

befördert man die Abscheidung desselben. Wir haben uns von der Bildung dieses Körpers nicht bloß durch die Analyse überzeugt, sondern dasselbe in Dichloranilin (Schmelzpunkt 50°) und Letzteres in gewöhnliches, festes *p*-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 53°) übergeführt.

Die Bildung von $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) durch Chloriren von *m*-Chlornitrobenzol ist eine weitere Bestätigung, der schon häufig gemachten Beobachtung¹⁾, dass die Substitution in Meta-Derivaten genau so wie in der Stammsubstanz erfolgt. Aus C_6H_5Cl erhält man durch Chloriren *p*- $C_6H_4Cl_2$, neben sehr wenig *o*- $C_6H_4Cl_2$ und ganz ebenso geht beim Chloriren des *m*- $C_6H_4Cl(NO_2)$ das Chlor an die Parastelle. Es entsteht also 1, 3, 4 Dichlornitrobenzol (Chlor bei 1, 4). Ob hierbei auch etwas 1, 2, 3 Dichlornitrobenzol (oder 1, 6, 3 — die Nitrogruppe stets bei 3) entsteht, müssen wir dahin gestellt sein lassen. Die vom $C_6H_4Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) abgesaugte Flüssigkeit enthält noch viel von diesem Körper gelöst. Wir reducirten sie und erhielten durch Fractioniren der gebildeten Basen eine ansehnliche Menge festen Dichloranilins (Schmelzpunkt 50°). Entsteht also noch ein isomeres Dichlornitrobenzol, so kann dies nur in untergeordneter Menge geschehen.

St. Petersburg, den $\frac{1. \text{ November}}{20. \text{ October}}$ 1875.

411 V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 5. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren habe ich ein Verfahren angegeben zur Synthese aromatischer Säuren bestehend in der Einwirkung von Cyankalium auf substituirte Nitroverbindungen der Benzolreihe. Ich erhielt nach dieser Methode verschiedene Uebergänge zwischen den bisubstituirten Benzolderivaten, welche vollständig untereinander stimmten, und war daher mit einiger Wahrscheinlichkeit berechtigt, auf den Zusammenhang zwischen den zu den 3 isomeren Reihen des Benzols gehörenden Derivaten zu schliessen, — zumal da andere Uebergänge nur in einzelnen Reihen ausgeführt waren und die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung daher nicht ausgeschlossen war.

Seitdem ist die Frage über die Structur der Benzolderivate vielfach bearbeitet worden, und man kann sagen, dass sie gegenwärtig, innerhalb der ihr gestellten Aufgabe, definitiv gelöst ist durch die

¹⁾ Vgl. Nölting, diese Ber. VIII, 1093.

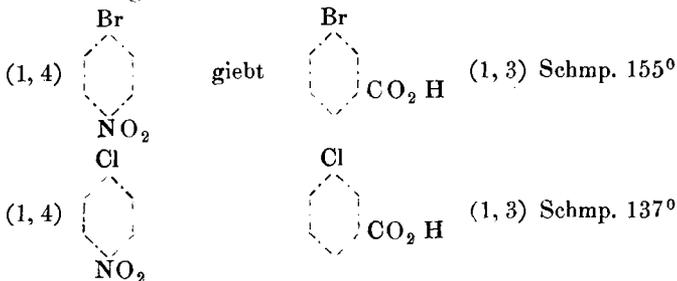
Untersuchungen von V. Meyer, Wurster, Salkowsky und besonders durch die umfassenden Arbeiten von Griess (diese Ber. V, 192 und VII, 1223) und von Körner (*Gazzetta Chim.* 1874, p. 306), welcher eine neue Methode der Ortsbestimmung in weitgehender Weise zur Durchführung gebracht hat.

Der jetzt sicher festgestellte Zusammenhang der Benzolbiderivate der drei isomeren Reihen ist aus folgender Zusammenstellung ihrer wichtigsten Repräsentanten ersichtlich:

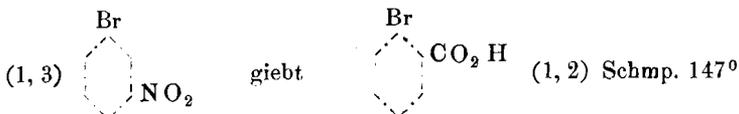
| 1, 2 Reihe. | 1, 3 Reihe. | 1, 4 Reihe. |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| Flücht. Nitrophenol, | Gew. Dinitrobenzol, | Hydrochinon, |
| Salicylsäure, | Oxybenzoësäure, | Paraoxybenzoësäure, |
| Phtalsäure. | Isophtalsäure. | Terephtalsäure. |

Es fragte sich nun, in welcher Weise die von mir erhaltenen factischen Resultate, durch welche ein anderer Zusammenhang festgestellt zu sein schien, zu erklären wären. Es konnten sogenannte Umlagerungen stattgefunden haben, aber „bei der Uebereinstimmung der von mir erhaltenen Uebergänge schienen mir derartige systematische Umlagerungen vorläufig nicht erklärlich.“ (D. Ber. VII, 1147). Betrachtet man aber diese Uebergänge auf Grund der neueren Resultate, so bemerkt man leicht, dass den scheinbar anormalen Uebergängen eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit zu Grunde liegt.

Aus (1, 4) Bromnitrobenzol (bei 125° schmelzend) und aus (1, 4) Chlornitrobenzol (bei 83° schmelzend) erhielt ich (1, 3) Chlor- und Brombenzoësäure. Wiederholte Versuche haben die Richtigkeit dieses Resultates bestätigt:



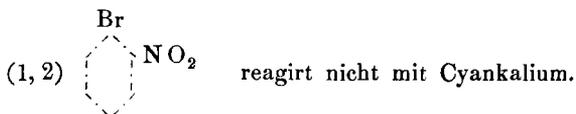
Ferner erhielt ich aus (1, 3) Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzol (aus gewöhnlichem Dinitrobenzol) die entsprechenden (1, 2) Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäuren:



Die hierbei entstehende Chlorbenzoësäure ist die gewöhnliche Chlorsalicylsäure (1, 2). Die zuerst von mir auf diese Weise erhaltene

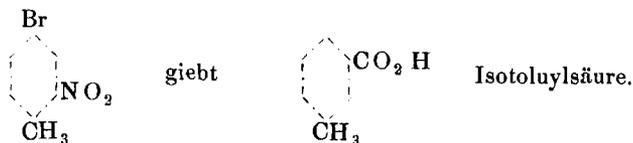
(1, 2) Jodbenzoëssäure schmilzt bei 157°. Derselbe Schmelzpunkt wird von Kekulé bestätigt, welcher diese Säure durch Oxydation von (1, 2) Jodtoluol mittelst Salpetersäure erhielt¹⁾. Den Schmelzpunkt der Orthobrombenzoëssäure fand ich zu 137—138°. Auch Zincke erhielt aus (1, 3) Bromnitrobenzol nach meinem Verfahren durch Einwirkung von Cyankalium ausschliesslich Orthobrombenzoëssäure²⁾ mit den von mir angegebenen Eigenschaften. In grösserer Menge erhielt er dieselbe Säure durch Oxydation von (1, 2) Bromtoluol mittelst Salpetersäure. Durch vielfache Krystallisation ihres Bariumsalzes aus Alkohol bestimmter Concentration gelang es ihm, ihren Schmelzpunkt auf 147—148° zu erhöhen. Letztere Angabe ist daher als der richtige Schmelzpunkt der Orthobrombenzoëssäure anzunehmen.

Aus (1, 2) Chlor- und Bromnitrobenzol endlich gelang es mir nicht, durch Einwirkung von Cyankalium eine Säure zu erhalten:



Es zeigt sich mithin bei diesen normal verlaufenden Reactionen eine bestimmte Regelmässigkeit. Die Nitrogruppe tritt aus, während die Cyangruppe eintritt; letztere tauscht aber nicht direct die Nitrogruppe aus, sondern stellt sich benachbart zu derselben und zwar näher zum Halogen hin. Bei den (1, 2)-Verbindungen ist dieses nicht möglich und findet daher auch keine Reaction statt.

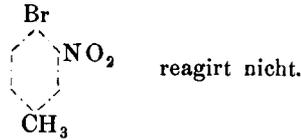
Ganz dieselben Verhältnisse zeigen sich auch bei den von mir untersuchten Bromnitrotoluolen³⁾. Das durch Nitriren von Parabromtoluol (1, 4) entstehende, feste, bei 43° schmelzende Bromnitrotoluol enthält die Nitrogruppe in der Stellung 3, da durch Amidirung und Ersetzung von Brom durch Wasserstoff (1, 2) Toluidin entsteht. Das andere zugleich entstehende, flüssige Bromnitrotoluol enthält daher die Nitrogruppe in 2. Ersteres giebt durch Einwirkung von Cyankalium und Ersetzung von Brom durch Wasserstoff Isotoluylsäure mit dem Schmelzpunkt 108—109°, welcher auch von Fittig bestätigt wurde. Das flüssige Bromnitrotoluol reagirt dagegen nicht mit Cyankalium:



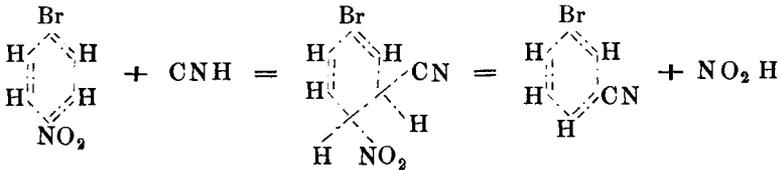
¹⁾ Diese Ber. VII, 1007.

²⁾ Ibid. VII, 1502.

³⁾ Ibid.



Dies sind die factischen Ergebnisse bei der Einwirkung von Cyankalium auf Halogennitroverbindungen. Es ist offenbar, dass hierbei nicht eine Reaction gewöhnlicher doppelter Umsetzung stattfindet. Vielmehr ist die Reaction, wie häufig in analogen Fällen, durch eine Addition und Abspaltung zu erklären. Die zugleich stattfindende eigenthümliche Regelmässigkeit lässt sich nur durch folgenden Mechanismus der Reaction deuten. Beim Erhitzen mit Cyankalium findet eine Addition von Cyanwasserstoff statt, indem zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome des Benzolringes sich theilweise trennen und die Cyangruppe sich neben die Nitrogruppe stellt; sodann findet sogleich, befördert durch die Anwesenheit von Kali, die Abspaltung von salpetriger Säure statt (deren Auftreten stets bei der Reaction wahrgenommen wurde), wodurch der normale Benzolring wiederhergestellt wird:



Ganz in derselben Weise lässt sich der Mechanismus der Reaction auch bei der Metastellung (1, 3) der heiden Gruppen darstellen. Wenn dagegen beide Gruppen benachbart sind, sich in der Orthostellung befinden, so ist die Addition nicht möglich, findet also keine Reaction statt.

Wenn diese Deutung der Reaction richtig war, musste sie sich auch an anderen Halogennitroprodukten bestätigen. Man brauchte nur solche Produkte bestimmter Structur zu untersuchen, bei denen die Addition in oben angenommener Richtung möglich oder nicht möglich war. Stimmt die Resultate mit der Voraussetzung, so dürfte das als eine Bestätigung der obigen Annahme gelten.

Ich habe nun verschiedene Bromnitroderivate in dieser Richtung untersucht und habe die Deutung des Mechanismus der Reaction bestätigt gefunden.

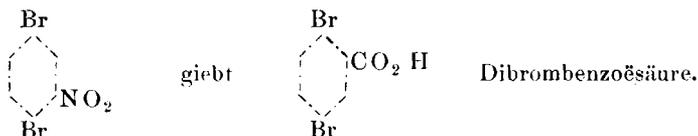
Zuerst hielt ich es jedoch für angezeigt, die Reaction in einigen anderen Beziehungen zu untersuchen. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich die Halogennitroverbindungen mit Cyankalium erhitzt, dann gleich mit Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht und so direct die Säuren erhalten. Es fragte sich, ob hier-

bei als Zwischenprodukte zuerst Nitrile entstehen. Es gelang mir jedoch nicht, beim Erhitzen von (1, 4) und (1, 3) Bromnitrobenzol mit alkoholischem Cyankalium die Bildung von Nitrilen in nachweisbarer Menge aufzufinden; vielmehr hatten sich direct die entsprechenden (1, 3) und (1, 2) Brombenzoësauren gebildet. Dass die Nitrile nicht aufgefunden werden konnten, spricht jedoch nicht gegen ihre Bildung als intermediäre Produkte, da bei der hohen Reactionstemperatur (180—250°), zumal bei Gegenwart von Cyankalium und Ammoniumcarbonat (das stets in beträchtlicher Menge gebildet wird), alle Bedingungen zu ihrer directen Ueberführung in Säuren gegeben sind. Es kann daher das Kochen mit Alkalien nach der Einwirkung von Cyankalium bei dieser Reaction als meist unnöthig betrachtet werden.

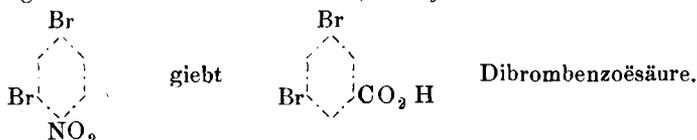
Ferner hielt ich es für angezeigt, die Einwirkung von Cyannatrium und anderen Cyaniden an Stelle des Cyankaliums zu untersuchen, da, wie es lange bekannt war und noch neulich durch die schönen Versuche von Kolbe festgestellt ist, Natriumverbindungen zuweilen in einer andern Richtung wirken als Kaliumverbindungen. Ich erhitze daher (1, 4) Bromnitrobenzol mit alkoholischem Cyannatrium auf 180° und erhielt in grösserer Menge ausschliesslich bei 154° schmelzende (1, 3) Brombenzoësaure. Cyannatrium wirkt daher bei dieser Reaction ganz in derselben Weise wie Cyankalium, wie das auch bei der angenommenen Additionsreaction nicht anders zu erwarten war. Ferner erhitze ich (1, 4) Bromnitrobenzol mit Cyanquecksilber in alkoholischer Lösung auf 200—250°, es fand keine Säure- oder Nitrilbildung statt; bei höherer Temperatur explodirten stets die Röhren.

Ich schritt nun zur Untersuchung der Nitroprodukte höher bromirter Benzole.

1) Nitro-(1, 4)Dibrombenzol. Beim Nitriren von gewöhnlichem, bei 89° schmelzendem Paradibrombenzol entsteht nur ein Mononitroprodukt, das bei 84° schmilzt und in welchem die Nitrogruppe nur eine relative Stellung haben kann. Dasselbe reagirt mit alkoholischem Cyankalium schon bei 120—140° und giebt eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Dibrombenzoësaure, die bei 151 bis 152° schmolz (vergl. d. Ber. VII, 1145). Die Structur dieser Dibrombenzoësaure kann, da die beiden Bromatome unverändert bleiben, nicht zweifelhaft sein. Ihre Bildung aus dem Nitrodibrombenzol, entsprechend der angenommenen Additionsweise, ist aus folgenden graphischen Formeln ersichtlich:

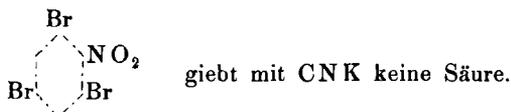


2) Nitro-(1,3)Dibrombenzol. (1,3) Dibrombenzol giebt bei der Einwirkung von Salpetersäure hauptsächlich ein Mononitroprodukt, das bei 61° schmilzt und in welchem die Nitrogruppe die Stellung 4 (=6) einnimmt (vergl. Körner, *Gazzetta chim.* 1874, p. 363). Dasselbe reagirt mit alkoholischem Cyankalium erst gegen 250° , wobei häufig Explosionen stattfanden; das Eintreten der Reaction war durch das Auftreten von Kaliumnitrit und Ammoniumcarbonat gekennzeichnet. Aus dem Produkt wurde die entstandene Säure mit Salzsäure gefällt, durch wiederholtes Lösen in Ammoniumcarbonat und Kochen mit Thierkohle entfärbt und in das Bariumsalz durch Kochen mit Bariumcarbonat übergeführt. Dasselbe wurde durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt beim Abkühlen in concentrirten, feinen Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist es wasserfrei. Eine Bestimmung des Bariumgehaltes entsprach der Formel $(C_7 H_3 Br_2 O_2)_2 Ba$ (gefunden 19.3 pCt. Ba, berechnet 19.7 pCt.). Die aus dem wiederholt umkrystallisirten Bariumsalz abgeschiedene Dibrombenzoësäure sublimirte in flachen Nadeln und schmolz bei 208 bis 209° ; sie ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in Flocken aus. Eine nähere Untersuchung der Säure lag nicht im Plane der Arbeit. Die so entstehende Dibrombenzoësäure besitzt wahrscheinlich, bei Annahme der oben erwähnten Regelmässigkeit in der Blausäureaddition, die symmetrische Structur:

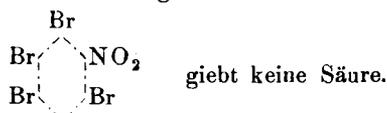


Beide eben erwähnten Nitrodibrombenzole geben mithin Dibrombenzoësäuren, da die Addition von CNH in der angenommenen Weise möglich ist. Es erübrigte noch, solche Nitrobromprodukte zu untersuchen, in welchen die Nitrogruppe von zwei Bromatomen begrenzt ist, eine Addition mithin nicht stattfinden kann.

3) Nitro-(1,3,5)Tribrombenzol $C_6 H_2 Br_3 (NO_2)$. Das aus gewöhnlichem Tribromanilin entstehende, bei $118^{\circ}.5$ schmelzende symmetrische Tribrombenzol (1,3,5) giebt beim Nitriren unter gewissen Bedingungen (s. die folgende Abhandlung) ein bei 125° schmelzendes Mononitroprodukt, in welchem die Nitrogruppe nur eine relative Stellung haben kann, da alle 3 Wasserstoffatome gleichwerthig sind. Dasselbe wurde mit alkoholischem Cyankalium bis auf 250° erhitzt, wobei meistens die Röhren explodirten. Aus dem Reactionsprodukt gelang es nicht, eine Säure abzuscheiden; es waren in geringer Menge phenolartige Körper entstanden, aus welchen aber durch Kochen mit Bariumcarbonat keine Säure gewonnen werden konnte.

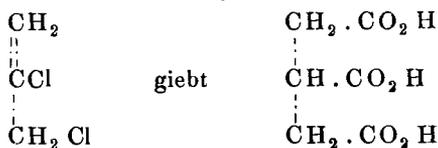


4) Nitrotetrabrombenzol $\text{C}_6\text{HBr}_4(\text{NO}_2)$. Indem man in dem gewöhnlichen Tribromanilin die Amidogruppe durch Brom ersetzt (s. die folg. Abb.), erhält man ein bei $98 - 99^\circ$ schmelzendes Tetrabrombenzol von der Structur (1, 3, 5 Br). Dasselbe giebt beim Nitriren ein Mononitroprodukt, das bei 96° schmilzt und in welchem die Stellung der Nitrogruppe nicht zweifelhaft ist. Beim Erhitzen mit Cyankalium konnte aus demselben ebensowenig, wie aus dem Nitrotribrombenzol eine Säure gewonnen werden:

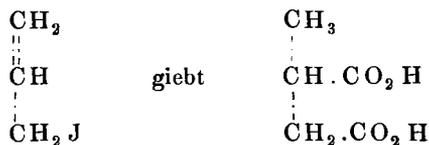


Es bestätigen mithin diese Versuche die obige Annahme, dass die Einwirkung von Cyankalium auf Halogennitroverbindungen der Benzolgruppe durch eine gesetzmässige, durch die relative Stellung der Gruppen bedingte Additionsweise zu erklären ist, und ist es kaum zweifelhaft, dass Cyankalium in gewissen Fällen in der Art einwirkt, dass Cyanwasserstoff addirt wird.

Bei einem Rückblick auf die Literatur ergab es sich, dass eine derartige Einwirkung schon mehrfach beobachtet worden ist. So erhielt Claus (d. Ber. V, 360, Ann. Chem. Pharm. 170, 126) aus Dichlorglycid beim Erhitzen mit Cyankalium die Tricarballysäure:



Ferner erhielt er aus Allyljodid mit CNK ein Dicyanid, das beim Kochen mit Kalilauge gew. Brenzweinsäure gab (d. Ber. V, 612):



Claus erklärt die Bildung der Tricarballysäure durch eine Anlagerung von CNH an die zuerst entstehende Chlorcrotonsäure. Interessant ist, dass Claus aus Monochlorpropylen $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2$, wie auch aus Acetonchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ keine Säure erhalten konnte (d. Ber. VIII, 101). Ebenso erweisen sich die Säuren der Oelsäurereihe nicht fähig, CNH zu addiren. Claus kommt zu dem

Schluss, dass es wesentlich von der Stellung der Halogenatome abhängt, ob CNH addirt wird oder nicht. Die vorübergehenden Untersuchungen lassen nun bei den Benzolderivaten eine bestimmte Regelmässigkeit in dieser Beziehung deutlich hervortreten. Es dürfte angezeigt sein, derartigen Additionsreactionen in Zukunft grössere Berücksichtigung zu schenken, und könnten manche anormal verlaufende Reactionen hierdurch Erklärung finden.

Durch die gegebene Erklärung der Einwirkung von Cyankalium auf Halogennitrobenzole glaube ich die letzten Einwände, welche sich noch gegen die neueren Ortsbestimmungen in der Benzolreihe erheben konnten, beseitigt zu haben, und gereicht es mir zur Befriedigung, mich den neueren Resultaten ganz anschliessen zu können.

412. V. v. Richter: Ueber einige Substitutionsprodukte des Benzols.

(Eingegangen am 5. Novbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Untersuchungen hatte ich Veranlassung verschiedene substituirte Benzole darzustellen, und dürften einige auf dieselben bezügliche Beobachtungen, welche frühere Angaben theils bestätigen, theils ergänzen, Erwähnung verdienen.

1) (1,3)-Dibrombenzol. Dasselbe wird gewöhnlich aus Dibromacetanilin dargestellt, welches durch Einwirkung von Bromwasser auf Acetanilin entsteht. Lässt man Bromdämpfe durch in Wasser suspendirtes oder in concentrirter Essigsäure theilweise gelöstes Acetanilin streichen, so wird ein Molekül Brom sehr rasch verschluckt. Die weitere Absorbtion von Brom findet jedoch nur sehr langsam statt; auch nach längerem Stehen ist viel freies Brom vorhanden. Beim Erwärmen wird durch die gebildete Bromwasserstoffsäure Acetanilin (oder das Monobromprodukt) verseift und es entsteht sehr viel Tribromanilin. Die Ausbeute an Dibromanilin ist nur sehr gering. Ich habe es zweckmässiger gefunden das (1, 3) Dibrombenzol aus (1, 3) Bromnitrobenzol darzustellen; letzteres erhält man aus gew. Dinitrobenzol oder nach Wurster aus Nitrobromacetanilin. Die Ueberführung von (1, 3) Bromnitrobenzol in (1, 3) Dibrombenzol ist von Wurster und Grube beschrieben und wurde auch von mir vor längerer Zeit ausgeführt. Zu den Angaben der letzteren habe ich folgendes hinzuzufügen. Fügt man zu der salpetersauren Diazoverbindung Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur, so fällt das Perbromid als Oel aus, welches später erstarrt. Durch Kochen desselben mit Alkohol erhält man grösstentheils Dibrombenzol, welches man durch Destillation reinigt. Fügt man aber Bromwasser zu der mit Eis gekühlten Diazoverbindung, so