

deren Reihen zeigen werden. Die isomeren Benzolderivate, z. B. die vier Körper von der empirischen Formel  $C_7H_7Cl$ : Benzylchlorid, Ortho-, Meta- und Para-Chlortoluol werden gleiche Molekularrefraktion besitzen, da die Art und Zahl der in diesen Substanzen vorkommenden mehrfachen Atombindungen gleich ist. Aber ihre Siedepunkte, Dichten, Brechungsindices, Transpirationszeiten und wahrscheinlich auch ihre Molekularvolumina sind verschieden und diese Constanten werden daher zur Unterscheidung dieser Körper dienen können.

Da nun, wie wir gesehen haben, alle physikalischen Eigenschaften zu einander in einfacher Beziehung stehen und sich daher gegenseitig controlliren, so wird der Bestimmung der chemischen Constitution, welche sich auf den Vergleich dieser Constanten stützt, ein Grad von Sicherheit ertheilt, wie er auf andere Weise kaum zu erreichen sein dürfte.

Eine der wesentlichsten Bedingungen zur erfolgreichen Einführung der physikalischen Untersuchungsmethode in die Chemie ist die Aufindung der Correlation zwischen den verschiedenen Aeusserungen des physikalischen Zustandes der Körper. Es handelt sich also darum, diese hier nachgewiesenen Wechselbeziehungen allseitig zu verfolgen, und sie werden sich gewiss am leichtesten enthüllen, wenn dieselben Fragen von verschiedenen Seiten zu lösen versucht, d. h. wenn dieselben Körper betreffs aller ihrer wichtigsten physikalischen Eigenschaften geprüft werden.

Lemberg (Oesterreich), im Juli 1880, k. k. technische Hochschule.

### 369. F. Fittica: Ueber neue Nitrophenole.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pirner.)

Die früher<sup>1)</sup> von mir veröffentlichten Untersuchungen über ein viertes Mononitrophenol habe ich in der Folge durchaus bestätigen können. Ich habe nur noch hinzuzufügen, dass der Siedepunkt des neuen Körpers von mir nicht genau bestimmt werden konnte, da er bei dieser Temperatur eine partielle Umwandlung in das gewöhnliche Orthonitrophenol erleidet; er liegt indess ungefähr bei 205°. Bei Sommer-temperatur bleibt das neue Nitrophenol sehr lange flüssig, ohne dass man ihm in diesem Zustande eine Verunreinigung (etwa mit Phenol) nachweisen könnte.

Was das vierte Amidophenol insbesondere betrifft, so kann ich darüber jetzt ausführlicher mittheilen. Am vortheilhaftesten geschieht die Darstellung desselben (wie ich schon früher erwähnte) mittelst des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 711.

entsprechenden Nitrophenol-Phenols, wozu das nur noch sehr wenig Ortho-nitrophenol enthaltende Produkt benutzt werden kann, welches nach der früheren<sup>1)</sup> Vorschrift durch wiederholte Destillation des über Chlorcalcium gestandenen Oels mit Wasserdampf gewonnen wird. Dasselbe bringt man mit Zinn und Salzsäure unter sehr gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade zusammen und kühlt die Masse ab, sobald sich eine heftige Reaktion zeigen sollte. Es ist ferner zweckmässig zwar Zinn, aber keine Chlorwasserstoffsäure im erheblichen Ueberschuss anzuwenden, widrigenfalls manchmal die Umwandlung in Orthoamidophenol erfolgt. Auch aus dem reinen, vierten Nitrophenol lässt sich das vierte Amidophenol mit Sicherheit bereiten, falls man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure unter beständiger Abkühlung vornimmt. Durch sorgfältige Untersuchung wurde übrigens noch dargethan, dass im letzteren Falle bei Beobachtung der Vorsichts-massregeln sich nicht eine Spur von Orthoamidophenol bildet. Man erhält durch verschiedene Krystallisationen des zersetzten, salzsauren Salzes Krystalle vom Schmelzpunkt 148 bis 150°, 150° und 145°, welche sämmtlich, aus Alkohol umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 151° zeigen. Umkrystallisiren aus Wasser ist unzweckmässiger.

Das chlorwasserstoffsäure Salz des neuen Amidophenols krystallisirt wie dieses in weissen, bis grauen Nadeln; es sublimirt bei ca. 230° anfangend, ohne vorher zu schmelzen, unter Zersetzung. Bei der Bestimmung des Chlors in der gewöhnlichen Weise mittelst Silberlösung wurden übrigens keine sehr günstigen Resultate erhalten, vielleicht weil die organische Substanz zersetzend auf das Chlorsilber wirkte

I. 0.2843 g gaben 23.51 pCt. Cl.

II. 0.2369 g gaben 23.58 pCt. Cl.

(Berechnung für  $C_6H_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , HCl = 24.39 pCt. Cl).

Das schwefelsäure Salz bildet ein weisses, aus kleinen, bei 220° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln bestehendes, in Wasser, wie das chlorwasserstoffsäure Salz, leicht lösliches Pulver.

Bei der vorschriftsmässigen Darstellung des vierten Nitrophenols verbleibt im Kolben nach der ersten Destillation mit Wasserdampf eine theerartige, dickflüssige Masse. Aus dieser lässt sich ein neues (fünftes) Nitrophenol auf folgende Weise gewinnen: Man giesst das obenstehende Wasser ab und lässt den Theer mit Natronlauge einige Zeit stehen. Das so gewonnene, feste Natronsalz wird abgepresst, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das ausfallende Oel von neuem mit Natronlauge behandelt, wiederum zersetzt und nun mit Wasser und Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren scheidet sich ein gelbes, nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 714.

sehr langer Zeit theilweise erstarrendes Oel ab. Um es weiter zu reinigen, löst man es in Aether auf, und lässt die Lösung an der Luft verdunsten, wodurch man eine mit wenig Oel durchtränkte Krystallmasse erhält. Diese schmilzt nach dem Abpressen und Umkrystallisiren (sowohl aus Aether als auch Wasser) bei 105—106° (Paranitrophenol, womit es am ehesten zu vergleichen wäre, schmilzt bei 114°), bildet schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln und liefert mit Zinn und Salzsäure ein, wie es scheint, bei 150° schmelzendes Amidoprodukt (Paramidophenol schmilzt bei 184°). Hiernach wie nach den übrigen äusseren Eigenschaften betrachte ich den Körper als ein isomeres, fünftes Mononitrophenol

0.2822 g gaben 51.54 pCt. C und 4.15 pCt. H

(Berechnung für  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} = 51.799 \text{ pCt. C und } 3.59 \text{ pCt. H}$ ).

Ueber das Reduktionsprodukt dieses Körpers hoffe ich demnächst eingehender zu berichten.

Was die neuesten Angriffe von Claus <sup>1)</sup> sowohl in Rücksicht auf das vierte Nitrophenol, als auch die „citronengelben“ Nitrobenzoësäuren betrifft, so möchten für jenes vorstehende Untersuchungen als Erwiderung wohl ausreichend sein und würde ich durch den Schlusssatz seiner Abhandlung kaum Veranlassung haben, auf die Nitrobenzoësäuren zurückzukommen. Allein von einer gründlichen Kritik hätte man auch eine gründlichere Berücksichtigung meiner Darstellungsmethoden, Ueberführung in die Amidosäuren und die neue Oxybenzoësäure <sup>2)</sup> erwarten dürfen. Es wird sich wohl allgemein in Zukunft zeigen, dass Isomerien der aromatischen Körper sich nicht nur in den durch die Benzolhypothese gezogenen Schranken bewegen und, wenn man durch eine Reihe von Umwandlungen eines Körpers stets neue Produkte erhält, so dürfte damit die einheitliche Natur desselben feststehen. Dass Farbe und Löslichkeit nicht immer wesentlich zur Charakterisirung sind, ist nicht anderen allein, sondern auch mir bekannt, ebensowohl, dass diese durch Verunreinigungen selbst kleiner Art erheblich modificirt werden können. Aber solche Verunreinigungen dürften meine, durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren und zweimalige Behandlung mit Thierkohle (wie ich neuerdings noch constatirte), sowie Abscheidung durch die Baryumsalze gewonnenen Säuren nicht einschliessen. Dass viele derselben krystallographisch identisch sind und sich durch leichte Umwandlung in einander auszeichnen, wird für eine chemische Identität allgemein nicht beweisend sein können. Beispiele gleicher Krystallform und verschiedener Zusammensetzung, beziehungsweise Constitution hat man von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 891 f.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1207.

jeher in Menge gehabt und gerade von mehr oder weniger verunreinigten Körpern hätte man im Gegentheil verschiedene Krystallform erwarten sollen. Und endlich ist die neuerdings noch constatirte, leichte Umwandlung des Maleinsäureäthers in den Fumarsäureäther<sup>1)</sup>, wie die der längst bekannten von Fumarsäure in Maleinsäure und anderer Umwandlungen den von mir beobachteten durchaus an die Seite zu stellen.

Endlich möchte ich einen Satz in der vorigen Abhandlung berichtigen. An der dort<sup>2)</sup> in der Anmerkung (4) erwähnten Thatsache habe ich selbst Schuld. Ich hatte im mündlichen Vortrage den Zusatz von Aethyläther erwähnt, aber in der schriftlichen Ausarbeitung zu erwähnen vergessen.

Marburg, 19. Juli 1880.

### 370. R. Anschütz: Ueber das Drehungsvermögen des Rechtsweinsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der kürzlich von Hrn. Amé Pictet und mir publicirten Mittheilung<sup>3)</sup>: „Ueber ein Verfahren zur Darstellung der Weinsäure- und Traubensäureäther“, findet sich in einer kleinen Tabelle, in der die Zahlen für das Rotationsvermögen von drei homologen Rechtsweinsäureäthern zusammengestellt sind, ein Irrthum, auf den Hr. Professor Landolt die Gefälligkeit hatte mich aufmerksam zu machen. Bei der Berechnung des specifischen Drehungsvermögens der drei Aether wurde nämlich das specifische Gewicht nicht berücksichtigt, ein Versehen, welches in der folgenden Tabelle verbessert ist:

Name des Aethers	Beob. Ablenkungswinkel	$[\alpha]_D$	M	Differenz
Dimethyläther (flüssig)	+ 5.40	+ 1.83	+ 3.26	} 12.13
Diäthyläther . . . . .	+ 19.88	+ 7.47	+ 15.39	
Dinormalpropyläther .	+ 30.30	+ 12.09	+ 28.29	} 12.90

Auch die jetzt gegebene Zusammenstellung ist nur eine provisorische, die bald durch eine andere ersetzt werden soll, in der die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1644; XII, 2095 und 2280.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 712.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1177.