

von denen, nach dem bisher bei den Nitroderivaten beobachteten, das erstere gewiss eine Säure sein wird, während das andere trotz seiner zwei Bromatome ganz neutral sein soll. Wahrscheinlich werden sich auch vom Dibromacetamid interessante Derivate ableiten lassen.

Schliesslich erlaube ich mir, Hrn. Prof. V. Meyer für den lebhaften Antheil, den er an meiner Arbeit nahm, meinen innigsten Dank auszudrücken.

Zürich, den 29. Juni 1874.

**267. Henry E. Armstrong: Mittheilungen aus dem Laboratorium der London Institution.**

(Eingegangen am 2. Juli.)

**VI. Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Brom und Chlor von H. E. Armstrong und E. W. Prevost.**

Gewisse einigermassen auffällige Beobachtungen, welche wir bei der Untersuchung des aus Bromanilin erhaltenen Bromphenols<sup>1)</sup> Gelegenheit zu machen hatten, worüber auch später berichtet werden soll, nöthigten uns, die zur Zeit verhältnissmässig wenig bekannten Bromdinitrophenole zu untersuchen; namentlich sahen wir uns zuerst dazu verpflichtet, das dem bei 80<sup>o</sup>.5 schmelzenden Chlordinitrophenol entsprechende Bromdinitrophenol, welches nach der Angabe Körner's bei 78° schmilzt, kennen zu lernen. Um dieses zu erhalten, sind wir das eine Mal von dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol, das andere Mal von dem von Hübner und Brenken beschriebenen<sup>2)</sup> krystallisirten Bromphenol ausgegangen.

Es wurde zu dem in Eisessig gelösten Nitrophenol (1 Mol.) die berechnete Menge (1 Mol.) Brom hinzugesetzt, und nachdem die Einwirkung sich vollzogen hatte, das Bromnitrophenol mit Wasser ausgefällt und im Dampfströme destillirt. Als dieses Bromnitrophenol darauf weiter nitriert und das Produkt zur Reinigung in Kalisalz überführt wurde, erhielten wir eine gemischte Krystallisation eines prachtvoll rothen und eines gelben Salzes. Es war das Eine das Kalisalz des bei 78° schmelzenden, das Andere das Kalisalz des bei 117° schmelzenden Bromdinitrophenols; dabei ist doch zu bemerken, dass das Erstere in weit vorwiegender Menge gebildet worden war.

Zur Vervollständigung dieser Beobachtung behandelten wir in gleicher Weise das Nitrophenol mit Chlor u. s. w. Auch in diesem

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 405.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, S. 170.

Falle wurde als Endprodukt ein Gemisch zweier isomeren Körper erhalten, wovon der Eine sich als das bei  $80^{\circ}.5$ , der Andere sich als das bei  $111^{\circ}$  schmelzende Chlordinitrophenol zu erkennen gab. Es wird hierdurch der Beweis geliefert, dass bei der Einwirkung des Broms, resp. des Chlors, auf Nitrophenol (Schmelzp.  $45^{\circ}$ ) gleichzeitig zwei isomere Monobrom-, resp. Monochlornitrophenole gebildet werden, wie schon mehrmals vermuthet worden ist.

Auch als wir das genau nach der Angabe Hübner's und Brenken's aus Phenol dargestellte schön krystallisirte Bromphenol in essigsaurer Lösung mit einer zur Ueberführung in das Mononitrobromphenol hinreichenden Menge Salpetersäure behandelten und das Produkt, nachdem es im Dampfströme destillirt worden war, weiter nitrirten, erhielten wir ein Gemisch des bei  $78^{\circ}$  mit dem bei  $117^{\circ}$  schmelzenden Bromdinitrophenol, wovon aber das erste den Haupttheil ausmachte. Der einzige Schluss, welcher nach unserem Dafürhalten zur Erklärung dieser Beobachtung ausreicht, scheint der zu sein, dass das nach der von Hübner und Brenken angegebenen Methode aus Phenol dargestellte feste Bromphenol keine einheitliche Verbindung sei, sondern ein Gemisch zweier Isomeren.

#### VII. Ueber das Verhalten des bei $45^{\circ}$ schmelzenden Nitrophenols gegen Schwefelsäure von H. E. Armstrong und J. D. Brown.

Am Schluss seiner höchst werthvollen Mittheilung „Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole“ sagt Post<sup>1)</sup>: „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  $45^{\circ}$  schmelzenden Nitrophenol stets zwei isomere Produkte deriviren. . . . . Die Sulfo-Gruppe verhält sich den Halogenen und der Nitrogruppe nicht ganz analog.“ Unseren Beobachtungen zufolge verhält sich aber die Sulfo-Gruppe den Halogenen und der Nitrogruppe doch ganz analog.

Es ist früher von uns gezeigt worden<sup>2)</sup>, dass durch Einwirkung entweder von Chlor, Brom oder Jod auf eine alkoholische Lösung der Kekulé-Kolbe'schen Nitrophenolsulfonsäure die entsprechende Chlor-, Brom- und Jodnitrophenolsulfonsäure gebildet wird. Wir haben in der letzten Zeit das Studium dieser Körper wieder aufgenommen. Zuerst wurde die Einwirkung des Broms auf jodnitrophenolsulfosaures Kali untersucht, wobei erwartet wurde, dass das Brom die Sulfo-Gruppe einfach verdrängen würde. Durch das Studium der gebildeten Jodbromnitrophenols hofften wir sodann Aufschluss

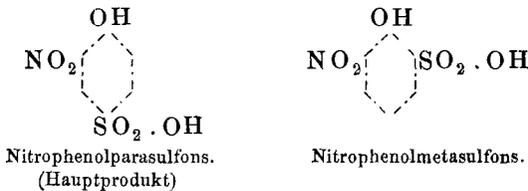
1) Diese Berichte VII, S. 331.

2) Diese Berichte V, S. 540.

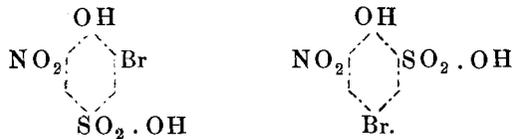
über die Stellung des Jods zu gewinnen. Indessen zeigte sich, dass das Brom statt der Sulfogruppe das Jod verdrängte. Als wir alsbald das gebildete bromnitrophenolsulfonsaure Kali mit dem durch Einwirkung des Broms auf Nitrophenolsulfonsäure u. s. w. verglichen, stellte sich die vollständige Identität beider heraus.

Es wird das Monokaliumsalz der Bromnitrophenolsulfonsäure in Gestalt schöner gelber schwerlöslicher Prismen erhalten, und es ist das aus der rohen Nitrophenolsulfonsäure dargestellte Salz scheinbar homogen; führt man es aber in das Dikaliumsalz über, so überzeugt man sich, dass es ein Gemisch sei. Es ist nämlich das rohe Dikaliumsalz ein Gemenge eines gelben und eines rothen Salzes, wovon ersteres in überwiegender Menge vorhanden ist. Es stellt das gelbe Salz das Dikaliumsalz der Bromnitrophenolparasulfonsäure dar — durch Einwirkung des Broms wird es in das bei  $117^{\circ}$  schmelzende Bromdinitrophenol übergeführt. Dagegen ist das rothe Salz das Dikaliumsalz einer isomeren Säure (wohl der Bromnitrophenolmetasulfonsäure), — mit Brom behandelt liefert es ebenfalls das bei  $117^{\circ}$  schmelzende Dibromnitrophenol; bei der Einwirkung der Salpetersäure aber wird es in das bei  $78^{\circ}$  schmelzende Dinitrobromphenol übergeführt.

Aus diesen Beobachtungen schliessen wir also, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrophenol (Schmelzpt.  $45^{\circ}$ ), gerade wie bei der Einwirkung des Chlors, des Broms, des Jods und der Salpetersäure, gleichzeitig zwei isomere Verbindungen gebildet werden. Angenommen, es stehe die Sulfogruppe in der sogenannten Phenolmetasulfonsäure bei 2 und in der Parasäure bei 4, so lässt sich die Constitution der zwei aus Nitrophenol gebildeten Sulfonsäuren wohl durch folgende Schemata bezeichnen:



woraus gebildet werden:



Dass durch Einwirkung des Broms auf diese Beiden dasselbe Dibromnitrophenol, aber bei Einwirkung der Salpetersäure isomere Dinitrobromphenole gebildet werden, ist leicht verständlich.

### VIII. Ueber die Stellung der Sulfogruppe in der Phenolparasulfonsäure von H. E. Armstrong.

In seiner Abhandlung „Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole“ scheint Post es als bewiesen zu betrachten, dass wenn bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenolsulfonsäuren die  $\text{NO}_2$ -Gruppe die Sulfogruppe verdrängt, sie an dieselbe Stelle tritt, an der sich die  $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe vorher befand. Ich bin aber der Meinung, dass, wenigstens insofern als es die sogenannten Phenolparasulfonsäure angeht, diese Annahme einstweilen keine Berechtigung für sich hat, und zwar aus folgenden Gründen:

Bekanntlich ist von Ador und V. Meyer gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass die aus der Sulfanilsäure entstehende Phenolsulfonsäure beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefert; und insofern als die sogenannte Phenolparasulfonsäure nach Kekulé auch Resorcin liefert, so waren diese Forscher der Meinung, die Identität der aus Sulfanilsäure erhaltenen Säure mit der Phenolparasulfonsäure dadurch bewiesen zu haben. Es wird dieser Schluss durch die Beobachtung bekräftigt, welche von Hrn. Prevost und mir seitdem gemacht wurde<sup>2)</sup>, dass beim Behandeln der Diazobenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure mit Schwefelsäure dieselbe Phenoldisulfonsäure erhalten wird, wie aus Phenol.

Es kann aber immerhin nicht geläugnet werden, dass die Identität der Phenolparasulfonsäure mit der aus Sulfanilsäure entstehenden Säure durch eine Vergleichung beider noch factisch zu beweisen ist, und es sind daher von Hrn. Brown und mir zu diesem Zweck schon Versuche unternommen worden.

Die Zusammengehörigkeit der Sulfanilsäure mit dem Resorcin haben Ador und Meyer weiter bewiesen dadurch, dass sie die aus Ersterer gewonnene Brombenzolsulfonsäure mit Kali schmolzen. Nun ist aber in der letzten Zeit, namentlich von Wurster<sup>3)</sup>, der Beweis geliefert worden, dass die Stellung der Hydroxylgruppen des Resorcins 1 : 3 ist, so dass, wenn angenommen wird, es sei die aus Sulfanilsäure entstehende Phenolsulfonsäure mit der sogenannten Phenolparasulfonsäure identisch, wir nothwendiger Weise dadurch zu dem Schluss geführt werden, dass auch in der Phenolparasulfonsäure die Hydroxylgruppe und  $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$  sich gegenseitig in der Stellung 1 : 3 befinden. Ist aber dieses der Fall, so findet bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Dibromphenolparasulfonsäure zum Beispiel keine directe Ersetzung der  $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe durch die  $\text{NO}_2$ -Gruppe statt, weil dabei dasselbe Dibromnitrophenol gebildet wird, wie aus Nitrophenol (Schmelzp.  $110^\circ$ ) und Brom.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, S. 1.

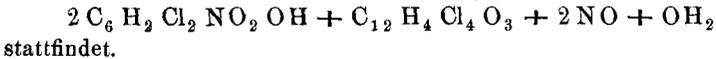
2) Diese Berichte VI, S. 664.

3) Diese Berichte VII, S. 148, 213, 416.

Wichtige Ergebnisse zur Lösung dieser Frage über die Stellung der Sulfogruppe verspricht das Studium der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Sulfanilsäure gebildeten Disulfanilsäure, welche von Hrn. Brown und mir schon jetzt in Angriff genommen worden ist. Namentlich beabsichtigen wir zuerst, die daraus entstehende Phenoldisulfonsäure und Benzoldisulfonsäure zu untersuchen.

IX. Ueber die Zersetzung des Dichlornitrophenols (Schmp.  $125^{\circ}$ ) beim Erwärmen von H. E. Armstrong und J. D. Brown.

Bekanntlich zersetzt sich das aus dem bei  $110^{\circ}$  schmelzenden Nitrophenol dargestellte Dichlornitrophenol, wenn es wenige Grade über den Schmelzpunkt erwärmt wird, unter Entwicklung eines Gases. Es hat auch schon früher der Eine von uns dieses Gas als ein Gemenge von Stickstoff mit wenig Stickoxyd erkannt<sup>1)</sup>. Durch neue quantitative Versuche haben wir gefunden, dass dabei der ganze Stickstoff des Dichlornitrophenols als N, NO und  $\text{NO}_2$  frei wird; es wird aber immer wenigstens zwei Drittel als Stickoxyd entwickelt, so dass wahrscheinlich die Zersetzung grösstentheils nach der Gleichung:

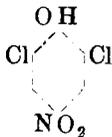


Im oberen Theile der Röhre findet sich nach der Zersetzung Wasser nebst einem Sublimat, welches zum Theil aus schönen gelben Nadeln, zum Theil aus wohlausgebildeten weissen Prismen besteht, und es hinterbleibt ein brauner Rückstand. Die gelben Nadeln wurden bald als Dichlorchinon erkannt, aber es ist uns noch nicht gelungen, die Zusammensetzung weder der weissen Prismen, noch des Rückstandes ausfindig zu machen.

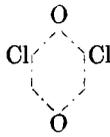
Es scheint uns die Bildung des Dichlorchinons, welche wohl, wie folgende Zersetzungsgleichung andeutet, statt hat:

$$2 \text{C}_6 \text{H}_2 \text{Cl}_2 \text{NO}_2 \text{OH} = 2 \text{C}_6 \text{H}_2 \text{Cl}_2 \text{O}_2 + \text{NO} + \text{N} + \text{OH}_2,$$

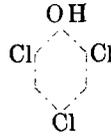
theoretisch von einiger Wichtigkeit, insofern als es eine Bestätigung liefert der in der letzten Zeit von Petersen und Anderen vertheidigten Ansicht, es sei das Chinon eine der Parareihe angehörende Verbindung. Man sieht auch, dass bei der Bildung des Dichlorchinons aus Trichlorphenol (Faust) merkwürdigerweise das Chloratom, welches die Parastelle einnimmt, herausgenommen wird:



Dichlornitrophenol.  
(Schmelzp.  $125^{\circ}$ .)



Dichlorchinon.



Trichlorphenol.

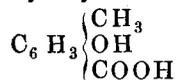
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 526.

Ebenso wie das Dichlornitrophenol verhält sich das entsprechende Dibromnitrophenol (Schmelzp.  $141^{\circ}$ )<sup>1)</sup> beim Erwärmen.

**268. F. Fittica: Ueber eine fünfte Oxytoluylsäure.**

(Eingegangen am 3. Juli.)

Es waren bis jetzt 4 Oxytoluylsäuren der Constitution



bekannt, von denen drei, die sogenannten Kresotinsäuren ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) von Engelhardt und Latschinoff<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Kohlensäure auf die drei isomeren Kresole erhalten wurden. Dieselben sind unter sich in den Schmelzpunkten verschieden, aber die Lösung einer jeden ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu geben. Die letztere Eigenschaft theilt eine Oxytoluylsäure nicht, die von Flesch<sup>3)</sup> durch Schmelzen der aus dem Campherthiocymol dargestellten Sulfotoluylsäure mit Kalihydrat erhalten wurde. Ausserdem ist diese durch ihren Schmelzpunkt von den drei obigen Säuren verschieden. Ein fünfte Säure endlich von

der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ , welche weder mit einer der Kresotinsäuren,

noch auch mit der Flesch'schen Substanz den Schmelzpunkt gemein hat und mit Eisenchlorid nicht violett wird, habe ich kürzlich aus der bei  $190^{\circ}$  schmelzenden Mononitrotoluylsäure erhalten.

Veranlasst durch eine eingehendere Untersuchung über eine Mononitrotoluylsäure, deren von mir vermuthete Existenz mit der Benzoltheorie im Widerspruch stehen würde, und deren Resultate ich demnächst zu publiciren gedenke, habe ich eine grössere Menge der beiden Nitrocymole<sup>4)</sup> ( $\alpha$  und  $\beta$ ) dargestellt und als Nebenprodukt eine entsprechende Menge gewöhnliche Mononitrotoluylsäure erhalten. Zur Ueberführung in die Oxytoluylsäure wurde dieselbe zuerst mittelst Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung verwandelt, welche bereits von Ahrens<sup>5)</sup> characterisirt ist (Schmp.  $164$ — $165^{\circ}$ ) und diese in salpetersaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt. Nach längerem Einleiten bildete sich allmählig ein

<sup>1)</sup> Es wurde von uns früher bei Gelegenheit der Untersuchung der Nitrirungsprodukte der Dibromphenolsulfonsäuren der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu  $132^{\circ}$  gefunden; wir haben uns aber seitdem überzeugt, dass der zuerst von Brunck angegebene Schmelzpunkt ( $141^{\circ}$ ) doch richtig ist.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Chem. 1869, S. 622.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VI, S. 481.

<sup>4)</sup> Landolph, diese Ber. VI, S. 937.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 102.