschmolzenen Röhren, gleichzeitig von Annaheim (Diese Ber. VI, 1308) durch Reaction zwischen Oxysulfobenzid und rauchender Schwefelsäure bei 180—190⁰ dargestellt.
- 24) NO₂ . Cl. Cl (Schmp. 125⁰) wird gewonnen
- a) durch Chlorirung von NO₂ (Schmp. 110⁰)
[dabei bildet sich anfangs Cl. NO₂ (Schmp. 110⁰)],
 - b) durch vorsichtiges Nitriren von Cl. Cl. SO₂ OH (s. g. para).
- 25) NO₂ . Cl. Cl (Schmp. 121⁰)
- a) durch Nitrierung von Cl. Cl (Schmp. 43⁰),
 - b) durch Chlorirung von Cl. NO₂ (Schmp. 86⁰),
 - c) durch Chlorirung von NO₂ . SO₂ OH (Kekulé-Kolbe).

- 26) $\text{NO}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br}$ (Schmp. 132⁰)
- a) durch Bromirung aus NO_2 (Schmp. 110⁰),
 - b) durch Nitrierung von $\text{Br} \cdot \text{SO}_2 \text{OH} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$,
 - c) durch Nitrierung von $\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ } **Armstrong**,
 - d) durch Bromirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (**Koerner-Post**)
- (entspricht der Chlorverbindung Nr. 24.)
- 27) $\text{NO}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br}$ (Schmp. 117.5⁰)
- a) durch Bromirung von NO_2 (Schmp. 45⁰),
 - b) durch Nitrierung von $\text{Br} \cdot \text{Br}$ (Schmp. 40⁰) (**Armstrong**),
 - c) durch Nitrierung von $\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (para) neben seinem Isomeren Nr. 26.
- (entspricht der Chlorverbindung Nr. 25.)
- 28) $\text{NO}_2 \cdot \text{J} \cdot \text{J}$ (Schmp. 156.5⁰)
- a) durch Jodirung von NO_2 (Schmp. 110⁰),
 - b) durch Jodirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (**Koerner-Post**).
- 29) $\text{NO}_2 \cdot \text{J} \cdot \text{J}$ (Schmp. 98⁰)
 durch Jodirung von NO_2 (Schmp. 45⁰).
- 30) $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 110⁰)
- a) durch Nitrierung von $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ { (Schmp. 70⁰),
 (Schmp. 110⁰) },
 - b) durch Nitrierung von $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (para),
 - c) durch Nitrierung von $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 125⁰),
 - d) durch Chlorirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 114⁰),
 - e) durch Substitution einer Nitrogruppe in der Pikrinsäure, entweder durch Diazotirung oder durch Chlorjod.
- 31) $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 81⁰)
- a) durch Nitrierung von $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 86⁰),
 - b) durch Nitrierung von $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$,
 - c) durch Chlorirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 64⁰) (**Armstrong**) (noch nicht mit Sicherheit angegeben),
 - d) Substitution einer Nitrogruppe der Pikrinsäure mittelst Chlorjod,
 - e) durch Substitution eines Chloratoms in $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ durch Kochen mit Soda.
- 32) $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br}$ (Schmp. 115⁰)
- a) durch Nitrierung von Br (63—64⁰ Schmp.) (**Hübner und Brenken**),
 - b) durch Nitrierung von $\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_2 \text{OK}$ (**Armstrong**),
 - c) durch Nitrierung von $\text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$, welche durch Reaction zwischen Brom und $\text{SO}_2 \text{OH} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ dargestellt war,
 - d) durch Bromirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 64⁰) (**Armstrong**), (entspricht der Chlorverbindung Nr. 31.)

- 33) $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br}$ (Schmp. 80.5°) durch Nitrierung von Br (Schmp. 78°) (Koerner)
 (entspräche der Chlorverbindung Nr. 30).
- 34) $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{J}$ (Schmp. 113°) durch Jodirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 64°) (Armstrong).
- 35) $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{J}$ (Schmp. 106°)
 a) durch Jodirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 114°) (Armstrong),
 b) aus Diazonitrophenol und Jodwasserstoffsäure.

Dinitrosulfophenole sind noch nicht bekannt, ebensowenig Combinationen von NO_2 und zwei verschiedenen Halogenen. Drei Nitrobromsulfophenole sind von Armstrong durch Nitrierung von Br.Br. SO_2OH (aus je einer para- und meta-), durch Nitrierung von Br. $\text{SO}_2\text{OH} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ und durch Bromirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ (Kekulé-Kolbe) dargestellt, aber erst flüchtig beschrieben. — Eine von der letzterwähnten verschiedene ist neuerdings von Post und Brackebusch durch Bromirung von $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ (Koerner-Post) dargestellt. — Durch analoges Verfahren sind von Armstrong aus $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ (Kekulé-Kolbe), von Post und Brackebusch aus $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ (Koerner-Post) 2 isomere J. $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ erhalten worden. — Combinationen von je zwei oder drei Halogenen sind nicht genauer studirt.

36) Cl.Cl. SO_2OH wurde von Kolbe und Gauhe dargestellt, durch Chloriren von SO_2OH (para).

37) Br.Br. SO_2OH (meta) durch Bromirung von SO_2OH (meta) (Senhofer und Armstrong).

38) Br.Br. SO_2OH (para) durch gleiche Behandlung der SO_2OH (para).

39) Br. $\text{SO}_2\text{OH} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ durch Bromirung von $(\text{SO}_2\text{OK})_2$ (Armstrong) erhalten.

Auch die weiter substituirtten Phenole, z. B. Br_4 (Schmp. 120°), Br_5 (Schmp. 225°), beide von Koerner dargestellt, sind noch nicht geeignet zur Vornahme von Constitutionsbestimmungen.

Das Experiment lässt keinen Zweifel darüber, dass im Phenol, wie überhaupt in allen einmal substituirtten Benzolderivaten, von den noch zu vertretenden fünf Wasserstoffatomen zweimal zwei gleichartig sind, sodass bei Vertretung des einen oder anderen Wasserstoffatoms eines solchen Paares derselbe Körper gebildet wird, während das fünfte Wasserstoffatom eigenartig in seiner Weise ist. Die Forschung geht nun zunächst dahin, zu untersuchen, welche dieser Plätze in den

oben zusammengestellten Verbindungen von deren Substitutionsbestandtheilen eingenommen werden. Die im Eingange erwähnten Abhandlungen bestimmten mit Wahrscheinlichkeitsgründen den sog. chemischen Ort für zwei oder drei Verbindungen, von denen sie ausgingen, und setzten dann alle anderen mit Hilfe der Metamorphosen, welche diese mit jenen verbanden, zu den „angenommenen“ in Beziehung. Wir wollen hier die letztere Operation zunächst vornehmen, nämlich alle eben besprochenen Phenolderivate, soweit es nach den vorliegenden Experimenten möglich, in Classen gleichartiger Constitution einordnen. Es wird sich dann ergeben, dass eine solche Uebersicht Gesetzmässigkeiten zur Anschauung bringt, welche für eine wirkliche Ortsbestimmung von Bedeutung sind.

Die drei im Phenol noch zu vertretenden, untereinander ungleichartigen Punkte sollen mit a, b, c , die zweien von diesen entsprechenden beiden durch Beisetzung eines Index, z. B. a', b' , bezeichnet werden. Welchem der drei Punkte a, b, c kein zweiter entspreche, welcher also der sog. Parapunkt sei, ist vor der Hand noch unbekannt. Diese und nicht die gewöhnliche Schreibweise: Ortho-, Meta-, Para- ist gewählt worden, um sich jeder Ansicht über die wirkliche Ortsbestimmung zu enthalten.

Es fragt sich nun zunächst, ob die im vorhergehenden Theile angeführten Reactionen alle mit gleichem Werthe für den beabsichtigten Zweck benutzt werden dürfen, ob eine Gruppe, z. B. NO_2 , welche eine andere, z. B. SO_2OH , verdrängt, jedenfalls an dieselbe Stelle trete, an der sich die verdrängte befand. Für den einfachsten Fall der Wasserstoffsubstitution, sowie bei der Ersetzung des Stickstoffs in den Diazoverbindungen ist man darüber bislang ohne Zweifel gewesen.¹⁾ Auch für einige andere der hier erwähnten Reactionen ist der Beweis geliefert, z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Kekulé-Kolbe'sche Nitrophenolsulfosäure, wobei Pikrinsäure entsteht. Es wird nämlich aus dem Folgenden hervorgehen, dass in der Pikrinsäure dasselbe Wasserstoffatom von einer Nitrogruppe vertreten ist, an dessen Stelle sich in jener Nitrophenolsulfosäure die Sulfogruppe befindet. — Allerdings liegen auch Umsetzungen vor, welche, wenn ihre exacte Ausführung verbürgt wäre, das Gesetz der unmittelbaren Vertretung schwankend machen würden. So hat sich z. B. das Produkt der Nitrirung von $\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ (para) als ein Gemisch von zwei isomeren $\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{NO}_2$, welche im Vorigen unter No. 26 und No. 27 angeführt sind, erwiesen. Aehnliches findet für das bei 115° schmelzende $\text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ statt. In beiden Fällen kann aber

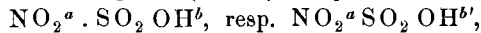
¹⁾ Nur Victor Meyer hält denselben in seiner neuesten Veröffentlichung (Ann. d. Chem. 171, 57) für fraglich, aber ohne eine entgegenstehende Erscheinung zu erwähnen.

die Gegenwart von sog. Metasulfophenol, welches schwer von seinen Isomeren zu trennen ist, zur Bildung der unerwarteten Produkte Veranlassung gegeben haben. — Diejenigen Bestimmungen, welche auf derartigen für die Feststellung des chemischen Ortes nicht ganz sicheren Reactionen beruhen, sind in der beigefügten Tabelle, welche die im Folgenden gezogenen Schlüsse zusammenstellt, durch ein (*) bezeichnet worden. — Von besonderem Interesse für unseren Zweck sind bis jetzt nur die Chlor-, Nitro- und Sulfoderivate; die Brom- und Jodabkömmlinge sind noch nicht genügend durchforscht. Da aber sowohl in der Phenolreihe, wie in den Benzolkörpern überhaupt, bislang die Annahme erlaubt scheint, dass die drei Halogene ganz gleichartig wirken, so sind die Brom- und Jodderivate in der folgenden Uebersicht mit eingeordnet und zwar zu den gechlorten Verbindungen, welche auf entsprechendem Wege erhalten worden sind. Die lediglich nach ihrem dem Chlor analogen Verhalten gestellten Brom- und Jodatome in diesen Verbindungen sind durch (***) gekennzeichnet.

Wir gehen von den beiden Nitrophenolen aus und bezeichnen den Punkt, an welchem sich die Nitrogruppe in dem bei 45° schmelzenden NO_2 befindet, mit a . Dies soll in der Bezeichnung jenes Körpers durch den oben neben die Nitrogruppe gesetzten Index „ a “ geschehen, sodass das bei 45° schmelzende Nitrophenol (in der Uebersicht No. 1) „ NO_2^a “ ist. — Dann nennen wir das bei 110° schmelzende „ NO_2^b “. Das kürzlich von Fittig aufgefundene, welches für diese Betrachtung weiter kein Interesse bietet, da noch keine Verwandlungen desselben vorliegen, würde „ NO_2 “ sein. — Darnach entspricht der Bezeichnung „ a “ das Cl (Sdp. 180°) (No. 3), der „ b “ das Cl (Sdp. 218°) (No. 3). Den Beweis dafür haben bekanntlich Schmitt und nach ihm noch Andere geführt, indem die beiden NO_2 in die der Angabe entsprechenden Cl durch Destillation der Platindoppelsalze übergeführt wurden. Eine Einordnung der Monobrom- und Monojodphenole soll hier, um nur wohl begründete Angaben als Grundlage zu wählen, noch nicht geschehen. — Dass das sogenannte Metasulfophenol (No. 6) der a -, das Para- (No. 7) der b -Reihe angehöre, hat Faust dadurch bewiesen, dass er die beiden Sulfophenole chlorirt, dann die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe substituirt hat und dabei dieselben Körper erhielt, wie wenn er die der obigen Angabe entsprechenden Nitrophenole chlorirte.

Von den Disubstitutionsprodukten des Phenols (oder den Trisubstitutionsprodukten des Benzols) befindet sich in dem $\text{NO}_2 : \text{NO}_2$ (Schmp. 114°) (No. 8) die eine Nitrogruppe in der Stellung a , die andere in b . Denn nur dieser Auffassung entspricht das Experiment, nach welchem bei der Nitrirung sowohl des einen, wie des anderen Nitrophenols dieser Körper entsteht. Unentschieden bleibt dabei nur, ob das $\text{NO}_2 : \text{NO}_2$ (Schmp. 114°) $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$ oder $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^{b'}$ sei,

d. h., ob die beiden Nitrogruppen — wenn der Kürze wegen diese Bezeichnungsweise gestattet ist — nebeneinander stehen, oder ob die eine von ihnen den anderen entsprechenden Punkt (der durch den Index 1 bezeichnet ist) einnehme, eine Frage, die nur in dem Falle Bedeutung hat, dass weder der Punkt *a*, noch der Punkt *b* jener dritte, von den beiden anderen verschiedene ist. Dem anderen $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 64°) (No. 9) kommt höchst wahrscheinlich die Stellung $\text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^a$ zu. Es wird dies, wie auch die gleiche Constitution des $\text{Cl} \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 65°) gleich im anderen Zusammenhange bewiesen werden. — $\text{Cl} \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 43°) (No. 10) hat ein Cl bei *b*, weil es nitriert $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 121°) giebt. — In der Phenoldisulfosäure (No. 11^a) befindet sich eine Sulfogruppe bei *b*, da sie aus der Phenolparasulfosäure durch Sulfurirung gewonnen wurde. Die andere ist bei *a*, denn bromirt führt diese Säure zu $\text{Br} \cdot \text{SO}_2 \text{OH} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (No. 39), welche gleichartig constituirt ist mit Pikrinsäure, weil sie durch Nitrirung in diese verwandelt wird. — $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 110°) (No. 12) ist $\text{Cl}^a \cdot \text{NO}_2^b$ oder möglicherweise $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b$, denn es entsteht durch Chlorirung von NO_2^b oder Nitrirung von Cl^a . — Die umgekehrte Anordnung kommt dem $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 86°) No. 13 zu, nämlich $\text{NO}_2^a \cdot \text{Cl}^b$ oder $\text{NO}_2^a \cdot \text{Cl}^b$, denn es wird dargestellt durch Nitrirung von Cl^b (No. 4) oder Chlorirung von NO_2^a (No. 1). Das Cl in dem $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 70°) (No. 14) ist Cl^a , weil diese Verbindung aus Cl^a entstanden. Wir werden gleich sehen, dass der Nitrogruppe dieselbe Stellung entspricht, dem $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 70°) demnach die Bezeichnung $\text{Cl}^a \cdot \text{NO}_2^a$ zukommt. — Die Kekulé-Kolbe'sche $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ (No. 18) entspricht der Formel



denn sie lässt sich bilden durch Sulfurirung von NO_2^a oder Nitrirung von $\text{SO}_2 \text{OH}^b$. Sie giebt nitriert Pikrinsäure, welche, wie wir gleich sehen werden, $\text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^b$ ist. Die von Körner und mir dargestellte Säure No. 19 enthält die Nitrogruppe an der Stelle *b*, da sie aus NO_2^b entstanden. Dass sie die Sulfogruppe an dem Punkte *a*, resp. *a'* führe, beweist ihre Ueberführung in Pikrinsäure¹⁾. — Analog constituirt ist wahrscheinlich Petersen's Chlorphenolsulfosäure



Trisubstitutionsprodukte des Phenols (Tetrasubstitutionsprodukte des Benzols). Das $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 110°) (No. 30)

¹⁾ Behandelt man Nitrosulfophenol aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol mit gewöhnlicher Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade oder mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, so lässt sich der grösste Theil desselben unangegriffen wieder abscheiden. Ich bin damit beschäftigt, zu untersuchen, ob vielleicht nebenbei ein Dinitrosulfophenol entstanden sei. — Sobald aber die Mischung von Nitrosulfophenol und rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade schwach erwärmt wird, scheiden sich nach dem Erkalten, noch mehr nach dem Verdünnen mit Wasser, grosse Mengen von Pikrinsäure (Schmp. $122^\circ.5$) aus.

wird erhalten durch Nitrirung von $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 110°) (No. 12). Es ist daher zunächst $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b$ (b') $\text{NO}_2^?$, ferner durch Chloriren von $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 114°) (No. 8), welches $\text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^b$ ist. Die zweite Nitrogruppe muss demnach den Index a führen, und die Verbindung stellt sich dar als $\text{Cl}^a \text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$. Dieses Ergebniss, dass der Punkt a zweimal vorhanden sein muss, mithin der der sogenannten Ortho- oder Metastellung, keinesfalls der der Parastellung entsprechende ist, bildet das Fundament der (s. u.) zu ziehenden Schlüsse. Da durch Ersetzung einer Nitrogruppe in der Pikrinsäure durch Chlor (Faust) das $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 110°) (No. 30) erhalten wurde, so hat die Pikrinsäure dieselbe Constitution, wie dieses, d. h. zwei Nitrogruppen befinden sich an gleicher Stelle, an a , die dritte hat den Punkt b besetzt. Hier bestimmt „ b^a “, da in diesem Falle gleichgültig, ob eine Nitrogruppe in b oder b' steht. — Im Anfange wurde behauptet, dass $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 64°) (No. 9) $a a'$ sei, d. h. $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^{a'}$. Von der einen Nitrogruppe war diese Relation der Entstehung wegen (aus NO_2^a) unzweifelhaft. Es scheint auf den ersten Blick bewiesen, dass auch die andere sich in a befinden müsse, weil ja beide Dinitrophenole nitriert zu $\text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^{a'} \cdot \text{NO}_2^b$ (Pikrinsäure) führen. Da von dem einen $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 114°) feststeht, dass es $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$ ist, so müsste das bei 64° schmelzende $\text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^{a'}$ sein. Indessen bleibt bei genauer Ueberlegung für dieses noch die Möglichkeit $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^{b'}$. Dieses kann von $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$ verschieden sein und, indem die Nitrogruppe bei der Nitrirung desselben an den Punkt a' tritt, zu Pikrinsäure ($\text{NO}_2^a \text{NO}_2^{a'} \text{NO}_2^b$) führen. — Armstrong meint nun, neuerdings durch Chloriren von $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 64°) (No. 9) das $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 81°) (No. 31), dem, wie wir gleich sehen werden, die Constitution $\text{NO}_2^a \cdot \text{NO}_2^{a'} \cdot \text{Cl}^b$ entspricht, erhalten zu haben. Dadurch wäre auch die des $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$ (Schmp. 64°) bestimmt. Sie schwebt so lange, bis jenes Experiment seine Bestätigung gefunden oder ein anderes von mir unternommenes beendet worden, welches das betreffende $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ zunächst in $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ und dann in $\text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ überzuführen sucht. Es muss in diesem Falle, wenn $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^{a'}$ richtig, $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 70°) (No. 14) resultiren. — Da auch das $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 125°) (No. 24) durch Ersetzung eines Atoms Chlor durch die Nitrogruppe das bei 110° schmelzende $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ (No. 30) giebt, mithin derselben Classe angehört, wie dieses, da dasselbe ferner seiner Entstehung aus NO_2^b (No. 2) wegen die Nitrogruppe an der Stelle b hat, so müssen sich die beiden Chloratome an a , a' befinden, denn das $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ (No. 30) fordert ja: $a a b$. Seine Constitution ist demnach $\text{Cl}^a \text{Cl}^{a'} \text{NO}_2^b$. — Aus ihm entsteht nun durch Fortnahme der Nitrogruppe $\text{Cl} \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 65°) (No. 11). Dasselbe ist demnach $\text{Cl}^a \text{Cl}^{a'}$. — Diese Stel-

lung kommt endlich auch dem $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 70°) (No. 14) zu. Aus seiner Entstehung, der Nitrierung von Cl^a , folgt, dass es sein Chloratom am Orte a habe. Wird es weiter nitriert, so resultirt $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 110° (No. 30), d. h. $\text{Cl}^a \cdot \text{NO}_2^{a'} \cdot \text{NO}_2^{b(b')}$). Auch $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b$ (Schmp. 110°) (No. 12) giebt weiter nitriert $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b \text{NO}_2^a$. — $\text{Cl}^a \text{NO}_2^{a'} \text{NO}_2^b$ kann aber durch einfache Nitrierung von Chlornitrophenolen nur entstehen, wenn dieselben entweder $\text{Cl}^a \text{NO}_2^a$ oder $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b$ sind. Da nun das bei 110° schmelzende $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (No. 12) $\text{Cl}^a \text{NO}_2^b$ ist, so muss das bei 70° schmelzende (No. 14) $\text{Cl}^a \text{NO}_2^a$ sein. — Das $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 81°) (No. 31) ist $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^a \text{Cl}^b$, denn erstens erhält man es durch Nitrierung von $\text{NO}_2^a \text{Cl}^b$ (Schmp. 86°) (No. 13), und dann hat es dieselbe Constitution, wie die Pikrinsäure $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^{a'} \text{NO}_2^b$, denn es lässt sich aus dieser durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Cl (mittels Chlorjod) bilden (Petersen). — $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 125°) (No. 24) ist, wie oben bewiesen, $\text{Cl}^a \text{Cl}^a \text{NO}_2^b$. — Nicht mit gleicher Sicherheit ist die Relation eines der beiden Chloratome in $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 121°) (No. 25) zu bestimmen. — Die Nitrogruppe muss bei a stehen, das eine Chloratom in b , da die Verbindung aus $\text{NO}_2^a \text{Cl}^b$ (Schmp. 86°) entsteht. Der Analogie nach wird sich das andere Cl wahrscheinlich in a' befinden. Dies wäre am besten zu beweisen durch den Versuch, es aus $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 70°) durch Chlorirung darzustellen. — Die $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{OH}$ von Kolbe und Gauhe (No. 36) ist $\text{Cl}^a \text{Cl}^{a'} \text{SO}_2 \text{OH}^b$. Sie wird durch Chlorirung von $\text{SO}_2 \text{OH}^b$ gewonnen, und durch Verdrängung ihrer $\text{SO}_2 \text{OH}$ mittelst NO_2 haben Faust und Armstrong $\text{NO}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 125°) (No. 24), d. h. $\text{NO}_2^b \text{Cl}^a \text{Cl}^{a'}$ erhalten. Ferner wurde durch Nitrierung daraus $\text{Cl}^a \text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$ (Schmp. 110°) (No. 30) dargestellt. — Von $\text{Cl} \cdot \text{Cl}$ (Schmp. 43°) (No. 10) steht fest, dass eins oder beide Cl -Atome sich im Punkte b , resp. b' befinden, weil diese Verbindung durch Nitriren in $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 121°) (No. 25), in der das Cl bei b ist, übergeht. Der Analogie nach zu schliessen, ist es $\text{Cl}^a \cdot \text{Cl}^b$. Ich werde dies durch Ueberführung des $\text{NO}_2^a \text{NO}_2^b$ (Schmp. 114°) in $\text{Cl}^a \text{Cl}^b$ nachzuweisen suchen.

Für die Bestimmung anderer hierher gehörender Verbindungen fehlen die Anhaltspunkte. Ebenso für die analogen Brom- und Jodderivate. Die letzteren haben aber auch für den vorliegenden Zweck kein besonderes Interesse. Zur Vervollständigung sollen sie, soweit es geht, mit eingereicht werden. Es dient, wie bereits im Eingange erwähnt, als Grundlage dieser Einordnung die Voraussetzung der gleichartigen Wirkungsweise von Chlor, Brom und Jod.

Dass Br (Schmp. $63-64^\circ$) (No. 5) Br^b sei, ergibt sich daraus, dass aus ihm durch Nitrierung ein $\text{Br} \cdot \text{NO}_2$ (Schmp. 88°) (No. 16) erhalten wird, dem, wie wir gleich sehen werden, die Stellung $\text{NO}_2^a \text{Br}^b$

zukommt. — Das Br . NO₂ (Schmp. 102^o) (No. 15) hat die Nitrogruppe bei *b*, weil es aus NO₂^{*b*} (No. 2) gebildet, es wird das Br bei *a* haben, weil es analog dem Cl.NO₂ (Schmp. 110^o) (No. 12) entstanden ist. — Das Br.NO₂ (Schmp. 88^o) No. 16 ist parallel dem Cl.NO₂ (Schmp. 86^o) (No. 13) und daher wohl Br^{*b*}.NO₂^{*a*}. Die Nitrogruppe befindet sich jedenfalls bei *a*, da es aus NO₂^{*a*} gebildet wurde. In gleicher Weise wird dem Cl.NO₂ (Schmp. 110^o) das J.NO₂ (Schmp. 93) (No. 17) entsprechen und J^{*a*}NO₂^{*b*} sein. Die Bezeichnung der Nitrogruppe ist jedenfalls richtig, da NO₂^{*b*} den Ausgangspunkt zu seiner Darstellung bildet. Am sichersten ist noch das J . J . J einzuordnen, da aus ihm durch Nitrirung Pikrinsäure entstand. Es ist demnach J^{*a*}J^{*a'*}J^{*b*}. In dies Schema gehören aus demselben Grunde auch Br.SO₂OH.SO₂OH (No. 39) und Br.NO₂.NO₂ (Schmp. 117^o) (No. 32). Da die letztere Verbindung aus NO₂.NO₂ (Schmp. 64^o) gewonnen wird, so ist sie wahrscheinlich NO₂^{*a*}NO₂^{*a'*}Br^{*b*} und entspricht NO₂.NO₂.Cl (Schmp. 81^o) (No. 31). Eine analoge Constitution wird auch das NO₂.NO₂.J (Schmp. 113^o) (No. 34) besitzen; es ist ja durch Jodirung von NO₂.NO₂ (Schmp. 64^o) entstanden. — Andererseits gehören wohl zusammen NO₂.NO₂.Cl (Schmp. 110^o) (No. 30) und NO₂.NO₂.J (Schmp. 106^o) (No. 35). Beide deriviren von NO₂.NO₂ (Schmp. 114^o) (No. 8). — Dem NO₂.Cl.Cl (Schmp. 125^o) (No. 24) gehört zu das NO₂.Br.Br (Schmp. 132^o) (No. 26). Es ist aus NO₂ (Schmp. 110^o) (No. 2) entstanden, sowie durch Nitrirung aus dem Br.Br.SO₂OH (No. 38), welches, wie wir eben sahen, die gleiche Constitution mit Pikrinsäure hat. Br.Br.SO₂OH wird durch Bromirung des sogenannten Parasulfophenols (SO₂OH^{*b*}) erhalten, ist somit Br^{*a*}Br^{*a'*}SO₂OH^{*b*}.

Von allen anderen im ersten Theile angeführten Substanzen lässt sich die Position eines Punktes mit Bestimmtheit angeben. Es ist hier nicht geschehen, weil derartige Schlüsse für die Gegenwart von geringer Bedeutung. Auch die Wege, welche zu einer ebenso genauen Einordnung der Cl-J-Derivate, wie die der Cl-Derivate führen müssen, ergeben sich aus dem Gesagten in einfacher Weise. Einige derselben, namentlich die Darstellung der Ausgangspunkte der Monobrom- und Monojodphenole aus Verbindungen, deren Constitution in der beschriebenen Weise schon bekannt ist, sind im hiesigen Laboratorium bereits eingeschlagen.

Die im Vorhergehenden gezogenen Schlüsse sind zur bequemem Uebersicht in der beigefügten Tabelle zusammengestellt. An die Columne, welche die Namen und näheren Bezeichnungen der in Rede stehenden Verbindungen enthält, schliessen sich drei, resp. sechs weitere, in die die einzelnen Gruppen nach der gewählten Bezeichnungsweise (*a*, *a'*; *b*, *b'* etc.) in der Weise eingefügt sind, wie die eben

beendigte Betrachtung es ergeben hat. — Mit einem * sind, wie schon erwähnt, diejenigen Bestandtheile versehen, deren Stellung aus der Verdrängung einer anderen Gruppe (mit Ausnahme der Diazo-) geschlossen wurde. Mit ** diejenigen, denen die Voraussetzung zu Grunde lag, dass Chlor, Brom und Jod bei der Substitution des Phenols und seiner Derivate gleichartig wirkten.

Laurende No.	Namen der Verbindungen. Abgekürzte Formel	Nähere Bezeichnung	Stellung der substituierenden Gruppen.						
			a	a'	b	b'	c	c'	Nicht sicher bestimmbare Gruppen
1	NO ₂	Schmp. 45°	NO ₂	—	—	—	—	—	—
2	NO ₂	- 110°	—	NO ₂	—	—	—	—	—
3	Cl	Sdp. 180°	*Cl	—	—	—	—	—	—
4	Cl	- 218°	—	*Cl	—	—	—	—	—
5	Br	Schmp. 63—64°	—	**Br	—	—	—	—	—
6	SO ₂ OH	Meta	*SO ₂ OH	—	—	—	—	—	—
7	SO ₂ OH	Para	—	*SO ₂ OH	—	—	—	—	—
8	NO ₂ .NO ₂	Schmp. 114°	NO ₂	NO ₂	—	—	—	—	—
9	NO ₂ .NO ₂	- 64°	NO ₂	—	—	—	—	NO ₂	—
10	Cl.Cl	- 43°	—	Cl	—	—	—	Cl	—
11	Cl.Cl	- 65°	Cl Cl	—	—	—	—	—	—
11a	SO ₂ OH.SO ₂ OH	Engelhardt und Latschinoff	SO ₂ OH	SO ₂ OH	—	—	—	—	—
12	Cl.NO ₂	Schmp. 110°	Cl	NO ₂	—	—	—	—	—
13	Cl.NO ₂	- 86°	NO ₂	Cl	—	—	—	—	—
14	Cl.NO ₂	- 70°	Cl NO ₂	—	—	—	—	—	—
15	Br.NO ₂	- 102°	**Br	NO ₂	—	—	—	—	—
16	Br.NO ₂	- 88°	NO ₂	**Br	—	—	—	—	—
17	J.NO ₂	- 93°	**J	NO ₂	—	—	—	—	—
18	SO ₂ OH.NO ₂	Kekulé-Kolbe	NO ₂	SO ₂ OH	—	—	—	—	—
19	SO ₂ OH.NO ₂	Koerner-Post	*SO ₂ OH	NO ₂	—	—	—	—	—
20	SO ₂ OH.Cl	Petersen und Baehr-Pedrari	—	*Cl	—	—	—	SO ₂ OH	—
21	NO ₂ .NO ₂ .NO ₂	Schmp. 122° .5	*NO ₂ NO ₂	NO ₂	—	—	—	—	—
23a	J.J.J	—	*J *J	*J	—	—	—	—	—
24	NO ₂ .Cl.Cl	- 125°	*Cl Cl	NO ₂	—	—	—	—	—
25	NO ₂ .Cl.Cl	- 121°	NO ₂	Cl	—	—	—	Cl	—
26	NO ₂ .Br.Br	- 132°	**Br *Br	NO ₂	—	—	—	—	—
30	NO ₂ .NO ₂ .Cl	- 110°	Cl NO ₂	NO ₂	—	—	—	—	—
31	NO ₂ .NO ₂ .Cl	- 81°	*NO ₂ NO ₂	Cl	—	—	—	—	—
32	NO ₂ .NO ₂ .Br	- 117°	NO ₂ NO ₂	*Br	—	—	—	—	—
34	NO ₂ .NO ₂ .J	- 113°	NO ₂	—	—	—	—	NO ₂ .J	—
35	NO ₂ .NO ₂ .J	- 106°	NO ₂ **J	NO ₂	—	—	—	—	—
36	Cl.Cl.SO ₂ OH	Kolbe u. Gauhe	Cl *Cl	SO ₂ OH	—	—	—	—	—
38	Br.Br.SO ₂ OH	Senhofer-Armstg.	*Br *Br	SO ₂ OH	—	—	—	—	—
39	Br.SO ₂ OH.SO ₂ OH	Armstrong	*Br *SO ₂ OH	SO ₂ OH	—	—	—	—	—

Ueberblickt man die Tabelle, so springt zunächst der Umstand in die Augen, dass der dritte, resp. die beiden dritten Punkte (c und c') bei keiner der vorliegenden Substitutionen in Anspruch genommen sind. Selbst wenn drei neue Bestandtheile

in das Phenol eintraten, haben sie immer diesen dritten Punkt *c*, resp. *c'* vermieden und sich stets auf die drei, resp. vier noch übrigen vertheilt. (Wir müssen gegenwärtig noch für jeden der drei Punkte *a*, *b*, *c* einen entsprechenden annehmen, weil wir ja noch nicht wissen, welcher von ihnen keinen solchen besitze, welchem also die sog. Parastellung zukomme.)

Wichtiger noch als das ebenerwähnte Factum ist das andere, welches aus der Tabelle hervorgeht, nämlich, dass der Punkt *a* in derselben Verbindung oft zweimal besetzt ist, dass also dem Punkte *a* jedenfalls ein entsprechender *a'* zukomme, dass somit Punkt *a* nicht der Parapunkt sein kann, dass mit anderen Worten alle Phenolderivate, in denen das mit *a* bezeichnete Wasserstoffatom vertreten ist, also das bei 45° schmelzende Nitrophenol und alle ihm entsprechenden Verbindungen, entweder Meta- oder Ortho-, keinesfalls Paraverbindungen seien. Es sei betont, dass dieser Schluss sich aus Reactionen ergibt, welche mit Sicherheit einen solchen erlauben, bei denen nämlich nicht eine Atomgruppe eine andere verdrängte, sondern einfach ein Wasserstoffatom des Phenols substituirt wurde. Wenn man nämlich in ein bereits substituirtes Benzol einen weiteren Bestandtheil einführt, darauf noch einen von diesem verschiedenen, und wiederholt nun das Experiment an derselben Ausgangsverbindung, aber mit der Aenderung, dass man die Reihenfolge umkehrt, nämlich den im ersten Falle zuletzt eingeführten Bestandtheil zuerst, den dort zuerst angewandten hier zuletzt substituiren lässt, verfährt dabei aber so, dass beidemal das gleiche Wasserstoffatom zuerst verdrängt werde und gelangt auf beiden Wegen zu derselben Verbindung, so ist dies Verhalten ein Beweis dafür, dass die beiden auf diese Weise eingeführten Bestandtheile zu dem, resp. zu denen, welche schon in dem Benzol, von dem man ausging, vorhanden waren, eine gleichartige Beziehung haben, dass sie daher zwei von den untereinander gleichartigen Plätzen im Benzol einnehmen, mithin beide entweder die sog. Meta- oder die sog. Orthostellung besitzen. — Den Ausgangspunkt für den hier vorliegenden Fall bildet das bei 110° schmelzende Nitrophenol, bei dem unserer Bezeichnung nach die Nitrogruppe bei *b* ist. Wird in dieses ein Chloratom eingeführt, so erhält man das bei 110° schmelzende Chlornitrophenol, bei dem das Chlor in *a* steht, weil diese Verbindung auch durch Nitrirung von Cl^a erhalten werden kann. Nach dem Chlor führen wir in das Nitrophenol (nun also Chlornitrophenol) eine Nitrogruppe ein und gelangen zu dem Chlordinitrophenol mit dem Schmelzpunkte 110°. — Andererseits nitriren wir erst das bei

110° schmelzende Nitrophenol, erhalten dabei das bei 114° schmelzende Dinitrophenol, in dem die zweite Nitrogruppe an demselben Punkte, wie im ersten Falle das Chloratom, nämlich bei *a* ist, weil dies Dinitrophenol auch durch Nitrirung aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol (also NO₂^a) zu erhalten ist. Beim ersten Versuche befand sich also das Chloratom bei *a*, beim zweiten die Nitrogruppe. Wird diese letzte Verbindung nun chlorirt, so resultirt dasselbe Chlordinitrophenol, welches, wie wir vorhin sahen, durch Nitrirung des gechlorten bei 110° schmelzenden Nitrophenols erhalten wurde. — Alle Verbindungen, welche durch die im ersten Theile dieser Abhandlung besprochenen Reactionen dem Chlordinitrophenol mit dem Schmelzpunkt 110° gleichartig constituirt sind, haben in der Tabelle zwei Substitutionsbestandtheile bei *a*, also einen bei *a*, einen bei *a'*, sind demnach Ortho- oder Metaverbindungen. — Der Umstand, dass der Punkt *b* nie zweimal vorkommt, macht es wahrscheinlicher, dass er der Parapunkt sei.

Als eine dritte Gesetzmässigkeit ergibt sich aus der Tabelle das Verhalten, dass bei der Substitution von Chlor (wahrscheinlich auch von Brom und Jod) und der Nitrogruppe in dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol stets zwei isomere, in dem bei 110° schmelzenden nur jedesmal ein Substitutionsprodukt deriviren. Es entsprechen sich auch hier die Constitutionen der auf analoge Weise entstandenen. Die aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol entstehenden sind constituirt „*a. b*“, „*a. a'*“, die aus dem bei 110° schmelzenden „*a. b*“. Bei der Substitution der Nitrophenole durch die Nitrogruppe selbst, bei der also die Plätze *a* und *b* durch die gleiche Gruppe besetzt sind, müsste nach dieser Darlegung das aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol entstehende Produkt identisch sein mit einem der beiden aus dem bei 45° schmelzenden. Dieser Forderung entspricht bekanntlich das Experiment. — Die Sulfogruppe verhält sich den Halogenen und der Nitrogruppe nicht ganz analog.

In welcher Weise Betrachtungen, wie die vorliegenden, auch für andere Gruppen von Verbindungen lohnend sind, wie sie einen Leitfaden abgeben für die zunächst gebotenen Untersuchungen, möge einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass geeignete Substitutionen, namentlich von Chlor und der Nitrogruppe in dem neugefundenen Metanitrophenol, voraussichtlich dieselben Schlüsse ermöglichen werden, wie die hier für die sog. Orthoverbindung gezogenen. Ist aber auch für den sog. Metapunkt bewiesen, dass noch ein ihm entsprechender vorhanden sei, so ist damit auch der Parapunkt gegeben und nicht nur für die Derivate des Phenols, sondern vermöge der zahlreichen Verknüpfungen des

selben mit den andern Benzolderivaten auch für diese entschieden, welche Classe von Verbindungen der Ortho-, welche der Para-, welche der Metareihe angehören. Eins der wichtigsten Probleme würde gelöst sein.

102. Ludw. Remmers: Ueber einige neue Derivate bromirter Aniline.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXV; eingeg. am 14. Februar.)

Die HH. Hübner und Retschy veröffentlichten vor einiger Zeit in diesen Berichten (VI, 795) eine Abhandlung: Ueber Amidobenzol und eine einfache Darstellung des Metadiamidobenzols (Schmelzp. 102—103°). Ich hatte gleichzeitig über denselben Gegenstand gearbeitet, ferner auch die höher bromirten Aniline in den Kreis meiner Betrachtung gezogen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt, die, soweit sie von jenen Herrn beschrieben worden sind, nur in einigen wenigen Punkten davon abweichen.

Die Bromirung von Acetanilid ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Versetzt man die in Wasser gelöste oder suspendirte Substanz langsam unter guter Kühlung mit Brom, so entsteht unter allen Umständen neben viel Mono- wenig Dibromacetanilid, deren Trennung durch Krystallisation nicht bewerkstelligt werden konnte. Vernachlässigt man gute Kühlung, so bewirkt schon die durch die Reaction entstehende Wärme, dass die gebildete Bromwasserstoffsäure das noch unangegriffene Acetanilid unter Aufnahme eines Moleküles Wasser in seine Componenten, in Essigsäure und Anilin, zerlegt, welch' Letzteres sich mit dem nach und nach zugefügten Brom zu Tribromanilin verbindet; es entsteht folglich neben Mono- und Dibromacetanilid stets Tribromanilin. Letzteres wird ausschliesslich gebildet beim Einfügen von Brom in eine alkoholische Lösung von Acetanilid, ferner auch beim mässigen Erwärmen der wässrigen Lösung, wobei gleichzeitig das Auftreten von Bromanil in bedeutender Quantität beobachtet wurde. Es ist auch mir bei vielen auf verschiedene Weise ausgeführten Versuchen nicht gelungen, das Bromanil in seine Gemengtheile, in Tri- und Tetrabromchinon, zu spalten.

Leicht dagegen gelingt die Darstellung von Monobromacetanilid beim langsamen Eintragen der theoretisch berechneten Menge Brom in eine Lösung von Acetanilid in Eisessig. Versucht man die weitere Bromirung bei Anwendung derselben Methode auszuführen, so ist stets, je nach dem Grade der Temperatur, entweder noch viel Monobromacetanilid oder Tribromanilin vorhanden.

Tribromacetanilid oder die noch höher bromirten Derivate konnten durch Bromiren von Acetanilid überhaupt nicht erhalten werden. Ich