

weder in Wasser, noch in Aether sich löste. Sie sublimirte bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Ihre ammoniakalische Lösung gab mit Chlorbarium einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch dieses Verhalten und ihre Bildung ist diese Säure wohl hinlänglich als Terephtalsäure characterisirt<sup>1)</sup>. Aus dem Filtrat von der Terephtalsäure konnte leicht mit Aether eine ansehnliche Menge von Phtalsäure ausgeschüttelt werden, die als solche durch Schmelzpunkt, Darstellung und Schmelzpunkt des Anhydrids erkannt wurde.

Es ist von Interesse, das Verhalten auch anderer Orthoverbindungen gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung zu prüfen. Ich beabsichtige, derartige Versuche in nächster Zeit anzustellen.

Zürich, 18. Juli 1874.

### 302. E. Wroblewski: Ueber die Structur der Benzolderivate.

(Eingegangen am 15. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn man die Resultate der Substitution des Wasserstoffes im Benzol durch verschiedene Gruppen zusammenstellt, so kann man nicht umhin einige Regelmässigkeiten zu erkennen. Nehmen wir irgend eine zweifach substituirte Verbindung des Benzols, z. B. eine Meta-, Ortho- oder Para-Verbindung, so erhält man bei der Substitution des dritten Wasserstoffatoms stets ein Derivat, in dem die ersetzenden Elemente, oder Gruppen, gleiche Lage haben. Wir nehmen das Toluol als Beispiel, für welches mehr positive Thatsachen in dieser Beziehung vorhanden sind. — Die Paraderivate geben bei der Substitution immer 1:3:4 oder 1:2:4 was dasselbe ist. Die Meta-derivate: Die gewöhnliche Chlorbenzoëssäure (153°) wie Beilstein und Kuhlberg bewiesen haben, giebt bei weiterem Einführen von Chlor eine Dichlorsäure, die vollständig identisch ist mit der durch Oxydation des gechlorten Parachlortoluol erhaltenen. — Die Structur derselben ist 1:3:4. — Die Orthoderivate: Beilstein und Kuhlberg zeigten, dass man beim Nitriren des Orthonitrotoluoles ein Dinotrotoluol erhält, das identisch mit demjenigen ist, welches sich beim Nitriren des Paranitrotoluols bildet, man erhält also eine Verbindung von der Structur 1:2:4.

Dasselbe findet man beim Xylol, Isoxylol und Paraxylol (Fittig, Zeitschr. f. Ch. 4, 577), die beim Einführen einer Methylgruppe ein und dasselbe Cumol geben.

<sup>1)</sup> Wie oben erwähnt, entstand durch Oxydation der aus Orthotolylsenföl dargestellten Orthotolylsäure keine Spur von Terephtalsäure, da die alkalische Oxydationsflüssigkeit beim Ansäuern völlig klar blieb.

In der Benzolreihe kann theilweise als Bestätigung dieser Regelmässigkeiten die Untersuchung Post's, (Berichte ch. Gesell. 7, 331) dienen.

Um diese Voraussetzung zu bestätigen, nahm ich die drei Dibrombenzole von Couper, Riess, und Meyer und Stüber und erhitzte sie bis 250° in zugeschmolzenen Röhren mit 2 Aeq. Brom und einer geringen Menge Wasser. Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde fractionirt und die höher als 245° übergehende Portion aufgefangen. Die isomere Verbindung Meyer's erstarrte anfangs bei 20° nicht, aber bei längerem Stehen erhielt man eine feste Masse, die bei 44° schmolz und aus Tribrombenzol bestand. Die von diesen Krystallen abgepresste Flüssigkeit erstarrte auch wieder und gab dieselben Krystalle. Ganz dieselbe Verbindung erhielt ich aus der isomeren Verbindung Couper's (Kekulé, Annal. Ch. Ph. 7, 172) und Riess. Wenn man einen Ueberschuss von Brom nimmt, so bilden sich auch höher gebromte Produkte, von denen man aber sehr leicht das Tribrombenzol abscheiden kann, indem man es aus Alkohol umkrystallisirt, da es darin leicht löslich ist.

Wenn überhaupt drei Gruppen den Wasserstoff des Benzols ersetzen, so erhält man dasselbe Substitutionsprodukt. Das Bibromphenol (Mayer, Annal. Ch. Ph. 7, 172) giebt mit Bromphosphor eben dasselbe Tribrombenzol, das bei 44° schmilzt. Das Dibromanilin (Griess) giebt gleichfalls Tribrombenzol (44°).

Es scheint mir, dass man ein solches Streben für eine bestimmte Lage nur dadurch erklären kann, dass die Verbindungen des Typus 1:3:4 (oder 1:2:4) in sich alle drei Reihen der Derivate einschliessen 1:2 — 1:3 und 1:4, was nicht der Fall ist bei irgend einer anderen Lage mit drei Gruppen.

### 302a. E. Wroblevsky: Ueber die Zersetzung einiger Diazoverbindungen durch Wasser.

Früher habe ich schon mitgetheilt (Ann. Ch. Ph. 168, 147), dass die Diazoverbindungen einiger substituirtes Toluole beim Zersetzen mit Wasser nicht Oxytoluole liefern, sondern substituirte Kohlenwasserstoffe. Ich stellte Dibromanilin dar, durch Bromiren des Acetanilids, zu welchem Zwecke ich Bromwasser auf in Wasser suspendirtes Acetanilid brachte. Das Bromiren ging gut vor sich, wie auch wohl bei Remmer (Berichte ch. Ges. 7, 346), der eine gleichmässige Wirkung des Bromes erreichte als Meyer (Ann. Ch. Ph. 166, 161). Man erhält sehr wenig Theer, obgleich 100 Grm. Acetanilid auf ein Mal verbraucht wurden. — Das feste Dibromanilin