

Dinitranilin erhaltene Dinitrobenzol mit dem einzigen bekannten identisch ist. Was die Ausbente betrifft, so blieb diese allerdings weit hinter der theoretischen zurück; bei dem zuletzt erwähnten Versuch wurden aus 8.5 Gr. Dinitranilin nur 2 Gr. Dinitrobenzol erhalten, und eine annähernd gleiche Menge mag in dem überdestillirten Wasser gelöst gewesen sein.

Es wurde oben ein bei 119⁰ schmelzendes Nebenprodukt der zuletzt besprochenen Reaction erwähnt. Bei seiner geringen Menge konnten wir uns zu einer Analyse nur entschliessen, weil eben Nichts mehr zu erhalten war und die Substanz mit keiner bekannten im Verhalten übereinstimmte. Die Analyse ergab ein in Ansehung der geringen angewandten Menge (0.1078 Gr. gaben 0,1358 CO₂ und 0.0200 H₂ O) mit der Formel des Trinitrobenzols hinreichend übereinstimmendes Resultat (ber. 33.80 C und 1.41 H; gef. 34.36 C und 2.06 H). Wir verzichten selbstverständlich, auf diese Analyse hin die fragliche Substanz als Trinitrobenzol anzusprechen, doch sei bemerkt, dass weder ihr vollständig indifferentes Verhalten, noch ihre Bildungsweise gegen diese Auffassung spricht. Jedenfalls war sie kein isomeres Dinitrobenzol.

109. H. Salkowski: Ueber die Constitution des Dinitrobenzols.

(Eingegangen am 16. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In vorstehendem Aufsätze ist nachgewiesen worden, dass das β -Dinitrophenol durch Eliminirung der OH-Gruppe in gewöhnliches Dinitrobenzol übergeht. Für das isomere α -Dinitrophenol ist derselbe Uebergang schon seit längerer Zeit bekannt¹⁾. Es folgt hieraus, wie ich bereits in meiner letzten Mittheilung ausgeführt habe, ohne jede weitere Voraussetzung, dass dem so lange als Para-Derivat angesehenen Dinitrobenzol die 1.4 Stellung nicht zukommen kann.

Wie man bemerken wird, ist mein Beweis dem von Wurster und G. Ambühl²⁾ gegebenen vollkommen analog. Die genannten Forscher haben nachgewiesen, dass zwei verschiedene Dinitrobenzoesäuren dasselbe Phenylendiamin, ich habe gezeigt, dass zwei verschiedene Dinitrophenole dasselbe Dinitrobenzol geben.

Nimmt man hiezu die andern von Wurster³⁾, Fittig⁴⁾ und mir⁵⁾ gegebenen Beweise gegen die 1.4 Stellung des Dinitrobenzols,

¹⁾ Die betreffenden Angaben werde ich gelegentlich an einem anderen Orte zusammenstellen.

²⁾ Diese Ber. VII, 213.

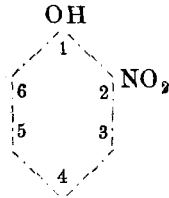
³⁾ Diese Ber. VI, 1542.

⁴⁾ Diese Ber. VII, 179.

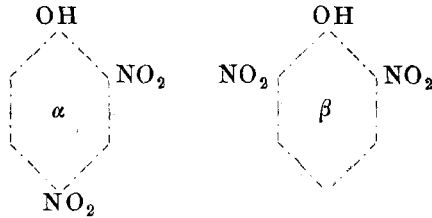
⁵⁾ Diese Ber. VII, 42.

so scheint jene Annahme offenbar nicht länger haltbar. Ob nun aber dem Dinitrobenzol die Stellung 1.3 oder 1.2 zukommt, dafür fehlt es noch an einem direkten Beweise; man kann sich vielmehr leicht überzeugen, dass alle bezüglichen Deduktionen auf die substituirten Benzoësäuren, resp. auf die Dicarbonsäuren des Benzols zurückgehen. Sieht man die 1.2 Stellung der Ortho-Derivate (nach Fittig's Nomenklatur) die 1.3 Stellung der Meta-Derivate der Benzoësäure als bewiesen an, so folgt freilich unzweifelhaft, dass dem Dinitrobenzol die Stellung 1.3 zukommt. Von den verschiedenen Beweisen, die man hierfür geben kann, erwähne ich nur den folgenden:

Aus der 1.3 Stellung der gewöhnlichen (Meta) Amidobenzoësäure folgt, wie mehrfach nachgewiesen, dass das Griess'sche Phenylendiamin und damit auch das flüchtige Nitrophenol die 1.2 Stellung besitzt. Da dieses nun beim weiteren Nitriren zwei verschiedene Dinitrophenole giebt, welche beide in dasselbe Dinitrobenzol überführbar sind, also die beiden Nitrogruppen in derselben gegenseitigen Lage enthalten, so muss diese Lage 1.3 sein, wie sich unmittelbar aus nebenstehendem Schema ergibt: denn nur die Stellen 4 und 6 liegen zu



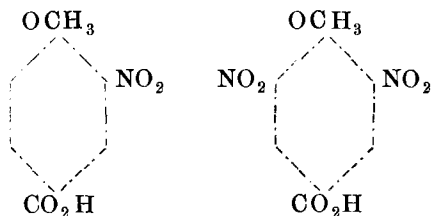
2 symmetrisch, da 1 schon besetzt ist. Es ergeben sich hieraus auch unmittelbar die Formeln der beiden Dinitrophenole und ihrer Derivate,



wenn man erwägt, dass α aus zwei verschiedenen Mononitrophenolen, β aber nur aus einem entsteht. Für das nicht-flüchtige Nitrophenol, für welches ich den Namen Paranitrophenol¹⁾ vorschlage, folgt hieraus von selbst die Stellung 1.4, die ich durch Ueberführung desselben in Anissäure direkt bewiesen habe.

¹⁾ Der Name Ortho-nitrophenol, den ich absichtlich stets vermieden habe, würde dann dem flüchtigen zukommen.

Da die Stellung des Dinitrobenzols nunmehr ziemlich sicher erkannt ist, so kann ich nicht umhin, nochmals hervorzuheben, dass ein von mir erhaltenes Resultat, nämlich die Bildung von α -Dinitranisol beim Kochen von Nitranissäure oder Dinitranissäure, welche jetzt die Formeln:



bekommen müssen, mit Salpetersäure hiermit schwer vereinbar ist. Für die Nitranissäure durch eine Ersetzung von CO_2H durch NO_2 erklärbar, ist sie es für die Dinitranissäure nur unter der gezwungenen Annahme, dass CO_2H durch NO_2 ersetzt wird und eine andere Nitrogruppe austritt. Da ich gleichwohl keine Ursache habe, an der Richtigkeit der von mir wiederholt gemachten Beobachtung zu zweifeln, so bleibt Nichts als diese Annahme übrig. Eine Wiederholung der Versuche von anderer Seite wäre mir indessen sehr erwünscht.

Zweifel bleiben dann noch bezüglich der Dioxybenzole bestehen. Fittig stellt das Resorcin zu den Meta-Derivaten (vgl. die Tabelle auf S. 181 d. Jahrgangs), während sich C. Wurster (diese Ber. VI, 1548) für die Parastellung desselben ausspricht. Vielleicht trägt zur Lösung dieser Frage die directe Ueberführung des Paranitrophenols in Dioxybenzol etwas bei.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, den 15. März 1874.

110. R. Godeffroy: Antimonchlorid als Reagens für Cäsiumsalze.

(Eingegangen am 19. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Cäsiumsalzes mit einer Lösung von Antimonchlorid in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so entsteht allsogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet. Die Lösungen der übrigen Alkalimetalle geben, auf gleiche Weise behandelt, durchaus keine Fällung.

Dieser Niederschlag lässt sich auf einem Filter sammeln, mit concentrirter Salzsäure auswaschen und in stark verdünnter Salzsäure wieder auflösen. Aus letzterer Lösung erhält man durch Eindampfen deutlich ausgebildete, harte, luftbeständige Krystalle, welche dem hexa-