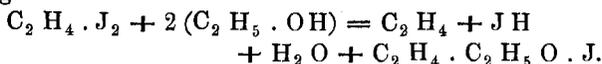


bedingt sei durch Jod im Entstehungsmomente, etwa nach folgender Gleichung:



Greifswald, Universitäts-Laboratorium, den 4. August 1874.

### 345. Rudolph Fittig und Ernst Mager: Beiträge zur Entscheidung derstellungsfrage in der aromatischen Gruppe.

(Eingegangen am 7. August.)

Der Eine von uns hat vor Kurzem (diese Ber. VII, 181) eine Zusammenstellung der einfacheren Disstitutionsprodukte des Benzols publizirt, wie sie sich aus den meisten und besten der seitherigen Untersuchungen ergibt. Dabei wurde indess bemerkt, dass noch Widersprüche vorhanden seien, und die Hoffnung ausgesprochen, dass diese durch die bereits begonnene Wiederholung der Versuche verschwinden würden.

Zu unserer persönlichen Informirung lag uns daran, einmal dieselben Reactionen vom Benzol bis zu den Dioxybenzolen in allen drei Reihen neben einander genau zu studiren und dabei namentlich auf den Verlauf der Reactionen und die etwa gebildeten Nebenprodukte sorgfältig Rücksicht zu nehmen. Wir theilen heute das erste Bruchstück dieser Arbeit, die längere Zeit in Anspruch nehmen wird, mit.

#### I. Para-Reihe.

1. Nitrobrombenzol. Die Nitrirung des Brombenzols wurde nach den Angaben von Zincke und Walker ausgeführt. Die beiden isomeren Verbindungen lassen sich, wegen ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Alkohol, ziemlich leicht von einander trennen und vollständig rein erhalten.

Eigenschaften: Lange, fast farblose, haarfeine Nadeln, in kaltem Alkohol schwer löslich. Schmelzp. 126—127°, Siedep. 255—256°<sup>1)</sup>. Destillirt ohne Zersetzung.

2. Bromanilin. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Destillation der mit Natronlauge versetzten Lösung erhalten und durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt.

<sup>1)</sup> Unsere Beobachtungen über die Eigenschaften der Verbindungen stimmen nicht genau mit denen früherer Beobachter überein. Wir bemerken, dass wir auf die Reinigung die allergrösste Sorgfalt verwandt haben. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte diente ein Geisler'sches Thermometer, dessen Nullpunkt und 100°-Punkt richtig war. Die Siedepunkte wurden mit einem Geisler'schen Thermometer nach Zincke bestimmt, bei denen immer der ganze Quecksilberfaden in Dampf war. Die Bestimmungen wurden regelmässig mit Präparaten von verschiedenen Bereitungen, mit verschiedenen Krystallisationen etc. wiederholt.

Eigenschaften: Grosse farblose, reguläre Octaëder. Schmelzp.  $63^{\circ}$ . Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Beim Erhitzen färbt sich die anfangs zu einer ganz wasserhellen Flüssigkeit schmelzende Verbindung plötzlich violettblau, dann destillirt eine farblose Flüssigkeit über, später setzen sich im Hals des Destillationsgefässes Krystalle an, und es bleibt eine dunkle Masse zurück, die sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe löst. Das flüssige Destillat erstarrt beim Abkühlen nicht und giebt bei abermaliger Destillation anfangs eine ziemliche Quantität einer zwischen  $180$  und  $190^{\circ}$  siedenden flüssigen Base, die sehr wahrscheinlich Anilin ist, dann wiederholen sich die oben beschriebenen Erscheinungen. Wir werden diese Reaction eingehender studiren.

Neben den Octaëdern erhielten wir regelmässig in kleiner Menge eine andere, in langen Nadeln krystallisirende Base, welche bei dem successiven Auskrystallisiren der octaëdrischen Verbindung in den letzten Mutterlaugen blieb und sich aus diesen meistens zuerst flüssig (als conc. alkoholische Lösung) abschied. Dieses Nebenprodukt ist bis jetzt noch nicht näher untersucht.

3. Bromphenol. Die reinen octaëdrischen Krystalle von Bromanilin wurden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure-Diazobrombenzol verwandelt, dieses in reinem krystallisirten Zustand abgeschieden, die ganz farblosen Krystalle in viel Wasser gelöst und die Lösung langsam zum Sieden erhitzt. Die Reaction verläuft sehr wenig glatt. Man erhält nur wenig Bromphenol und dieses ist schwer zu reinigen. Es scheidet sich viel Harz ab und bei der Destillation mit Wasser verflüchtigt sich neben Bromphenol, welches im Wasser gelöst bleibt, eine in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leichter lösliche, und daraus in Nadeln krystallisirende Verbindung, die mit den Wasserdämpfen äusserst leicht flüchtig ist.

Weit besser verläuft die Reaction bei Anwendung von schwefelsaurem Diazobrombenzol. Wir haben auch diese, sehr zerfliessliche Verbindung zunächst in ganz reinem, farblosem und krystallisirtem Zustande dargestellt und sie dann mit Wasser kurze Zeit im Sieden gehalten. Harzbildung fand gar nicht statt und mit den Wasserdämpfen ging nur Bromphenol über. Wir hielten das Abdestilliren mit den Wasserdämpfen unter diesen Verhältnissen für überflüssig, schüttelten die wässrige Flüssigkeit sammt dem darunter befindlichen Oel direkt mit Aether aus, destillirten den Aether ab und reinigten die Verbindung durch zweimalige Destillation. Bei der ersten entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffsäure, die offenbar von der Zersetzung eines Nebenproduktes herrührte; denn als wir das Destillat, nachdem es einige Tage neben Schwefelsäure und Aetzkalk gestanden hatte abermals destillirten, trat keine Bromwasserstoffsäure mehr auf. Es ging zwischen  $233$  und  $240^{\circ}$  über und wurde in zwei Portionen von

233 bis 235<sup>o</sup> und von 235 bis 240<sup>o</sup> aufgefangen. Das letztere Destillat erstarrte beim Abkühlen vollständig. Die feste Masse wurde abgepresst und von Neuem destillirt. Das erstere Destillat schied, als es einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, einen einzigen rundum ausgebildeten, klaren, farblosen Krystall ab, der beständig wächst und jetzt schon 1½ Centimeter gross ist. Wahrscheinlich wird allmählig die ganze Flüssigkeit verschwinden und in den einen Krystall übergehen.

**Eigenschaften:** Grosse, durchsichtige, wasserhelle, wahrscheinlich monokline Krystalle. Schmelzp. 63—64<sup>o</sup>, Siedep. 238<sup>o</sup>. Destillirt fast vollständig unzersetzt. Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder. Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt ausserordentlich. Uebergiesst man die ganz reinen Krystalle mit wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so verändern sie sich nicht, aber schon die Wärme der Hand reicht hin, um sie unter dem Wasser zum Schmelzen zu bringen. Beim nachherigen Abkühlen auf eine Zimmertemperatur von 25<sup>o</sup> erstarren die Oeltropfen unter dem Wasser vollständig wieder.

Diese Verbindung hat alle Eigenschaften des von Hübner aus Bromsalicylsäure und später auch aus Phenol erhaltenen Bromphenols. In unserer Zusammenstellung, S. 181 dieser Berichte, muss demnach diese Verbindung aus Reihe 2 in Reihe 3 gesetzt werden. Wir haben schon damals bemerkt, dass diese Umstellung wahrscheinlich erforderlich sein würde, aber damals lag nur die Angabe von Griess vor, dass das von ihm aus dem octaëdrischen Bromanilin erhaltene, aber nicht genau studirte Bromphenol flüssig sei. In der früheren Mittheilung hat der Eine von uns auch schon darauf aufmerksam gemacht, dass dieses Bromphenol wegen seiner Bildung aus Metabromorthoxybenzoësäure nur eine Para- oder Ortho-, aber keine Metaverbindung sein kann.

4. Dioxybenzol. Das reine, constant schmelzende und constant siedende Bromphenol wurde mit Kalihydrat und wenig Wasser so lange bei möglichst niedriger Temperatur im Schmelzen gehalten, bis eine herausgenommene Probe mit Salzsäure kein Bromphenol mehr abschied, dann die Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein brauner Syrup, der über Schwefelsäure erstarrte und bei nachheriger Destillation anfänglich ein rasch krystallinisch erstarrendes Destillat, später eine geringe Menge einer dicken, an der Luft Wasser anziehenden und auch über Schwefelsäure nur theilweise erstarrenden Flüssigkeit lieferte. Das krystallinisch erstarrende Destillat bestand nur aus Resorcin und enthielt keine nachweisbare Spur von Hydrochinon oder Brenzcatechin. Wir haben unsere Verbindung auf das sorgfältigste mit dem aus Galbanum bereiteten Resorcin verglichen und ihre Identität damit mit absoluter Gewissheit

festgestellt. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtung gemacht, dass es kein besseres Mittel giebt, das Resorcin sofort in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, als das Umkrystallisiren aus reinem, wasserfreiem Benzol. Darin löst sich das Resorcin beim Erwärmen ziemlich leicht auf und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus und zwar in grossen, durchsichtigen, völlig farblosen Nadeln. Selbst aus unreinem, dunkel gefärbtem Resorcin erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol sofort farblose Krystalle, und diese verändern sich, wie es scheint, an der Luft und am Lichte nicht.

In diesem Zustande der Reinheit scheint bisher noch kein Chemiker das Resorcin unter Händen gehabt zu haben, wenigstens liegt der Schmelzpunkt erheblich höher, als nach den bisherigen Angaben, nämlich bei  $110^{\circ}$ . Hlasiwetz (Ann. 130, 356) fand den Schmelzpunkt bei  $99^{\circ}$ ; Kopp (diese Ber. VI, 447) bei  $98-99^{\circ}$ ; Oppenheim und Vogt (Ann. Suppl. 6, 376) bei  $104^{\circ}$ ; Wurster und Nölting (diese Ber. VII, 906) bei  $102^{\circ}$ . Alle diese Angaben sind ungenau.

Das Resorcin aus Bromphenol krystallisirte aus Benzol in vollkommen gleichen Krystallen, wie das aus Galbanum. Sein Schmelzpunkt war genau derselbe. Zwei Proben der beiden Körper von verschiedenem Ursprung in engen Röhren an demselben Thermometer erhitzt, schmolzen völlig gleichzeitig. Gegen Eisenchlorid verhielten sie sich ebenfalls ganz gleich, ebenso gegen Bromwasser. Das letztere Verhalten, welches von Hlasiwetz angegeben ist, liefert ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für das Resorcin. Tröpfelt man in eine wässrige Resorcinlösung (welche nur wenige Milligramm zu enthalten braucht) vorsichtig Bromwasser, bis eine starke, bleibende Trübung entsteht, so gesteht nach wenig Augenblicken die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei von nadelförmigen Krystallen, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen und bekanntlich Tribromresorcin sind.

Die Ausbeute an Resorcin aus dem Parabrombenzol ist eine recht befriedigende. Aus 1.5 Grm. erhielten wir ungefähr 0.5 Grm. reines Resorcin.

Es darf nach diesen Versuchen als ein feststehendes Factum angesehen werden, dass das Parabromphenol mit schmelzendem Kalihydrat Resorcin und neben diesem kein anderes zweiatomiges Phenol liefert.

Manche Chemiker werden geneigt sein, daraus den Schluss zu ziehen, dass das Resorcin der Parareihe angehöre, und man kann zu Gunsten dieser Annahme noch anführen, dass der Uebergang von Körpern der Parareihe in Resorcin jetzt durch drei Thatsachen nachgewiesen ist; denn ausser dem Bromphenol, welches wie oben schon bemerkt, nicht der Metareihe angehören kann, liefern auch die Brom-

benzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure, welche beide mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure geben, mit schmelzendem Kalihydrat nur Resorcin.

Ein solcher Schluss steht in direktestem Widerspruch mit den Angaben von Körner und Wurster und Nöltling, nach welchen das aus Dinitrobenzol entstehende Jod- resp. Bromphenol mit Kalihydrat Resorcin liefert. Wir haben keine Veranlassung, an der Richtigkeit dieser Angaben zu zweifeln und enthalten uns einstweilen jedes theoretischen Schlusses. Wir werden darauf, nach der Beendigung unserer Arbeit, wenn wir alle drei Bromnitrobenzole untersucht haben, zurückkommen.

## II. Orthoreihe.

1. Bromnitrobenzol. Eigenschaften: Lange, schwachgelbliche, durchsichtige, spiessige Krystalle. Schmelzp.  $41-41^{\circ}.5$ . Siedep.  $261^{\circ}$ . Hübner und Alsberg, welche den Schmelzpunkt bei  $37^{\circ}$  und den Siedepunkt bei  $250-251^{\circ}$  fanden, haben die Verbindung offenbar nicht in ganz reinem Zustande gehabt.

2. Bromanilin. Eigenschaften: Vollkommen farblose Krystallmasse. Schmelzp.  $31-31^{\circ}.5$ . Siedep.  $229^{\circ}$ . Lässt sich ohne Zersetzung destilliren und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Paraverbindung.

Hübner und Alsberg geben an, dass das direkt erhaltene und mit den Wasserdämpfen abdestillirte Bromanilin nicht sofort, sondern erst bei starker Abkühlung erstarre und dann rasch abgepresst werden müsse. Wir haben dieselbe Beobachtung gemacht und konnten anfänglich unsere Verbindung auch nur auf diese Weise fest erhalten. Um zu erfahren, warum die direkt erhaltene Base nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarre, haben wir das Papier, mit welchem die feste Verbindung im Eishause abgepresst worden war, mit Wasser destillirt. Wir erhielten so eine flüssige, nicht erstarrende Base. Diese wurde in überschüssiger verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten schied sich ein in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer lösliches Salz ab. Dieses war reines Orthobromanilin-Salz. Aus seiner wässrigen Lösung schied Ammoniak die reine Base ab, welche jetzt schon in der Flüssigkeit, bei einer Zimmertemperatur von  $25^{\circ}$ , sofort krystallinisch erstarrte. Beim Verdunsten der Mutterlauge von diesem salzsauren Salz wurde noch eine zweite Krystallisation desselben Salzes erhalten. Nach weiterem Eindampfen aber krystallisirte ein ganz anders aussehendes Salz in kleiner Menge aus, welches mit Ammoniak eine flüssig bleibende Base giebt. Wir haben die Zusammensetzung dieser, dem Orthobromanilin in geringer Menge beigemengten und seine Eigenschaften so wesentlich modifi-

renden Base bis jetzt noch nicht ermittelt, werden später aber Näheres darüber mittheilen.

Die Untersuchung des Orthobromphenols ist noch nicht beendet.  
Tübingen, den 4. August 1874.

## Untersuchungen über die synthetische Darstellung von aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 8. August.)

Die folgenden Mittheilungen enthalten eingehendere Studien über die in diesen Berichten schon mehrfach besprochene Einwirkung der Aldehyde auf Kohlenwasserstoffe und Phenole. Daran schliesst sich eine Arbeit, worin gezeigt wird, dass die aromatischen Ketonalkohole sich ebenfalls mit Kohlenwasserstoffen unter Wasseraustritt verbinden, und endlich eine Untersuchung über die Phtaleine des Resorcins und des Orcins.

### I.

#### 346. Othmar Zeidler: Verbindungen von Chloral mit Brom- und Chlorbenzol.

(Auszug aus dessen Inauguraldissertation.)

##### Dimonobromphenyltrichloräthan.

1 Theil Brombenzol und 2 Theile Chloralanhydrid werden mit dem 4—5fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure längere Zeit unter häufigem Umschütteln digerirt, indem man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

Wenn die Ausscheidung einer weissen, kittartigen Masse nicht mehr zunimmt, wird viel Wasser hinzugesetzt und das ausgeschiedene Oel, welches an der Luft krystallinisch erstarrt, stark mit Wasser gewaschen und aus heissem Aether-Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist in Benzol unlöslich, in kaltem Alkohol und in Eisessig sehr schwer, in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether leichter, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen seidglänzenden Nadeln, aus einem Gemisch von Alkohol, Aether und Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff in grossen, compacten Krystallen. Schmelzpunkt 139—141°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ . Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung erhält man aus diesem Körper das:

##### Dimonobromphenyldichloräthylen.

Die durch 10stündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischen Kali und Waschen mit Wasser erhaltene Substanz wird, nach mehr-