

der sich dadurch verletzt fühlt, dass seine quantitative Controlle „mir eine willkommene Bestätigung“ ist, so lag eine solche Empfindlichkeit völlig ausser menschlicher Berechnung.

Was übrigens Hrn. Schneider's Schlussrede betrifft, so glaube ich, hat es noch niemals Anstoss erregt, wenn man das fast unzweifelhafte Ergebniss einer quantitativen Controlle als „eine **willkommene** Bestätigung“ (und nicht „kurzweg als eine Bestätigung“, wie Hr. Schneider tendenziös citirt) begrüsst.

Darmstadt, im April 1875.

#### 148. A. Ladenburg: Ueber isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols.

(Eingegangen am 17. April.)

Vor einiger Zeit habe ich nachzuweisen versucht, dass nur drei isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols existiren können. Wenn ich auch, wie ich damals hervorhob, den Beweis nicht für absolut streng halte und augenblicklich mit weiteren experimentellen Belegen zum Nachweis dieses Satzes beschäftigt bin, so erscheint es mir doch jetzt schon unwahrscheinlich, dass gegen denselben sprechende That-sachen aufgefunden werden könnten. Nun sind aber in der letzten Zeit von drei verschiedenen Forschern Mittheilungen erschienen, welche gerade nach dieser Richtung hin positive Behauptungen aufstellen.

Zunächst will Hlasiwetz aus dem Gentianin ein zweites Dioxybenzol dargestellt haben. Bei der bekannten Gewissenhaftigkeit und dem grossem Geschick dieses Forschers bin ich natürlich weit entfernt, die angegebenen Thatsachen irgendwie bezweifeln zu wollen, doch glaube ich, dass sie einer anderen Deutung fähig sind. Mir scheint nämlich dieses Dioxybenzol mit dem Hydrochinon identisch zu sein und ich finde die Beweise für meine Ansicht in Hlasiwetz' Ab-handlung. Allerdings sind geringe Verschiedenheiten zwischen beiden Körpern von diesem Chemiker beobachtet, ich kann aber kaum zweifeln, dass diese bei näherer Untersuchung sich als zufällig erweisen werden.

Weiter hat dann Fittica kürzlich die Mittheilung der Entdeckung einer vierten Nitrobenzoësäure gemacht, doch genügt fast schon das Lesen der Abhandlung, um ihren wahren Werth zu erkennen. Dass ein Gegenstand, der schon so häufig und von so tüchtigen Forschern untersucht wurde, so unrichtig erkannt wäre, wie dies dort mitgetheilt wird, ist schon sehr auffallend, geradezu unbegreiflich aber wäre es, wie die so vielfach dargestellte Metanitrobenzoësäure 15° niedriger schmelzen und eine ganz andere Amidosäure liefern sollte, als bisher angenommen war, dass dagegen die bekannte Metamidobenzoësäure

aus einer bisher nicht dargestellten Nitrosäure gewonnen werden könnte. Immerhin aber schienen mir meine Zweifel über die Richtigkeit der Fittica'schen Angaben erst dann objectiven Werth zu erhalten, wenn ich mich durch besondere Versuche über die bei der Nitrirung der Benzoëssäure entstehenden Produkte orientirt hatte. Dabei bin ich nun zu folgenden Resultaten gelangt. Die weitaus grösste Menge der Benzoëssäure wird hierbei in Metanitrobenzoëssäure vom Schmelzpunkt  $141^{\circ}.5$  übergeführt und diese Säure lässt sich den Angaben Fittica's entgegen nicht wieder in zwei andere Säuren von den Schmelzpunkten  $125^{\circ}$  und  $178^{\circ}$  spalten. Als ich sie wieder in Barytsalz verwandelt hatte und dieses durch Umkrystallisiren in mehrere Theile zerlegt und aus jedem die Säure dargestellt hatte, fand ich den Schmelzpunkt derselben übereinstimmend  $141^{\circ}$  <sup>1)</sup>. Neben dieser Säure entstehen noch Ortho- und Paranitrobenzoëssäure, während die erstere bereits von Griess unter den Reactionsprodukten gefunden wurde. Dass auch Paranitrobenzoëssäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoëssäure entstehe, ist kürzlich von Erlenmeyer als eine von zwei Möglichkeiten ausgesprochen worden, um die auch diesem Forscher unrichtig erscheinenden Angaben Fittica's zu berichtigen.

Die Isolirung der Paranitrobenzoëssäure bietet keine besondere Schwierigkeiten, es gelingt dieselbe sogar leichter als die der Ortho-nitrobenzoëssäure, wenn man zur Trennung die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze benutzt. Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisationen lässt sich durch HCl eine Substanz abscheiden, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $232 - 235^{\circ}$ , schmilzt und die Zusammensetzung von Nitrobenzoëssäure besitzt (gef. C 50.47 und H 3.46 ber. C 50.30 und H 2.99); Paranitrobenzoëssäure aus Paranitrotoluol schmilzt nach meinen Versuchen bei  $233 - 237^{\circ}$ , Erlenmeyer gab kürzlich  $238^{\circ}$  an.

Eine Nitrobenzoëssäure von constantem Schmelzpunkt  $178^{\circ} - 179^{\circ}$ , wie sie Fittica behauptet gefunden zu haben, liess sich nicht isoliren. Für mich ist es zweifellos, dass eine solche nicht existirt.

Limpricht hat offenbar eine andere Anschauung über Fittica's Mittheilung gehabt als ich, denn er liess sich durch dieselbe verleiten vorläufige Mittheilungen über vier isomere Brombenzolsulfosäuren zu machen. Einstweilen kann ich über die Berechtigung einer derartigen Angabe nichts weiter bemerken, halte aber die Thatsache nicht für festgestellt.

Schliesslich spreche ich Hrn. Krecke, der mich bei dieser Arbeit wesentlich unterstützte, meinen besten Dank aus.

Berlin, April 1875.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Mittheilung von Griess in diesem Hefte S. 526. W.