

auch wirklich existenzfähig sind; doch auch dann, wenn dies nicht der Fall sein sollte, dürfen wir hoffen, dass die Erkenntniss allgemeinerer Gesetzmässigkeiten bezüglich der Existenzfähigkeit und der Synthese chemischer Verbindungen, uns die wirkliche Darstellung so vieler isomerer Verbindungen ersparen werde, in ähnlicher Weise wie wir bereits heute nicht mehr daran denken, die vielen zusammengesetzten Aether oder Amine etc. auch wirklich darzustellen.

Ein reichliches, auf chemische Statistik sich beziehendes Material, hat sich mir während mehrerer Jahre auf Spaziergängen und als Jean Paul'sches Mittel zum Einschlafen angesammelt. Absichtlich mache ich diese ganz persönliche Bemerkung, gerade um einzustehen, dass ich diese Beschäftigung nicht als eine ernsthafte, sondern als eine wissenschaftliche Spielerei betrachtete und dies ist auch der Grund, weshalb ich mich bisher nicht entschliessen konnte, darüber etwas zu veröffentlichen. Wenn ich nun heute diesen Anstand überwinde und mir erlaube anzudeuten, wie Probleme chemischer Statistik in einer den Postulaten des Chemikers sich anpassenden Weise gelöst werden können, so mag mir als Entschuldigung dienen, dass ein so hervorragender Mathematiker wie Cayley es nicht verschmäht hat, diesen Fragen seine Aufmerksamkeit zuzuwenden; aber man wird es auch entschuldigen, wenn ich mich damit begnüge, diese Methoden nur anzudeuten, und es vorerst nicht für geboten erachte, dem besprochenen Gegenstande eine ausführlichere Darlegung zu widmen.

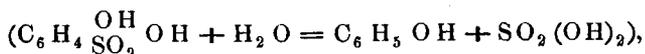
Florenz, 20. November 1875.

449. Jul Post: Zur Frage der molekularen Umlagerungen.

(Eingegangen am 26. November.)

Von den verschiedenen Fällen sog. molekularer Umlagerungen sind besonders die in der Benzolreihe beobachteten interessant, weil in diesen eine Leichtbeweglichkeit der Molekularbestandtheile ihren Ausdruck findet, die sich von der Schwierigkeit, welche Benzolabkömmlinge im allgemeinen einem Austausch durch andere Atome oder Atomgruppen entgegensetzen, unterscheidet.

Ich habe zunächst im Anschluss an ähnliche Arbeiten Hübner's den am häufigsten beobachteten und an eine ganze Reihe gleichartiger Verwandlungen (z. B. der Sulfinaphtaline) der Bisulfibenzole erinnernden Fall untersucht: den Uebergang des Ortho- (häufig noch „Meta“ genannten) Sulfiphenols in die Paraverbindung. Das Experiment hat die naheliegende und bereits wiederholt angedeutete Vermuthung bestätigt, dass sich Orthosulfiphenol bei verhältnissmässig niedriger Temperatur mit Wasser in Phenol und Schwefelsäure umsetze,



dass darauf die Schwefelsäure von neuem substituierend auf das Phenol einwirke und wenn man sich wieder im ursprünglichen Verhältniss befindet, unzweifelhaft wieder Para- und Orthoverbindung liefere, d. h. so lange man die Zersetzungstemperatur der Orthosäure vermeidet. In den meisten Fällen wird nur Parasäure entstehen.

Es ist nicht richtig, anzunehmen, dass sich bei niedriger Temperatur nur Orthosäure bilde. Es ist mir auch bei sehr langsamer und mit Kühlung durch Eis vorgenommener Sulfurirung nicht gelungen, die Entstehung von reichlichen Mengen der Paraverbindung auszuschliessen. Ein Urtheil über die Menge der entstandenen Paraverbindung wird bei der Darstellung dadurch erschwert, dass das Kaliumsalz derselben in erheblichen Mengen von dem Orthokaliumsalz gelöst wird, und seiner Krystallgestalt nach nicht so verschieden von ihm ist, um eine Verwechslung unmöglich zu machen. Ich fand zuweilen kleine Krystalle des Parasalzes von solchen des Orthosulfphenolkaliums umschlossen oder durchwachsen. Das einzige Mittel zur genauen Trennung beider besteht darin, die möglichst gross gezogenen Krystalle kurze Zeit an der Luft liegen zu lassen. Nur die des Orthosalzes verwittern und geben sich dadurch zu erkennen. Es hat sich ferner gezeigt, dass die Umwandlung der Ortho- in die Paraverbindung um so rascher von Statten geht, je höher man erhitzt und je concentrirter die auf einander einwirkenden Lösungen sind. Aber auch bei starker Verdünnung ist sie mit Sicherheit zu erkennen. Ebenso kann die vollständige Verwandlung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur durch langandauernde Erwärmung vollzogen werden. Selbst beim Erwärmen von Orthosulfphenol auf dem Wasserbade ist bei Gegenwart von Schwefelsäure die Bildung von Phenol deutlich am Geruche zu bemerken. Das Orthosulfphenolkalium verwandelt sich selbst bei langer und hoher Erwärmung nicht.

Erhitzt man Orthosulfphenolkalium im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, so hat sich bei hoher Temperatur (200—250°) nach kurzer Zeit, bei niedriger (100°) nach längerer eine durchsichtige, rothbraune auf der fast farblosen Lösung der Salze schwimmende Oelschicht gebildet, die sich beim Oeffnen der Röhre durch den charakteristischen Phenolgeruch verräth. Sie wurde abgehoben, zu ihrer Kennzeichnung mit Bromwasser behandelt, die gebildete Verbindung durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen und wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie zeigte den unveränderlichen Schmelzpunkt von 92° und erwies sich durch ihren Bromgehalt als das erwartete Tribromphenol. Die früheren Angaben des Schmelzpunktes von Tribromphenol (95°) konnte ich nicht bestätigen.

Wurde das Phenol nicht aus der Röhre entfernt, sondern in demselben längere Zeit hindurch weiter und zwar hoch erhitzt, so verschwand es in concentrirten Lösungen wieder vollständig in verdünnten theilweise, es bildete sich im ersteren Falle eine einheitliche, dunkelrothe Flüssigkeit, in der sich ohne Zweifel neben dem gebildeten Kaliumsulfat und freier Schwefelsäure nun Parasulfphenol befand. Wiewohl dies schon aus dem bei der Darstellung jener Verbindung beobachteten Verfahren folgt, bin ich doch bemüht, das Vorhandensein der Paraverbindung auch in obiger Mischung nachzuweisen. Es macht diese Nachweisung dadurch einige Schwierigkeiten, dass Kaliumsulfat, dessen Gegenwart schwer zu vermeiden ist, ziemlich dieselbe Löslichkeit besitzt, wie das Parasulfphenolkalium.

Erhitzt man Orthosulfphenolkalium in concentrirter wässriger Lösung mit einer zur Zersetzung desselben unzureichenden Menge Schwefelsäure, mit anderen Worten Orthosulfphenol mit Ausschluss von freier Schwefelsäure, so geht die Abscheidung von Phenol weit schwieriger und langsamer von statten, sie lässt sich aber auch hier an dem nachher aus jenem gebildeten Tribromphenol (Schmp. 92°) nachweisen. Ein Versuch, bei dem das aus Paranitrosulfphenol gewonnene Paradiazosulfphenol, um die Stellung der Sulfigruppe zu erforschen, im zugeschmolzenen Rohr bei 150° längere Zeit mit absolutem Alkohol erhitzt, ausschliesslich Orthosulfphenol, keine Spur der Paraverbindung lieferte, machte es mir eine Zeit lang wahrscheinlich, dass die Umwandlung ohne Gegenwart freier Schwefelsäure überhaupt nicht stattfindet.

In gleicher Weise wird der Uebergang von α -Sulfnaphtalin in die β -Verbindung zu erklären sein. Ich bin damit beschäftigt, dies experimentell nachzuweisen.

250. Jul. Post¹⁾ und Herm. Mehrrens²⁾: Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salze und Aether der drei isomeren Mononitrophenole, der mit α und β bezeichneten Dinitrophenole und der Pikrinsäure.

(Eingegangen am 26. November.)

Die (d. Ber. VII, 1322) angekündigte und näher besprochene Untersuchung über die chemischen und physikalischen Eigenschaften,

¹⁾ Ich bin gemeinsam mit Hrn. Frerichs in einer gleichartigen Untersuchung der drei Nitrobenzoesäuren begriffen. Dieselbe hat bislang unter anderen das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass die specifischen Gewichte derselben nicht gleich sind. Das der Metabenzoesäure beträgt 1.4721, das der Orthonitrobenzoesäure 1.5588, das der Paranitrobenzoesäure 1.5804. (Die Bestimmungen sind jedenfalls in der dritten Decimale noch genau.)

²⁾ Inauguraldissertation, Göttingen 1875.