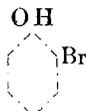


Die neue Vorrichtung scheint uns vollkommener zu sein als der Apparat Linnemann's; sie kann mit grösster Leichtigkeit gereinigt werden, gestattet eine kontinuierliche Destillation und ergiebt endlich eine raschere Scheidung der Flüssigkeiten.

**311. H. Hübner: Bemerkung zu der Mittheilung von H. E. Armstrong und E. W. Prevost: „Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Brom und Chlor.“**

(Eingegangen am 29. Juli.)

H. E. Armstrong und E. W. Prevost<sup>1)</sup> haben aus Bromacetanilid (gebromtem Acetanilid) durch Ueberführung der acetylrten Amidogruppe in die Hydroxylgruppe ein Bromphenol gebildet, von dem sie vorauszusetzen scheinen, dass es Orthobromphenol:



sei, wohl weil sie mit Recht annehmen, das negative Brom und die positive Acetamidogruppe hätten sich in der Ausgangsverbindung benachbart gestellt.

Dies Orthobromphenol wurde nitriert und ergab ein bei 117° schmelzendes Bromdinitrophenol.

Später haben dieselben Forscher<sup>2)</sup> aus dem von Brenken und mir dargestellten Bromphenol (Schmp. 63 — 64°), welches man bis jetzt für Parabromphenol:



halten darf, durch Nitrierung dasselbe bei 117° schmelzende Bromdinitrophenol erhalten, neben einem zweiten isomeren, bei 78° schmelzenden Bromdinitrophenol.

Armstrong und Prevost schliessen nun, wenn ich ihre kurzen Andeutungen richtig verstehe: da aus dem Parabromphenol ein Abkömmling des Orthobromphenols<sup>3)</sup> entsteht (unter Bedingungen, welche eine Verrückung des in den Verbindungen vorhandenen Bromatoms nicht voraussetzen lassen), so muss das Parabromphenol, ob-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 406.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, S. 922.

<sup>3)</sup> Unter der Voraussetzung, die Stellung des Broms und der Hydroxylgruppe in diesen Verbindungen sei schon sicher bekannt.

gleich es sehr schön krystallisirt, unveränderlich schmilzt und mit denselben Eigenschaften aus der sehr leicht gut krystallisirenden Bromsalicylsäure (Schmp. 164—165°) erhalten wird: ein Gemisch von Ortho- und Parabromphenol sein.

Dieser Schluss hätte seine volle Berechtigung, wenn nicht in neuester Zeit von Stöver und mir<sup>1)</sup> nachgewiesen worden wäre, dass bei der Einwirkung negativer Körper auf Benzanilid, die eintretende negative Gruppe nicht nur in die Nähe der Amidogruppe tritt (oder eine sog. Orthoverbindung bildet), sondern dass auch das Wasserstoffatom der Parastelle in den Aniliden so leicht vertretbar ist, dass es ebenso leicht und daher gleichzeitig mit dem in der Orthostelle stehenden Wasserstoffatom, aber in verschiedenen Molekülen der Anilide, ausgetauscht wird.

Wir fanden, dass sich aus Benzanilid und Salpetersäure zwei isomere Nitrobenzanilide bilden, vielleicht die Ortho- und Paraverbindung, jedenfalls entstehen zwei Verbindungen und gerade in dem hochschmelzenden Nitrobenzanilid, welches sich wie eine Paraverbindung verhält, ist dieselbe Stellung der Nitro- gegen die Amidogruppe vorhanden, wie in dem bekannten Nitroacetanilid<sup>2)</sup>.

Mir ist es nun nicht zweifelhaft, dass sich das Brom ebenso gegen Acetanilid verhält, wie die Salpetersäure gegen Benzanilid<sup>3)</sup>.

Demnach haben Armstrong und Prevost nicht nur Ortho-, sondern, wie ich glaube, auch Parabromphenol bei ihrem Versuch erhalten und zum Nitriren verwandt.

Es muss, meiner Ansicht nach, also aus den Versuchen von Armstrong und Prevost geschlossen werden:

Da aus dem sehr gut krystallisirten<sup>4)</sup> Parabromphenol dieselbe Parabromdinitroverbindung entsteht, wie aus dem nicht genauer untersuchten Bromphenol (-gemisch?) aus Brom und Acetanilid, so muss dies letztere (Gemisch?) Parabromphenol enthalten.

Oder kurz gesagt, ohne auf die Stellung der Atome einzugehen, nicht das gut kryst. und genau untersuchte Bromphenol, sondern das kaum untersuchte, flüssige(?) Bromphenol ist ein Gemisch.

Die Beobachtung von Armstrong und Prevost liefert, wie mir scheint, daher schon jetzt eine Erweiterung der von Stöver und mir ausgeführten Untersuchung.

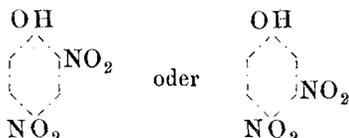
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 463.

<sup>2)</sup> Auch beim Nitriren des Acetanilids entstehen zwei isomere Nitracetanilide, wie nach noch nicht vollendeten Versuchen anzunehmen ist.

<sup>3)</sup> Ich bin damit beschäftigt, diesen Fall untersuchen zu lassen.

<sup>4)</sup> Ueber diese und einige gleichartige, bereits vollendete Untersuchungen, die mit Verbindungen aus anderen Reihen ausgeführt wurden, werde ich, aus Mangel an Zeit, erst in den nächsten Heften berichten.

Weniger klar bleibt die Beobachtung von Armstrong und Prevost, dass auch aus dem  $\alpha$ -Dinitrophenol, welches man bisher als:



betrachten durfte, mit Brom auch ein bei  $117^{\circ}$  schmelzendes Bromdinitrophenol entsteht<sup>1)</sup>.

Sollten nicht zwei der isomeren Bromdinitrophenole gleiche oder fast gleiche Schmelzpunkte besitzen, so müsste man für das  $\alpha$ -Dinitrophenol eine andere Formel wählen.

Ich will auf diesen Punkt nicht weiter eingehen, da sich mir in nächster Zeit zur ausführlichen Besprechung dieser Beziehungen Gelegenheit bietet.

Göttingen, den 25. Juli 1874.

### 312. E. Ostermayer: Ueber einige Derivate des Phenanthrens.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Schon vor längerer Zeit hatte ich zur weiteren Charakterisirung des Phenanthrens, dieses so sehr reactionsfähigen Kohlenwasserstoffes, mehrere neue Abkömmlinge desselben dargestellt. Es standen mir jedoch damals zu geringe Quantitäten davon zu Gebot, so dass ich meine Untersuchungen hierüber erst in jünster Zeit wieder aufgenommen habe, nachdem inzwischen von Graebe, und von Hayduckh Publikationen über diesen interessanten Kohlenwasserstoff erfolgt sind. Es sei mir gestattet zunächst auf die Gewinnung des Phenanthrens etwas näher einzugehen. Als ich seiner Zeit das Phenanthren isolirte, hatte ich es mit einem Material zu thun, welches nur noch wenig Anthracen enthielt und aus den Mutterlaugen der Anthracengewinnung im Grossen herstammte.

Das Phenanthren war in den schweren Oelen gelöst, noch nach der Abscheidung des Anthracens, und diesem Umstande dürfte es wohl hauptsächlich zuzuschreiben sein, dass dasselbe so lange übergangen wurde, wenn auch die Ansicht des Hrn. Schmidt über diesen Punkt (Siehe diese Berichte VII, 67) jedenfalls ihre Richtigkeit hat.

Nachdem es sich nun herausgestellt hat, dass das Rohanthracen grosse Massen von Phenanthren enthält, so ist die Gewinnung desselben aus diesem Rohmaterial selbstverständlich die Vortheilhafteste. Wiewohl im Allgemeinen die Methode von Graebe, das Phenanthren

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 406.