

# Aus dem Laboratorium des Prof. V. Meyer in Zürich.

(Eingelaufen den 2 Januar 1875.)

## Untersuchungen über die Constitution der zweifach- substituirtten Benzole ;

von Dr. C. Wurster.

Seitdem Baeyer \*) in seiner Abhandlung „über die Condensationsproducte des Acetons“, Gräbe in den Arbeiten „über Hydrophthalsäure“ \*\*), „über die Chinongruppe“ \*\*\*) und „über Naphtalin“ †), sowie Ladenburg in seiner Mittheilung „Bemerkungen zur aromatischen Theorie“ ††) bestimmte Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage gegeben hatten, welches die gegenseitige Stellung der Seitenketten in den durch Kekulé's Benzoltheorie †††) dem Interesse der Chemiker so nahe gelegten aromatischen Verbindungen sei, hat sich eine große Anzahl von Chemikern damit beschäftigt, die Lösung dieser Frage für specielle Fälle auf dem Wege des Versuchs zu erreichen. Als leitende Gesichtspunkte dienten hierbei die Ausichten, die Gräbe in der citirten Abhandlung über Naphtalin näher begründet und die er in der folgenden, am Schlusse seiner Abhandlung gegebenen Tabelle zusammenfaßte :

\*) Diese Annalen **140**, 306.

\*\*) Dasselbst **142**, 333.

\*\*\*) Dasselbst **146**, 62.

†) Dasselbst **149**, 26.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 142.

†††) Diese Annalen **137**, 129.

Ortho-Reihe (1,2)	Meta-Reihe (1,3)	Para-Reihe (1,4)
Hydrochinon	Brenzkatechin	Resorcin
Oxybenzoëssäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoëssäure
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

In dieser Zusammenstellung, welche sich in Bezug auf die Constitution der drei Phtalsäuren, der Paraoxybenzoëssäure und des Hydrochinons auf bestimmte, theoretisch und experimentell motivirte Anschauungen stützte, und deren anregender Einfluss auf die Entwicklung der Chemie der Benzolderivate ein sehr bedeutender war, lag dennoch in manchen Punkten eine gewisse Willkür. So war z. B. für die angenommene Constitution der Oxybenzoëssäure und der Salicylsäure kein triftiger Grund vorhanden, ebensowenig wie die Auffassung des Brenzkatechins und Resorcins aus 1,3 bezüglich 1,4 Verbindung begründet erschien.

Als daher bald darauf V. Meyer\*) Untersuchungen über die Constitution der zweifach substituirten Benzole veröffentlichte, hob er zwar hervor, dass die in jener Zusammenstellung angenommene Constitution des Resorcins inzwischen durch die Versuche von Irelan\*\*) und Garrick\*\*\*) eine Bestätigung gefunden, konnte aber den experimentellen Nachweis erbringen, dass die von Gräbe angenommenen Constitutionsformeln der Salicyl- und Oxybenzoëssäure mit einander vertauscht werden müssen. Wurde nun seit diesen, von V. Meyer theils allein, theils in Gemeinschaft mit Ador†) ausgeführten Untersuchungen, die in den später erschienenen Abhandlungen von Fittig und Ramsay ††), Hübner und

\*) Diese Annalen **156**, 265.

\*\*) Zeitschrift für Chemie 1869, 164.

\*\*\*) Daselbst 1869, 549.

†) Diese Annalen **159**, 1.

††) Zeitschrift für Chemie 1871, 584.

Jannasch \*) und Weith \*\*) ihre Bestätigung fanden, allgemein die Zusammengehörigkeit der Oxybenzoësauren und der Dicarbonsäuren in folgendem Sinne angenommen :

Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure

so blieben über die Constitution der Dioxybenzole die Ansichten sehr getheilt. Die Auffassung des Hydrochinons als 1,2 Verbindung war von Gräbe selbst als eine unbewiesene, nur aus gewissen Gründen wahrscheinliche hingestellt worden, und somit war auch die Constitution des Brenzkatechins sehr zweifelhaft. Am sichersten bewiesen erschien noch die Auffassung des Resorcins als 1,4 Verbindung, da dieß durch mehrere Uebergänge mit der Terephtalsäure verknüpft war, deren glatten und normalen Verlauf man zu bezweifeln damals keinerlei Ursache hatte. Seitdem wir nun aber durch die Untersuchungen von Nölting und mir \*\*\*) und von Fittig †) wissen, daß zwei isomere Bromphenole mit Kali geschmolzen das nämliche Resorcin geben, seitdem Limpricht ††) sogar gezeigt hat, daß dasselbe aus drei verschiedenen Brombenzolsulfosäuren durch Kali gebildet wird, ist das Vertrauen in die Brauchbarkeit der auf Anwendung der Kalischmelze beruhenden Reactionen zur Ortsbestimmung der Dioxybenzole derartig erschüttert, daß man den oben erwähnten Reactionen, die den Zusammenhang zwischen Terephtalsäure und Resorcin herzustellen scheinen, in Bezug auf diesestellungsfrage nur sehr geringen Werth beilegen darf.

Der Wunsch, über die Constitution der Dioxybenzole einige Klarheit zu verbreiten, war die hauptsächliche Veran-

\*) Zeitschrift für Chemie 1871, 706.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 419.

\*\*\*) Daselbst 7, 906.

†) Daselbst 7, 1178.

††) Daselbst 7, 1352.

lassung zu den im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen. Es wurden bei denselben Reactionen, welche sehr hohe Temperaturen erfordern, wie sie bei Kalischmelzen und Destillation mit Cyankalium u. s. w. in Anwendung kommen, möglichst vermieden, und somit auf manche Aussicht auf Erfolg versprechende Versuche zur Gewinnung der Dioxybenzole und Carbonsäuren aus Verbindungen von bekannter Constitution verzichtet. Hierdurch war ich aber genöthigt, die Versuche meist nicht mit den Dioxybenzolen selbst anzustellen, sondern durch Arbeiten, namentlich über die mit ihnen in Zusammenhang stehenden *Dibrombenzole*, *Bromnitrobenzole* und *Phenylendiamine*, mich dem erstrebten Ziele möglichst zu nähern.

In Bezug auf die Constitution der Phenylendiamine hatte eine Arbeit über das feste Dibrombenzol, die vor längerer Zeit von Herrn Prof. V. Meyer und mir ausgeführt wurde, einige nicht unwichtige Schlussfolgerungen zu ziehen erlaubt \*). Im Anschlusse zunächst an diese Arbeit begann ich eine ausführliche Untersuchung des isomeren, flüssigen, von V. Meyer und Stüber entdeckten Dibrombenzols \*\*), welche für das angestrebte Ziel wichtige Thatfachen zu ergeben versprach. Die mit diesem Dibrombenzol angestellten Versuche erlaube ich mir zunächst zu beschreiben.

#### 1. Ueber das flüssige Dibrombenzol aus Dibromanilin.

Ich stellte mir zunächst die Aufgabe, die Reihe, in welche diese Verbindung gehört, durch Ueberführung derselben in eine Verbindung von bekannter Constitution festzustellen.

Bei der Darstellung derselben verfuhr ich wesentlich nach den Angaben der Entdecker; durch Eintragen von *Dibromanilin* (aus Acetanilid) in mit salpetriger Säure behandelten

---

\*) Diese Annalen **171**, 57.

\*\*) Daselbst **165**, 169.

absoluten Alkohol und Zersetzen der Diazoverbindung durch Erwärmen, Ausfällen des Productes mit Wasser, Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf und Fractioniren erhält man bald das reine Dibromid. Die Ausbeute an *Dibrombenzol* ist sehr befriedigend. Zur Untersuchung wurde der von 210 bis 217° siedende Theil angewandt.

Zur Ueberführung des Dibrombenzols in eine *Dicarbon-säure* ist die Methode von Fittig schon von V. Meyer und Stüber ohne Erfolg versucht worden. Es war blofs noch die Methode von Würtz, welche einigermafsen Aussicht hatte, Resultate zu ergeben. Aus diesem Grunde habe ich es für gut gehalten, zur Ueberführung des flüssigen Dibrombenzols in eine Dicarbonsäure dasselbe nach der Methode von Würtz mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam zu behandeln.

*Ueberführung des Dibrombenzols in Brombenzoësäure.*

Bei der Ausführung des Versuchs wurde vollständig nach der Angabe von Würtz verfahren · 20 Grm. Dibrombenzol (Siedep. 210 bis 217°) wurden mit 20 Grm. Chlorkohlensäureäther und 7 Grm. Natrium (als 1 procentiges Amalgam) am aufsteigenden Kühler im Salzbad erhitzt. Während der Operation entweichen viel Gase; nach achtstündigem Erhitzen hatte das Quecksilber seine Beweglichkeit wieder angenommen und die Flüssigkeit war in eine trockene Salzmasse verwandelt. Das von dem Quecksilber getrennte Salz wurde wiederholt mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Flüssigkeit zur Trockene verdampft und mit Wasser behandelt; es schied sich hierbei viel unverändertes Dibrombenzol ab; dasselbe wurde durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entfernt, die so gereinigte Salzlösung eingedampft und die gebildete Säure durch Salzsäure als gelbe sich zusammenballende Flocken abgeschieden. Dieselben wurden abfiltrirt

und zur Trennung von hartnäckig anhaftendem Harze in viel kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst, welche das Harz zurückhielt, das farblose Filtrat wurde unter lebhaftem Sieden eingedampft zur Entfernung der Benzoësäure, der Rückstand in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Schon bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der hierbei abgeschiedenen Säure zeigte sich, daß dieselbe kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge sei: der größte Theil schmolz bei 140°, der Rest über 250°. Am Platindraht gab dieselbe eine deutliche Bromreaction; das Brom wurde noch direct nachgewiesen durch Zersetzen der Säure mit Kalium, Ansäuern und Zusatz von Silberlösung. Das Ammoniaksalz der Säure mit Chlorbaryum versetzt gab einen dicken weißen Niederschlag. Diese Thatsachen machten es sehr wahrscheinlich, daß eine Brombenzoësäure vorlag, und zwar Metabrombenzoësäure. War nun die andere gebildete Säure Isophtalsäure, so war die Trennung dieser beiden mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft, da metabrombenzoësaurer Baryt in kaltem Wasser unlöslich ist, während Isophtalsäure ein leicht lösliches Barytsalz bildet. Es wurde deshalb die ganze Menge der Säure in das Ammoniaksalz übergeführt und mit Chlorbaryum versetzt; das abfiltrirte und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Barytsalz gab mit Salzsäure versetzt eine bromhaltige Säure, deren Eigenschaften vollkommen mit denen der *Metabrombenzoësäure* übereinstimmten. Der Schmelzpunkt der gefällten sowohl als der sublimirten Säure lag bei 153 bis 154°.

Der Wassergehalt des Barytsalzes wurde in Uebereinstimmung mit Wroblewsky\*) zu 4 Molekülen gefunden. Die Analyse ergab:

---

\*) Diese Annalen 168, 158.

0,1410 Grm. gaben bei 135° getrocknet 0,0167 H<sub>2</sub>O; mit Schwefelsäure geglüht lieferten sie 0,0538 BaSO<sub>4</sub>. Hieraus ergibt sich die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba + 4 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	400	65,69	—
Ba	137	22,49	22,43
4 H <sub>2</sub> O	72	11,82	11,84
	609	100,00.	

War bei der Reaction *Isophthalsäure* gebildet, so mußte dieselbe sich in der Mutterlauge des Baryumsalzes befinden; es wurde aus dieser die freie Säure wieder abgeschieden und zur Entfernung kleiner Mengen noch beigemengter Brombenzoësäure mit Natriumamalgam und Wasser behandelt. Die regenerirte Benzoësäure wurde mit Wasser weggekocht, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in Ammoniak gelöst und die Säure mit Salzsäure abgeschieden.

Das Barytsalz dieser Säure war, wie erwähnt, in Wasser sehr leicht löslich, selbst die concentrirte Lösung des Ammonsalzes wurde durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt; mit Silbernitrat wurde ein unlösliches Silbersalz erhalten. Die freie Säure bildete gut ausgebildete, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln, die genau die Form der *Isophthalsäure*krystalle zeigten; sie schmolz erst oberhalb 300° zu einer beim Erkalten sofort wieder erstarrenden Flüssigkeit und war ohne wesentliche Zersetzung sublimirbar.

Diese Eigenschaften lassen über die Identität der Säure mit der *Isophthalsäure*, obwohl bis jetzt keine Analyse ausgeführt ist, keinen Zweifel.

In der Mutterlauge der *Isophthalsäure* wurde auf *Phthalsäure* geprüft durch Ausschütteln mit Aether; doch konnte dieselbe nicht nachgewiesen werden; eben so wenig liefs sich in dem bei der Reaction entstandenen Säuregemenge *Terephthalsäure* nachweisen.

Bei einem zweiten Versuch vergrößerte ich die Menge Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam; es entstand hierbei weniger *Brombenzoësäure* neben einer verhältnißmäfsig viel gröfseren Menge *Isophtalsäure*.

Durch diese Ueberführung glaube ich die Constitution des flüssigen *Dibrombenzols* als bewiesen betrachten zu dürfen; dieselbe ist auch eine neue Bestätigung des von Ador und V. Meyer \*) geschlossenen Zusammenhangs der *Brombenzoësäure* mit der *Isophtalsäure*.

#### *Constitution des Dibromanilins.*

Bevor ich zur Beschreibung weiterer Derivate des Dibrombenzols übergehe, will ich einen Versuch erwähnen, dessen Ausführung, nachdem die Constitution des Dibrombenzols ermittelt war, sehr nahe lag und der in Bezug auf die daraus zu ziehenden Schlüsse lohnend erschien. Derselbe bezieht sich auf die Constitution des (gewöhnlichen) *Dibromanilins*.

Die Constitution des Dibromanilins aufzuklären schien mir vor Allem daran von Interesse, weil hierdurch gleichzeitig Licht über die Constitution des *Monobromanilins* verbreitet werden konnte. Gelingt es, in dem Dibromanilin die Amidgruppe durch Brom zu ersetzen und zu einem bekannten *Tribrombenzol* zu gelangen, so ist die Constitution des *Dibromanilins* aufgeklärt. Indem ich so verfuhr, bin ich zu dem bekannten Tribrombenzol vom Schmelzpunkte 43 bis 44° gelangt.

#### *Tribrombenzol aus Dibromanilin.*

*Dibromanilin* aus *Acetanilid*, bei 79° schmelzend, wurde mit conc. Salpetersäure übergossen, in Eiswasser gestellt und salpetrige Säure eingeleitet, bis alles Dibromanilin gelöst war. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit kann die Diazoverbindung isolirt werden durch Zusatz von Alkohol und viel wasserfreiem

\*) Diese Annalen 159, 1.

Aether, doch ist die Isolirung derselben immer mit Verlusten verknüpft und bietet sonst keinen Vortheil; es wurde deshalb das salpetersaure Salz sofort in das schwefelsaure übergeführt durch Zusatz von verdünnter Säure. Diese Lösung von schwefelsaurem Diazodibrombenzol gab auf Zusatz von Bromwasser sofort einen voluminösen orangegelben Niederschlag des unlöslichen Perbromids; dasselbe wurde abfiltrirt, gut getrocknet und durch Kochen am aufsteigenden Kühler mit absolutem Alkohol zersetzt. Die Stickstoffentwicklung fängt bald an und wird sehr heftig; nach Beendigung der Reaction wurde die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasser gefällt, das abgeschiedene schwere Oel abgehoben, gewaschen und mit Wasserdämpfen überdestillirt; es geht hierbei zuerst *Dibrombenzol* über, später *Tribrombenzol*, welches die Kühlröhre häufig verstopft. Durch Fractioniren kann das regenerirte Dibrombenzol entfernt werden. Das Tribrombenzol siedet uncorr. bei 268 bis 272°, das Destillat erstarrte erst nach mehreren Stunden, und schmolz bei 41°, das *Tribrombenzol* wurde durch Abpressen gereinigt; aus Alkohol mehrere Mal umkrystallisirt stieg der Schmelzpunkt desselben auf 43°, der Schmelzpunkt des sublimirten lag bei 43 bis 43,5°.

Die Analyse des aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Productes ergab :

0,4426 Grm. gaben 0,7808 AgBr und 0,0046 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3$	75	23,81	—
$Br_3$	240	76,19	75,82
	315	100,00.	

Der Körper besaß alle Eigenschaften des gewöhnlichen *Tribrombenzols*. Zur weiteren Identificirung desselben wurde noch das *Mono-* und *Dinitroderivat* dargestellt; ersteres, durch Eintragen in rauchende Salpetersäure und Erwärmen erhalten, krystallisirte in langen Nadeln und schmolz bei 95°, letzteres,

durch Behandeln von Mononitroproduct mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure erhalten, krystallisirte aus Alkohol in schönen glänzenden Schuppen und schmolz bei  $124^{\circ}$ , also vollkommen übereinstimmend mit den von Mayer \*) angegebenen Eigenschaften.

Hiernach ist das *Dibromanilin* folgendermassen constituir



Da das daraus entstehende *Dibrombenzol*, wie oben nachgewiesen, der 1, 3 Reihe angehört, und das ebenfalls daraus entstehende *Tribrombenzol* aus dem festen *Dibrombenzol* (1, 4) erhalten wird und deshalb auch die Stellung 1, 2, 4 oder die damit identische 1, 3, 4 besitzt, so ergiebt sich nur diese Constitutionsformel als zulässig. Da nun aber das *Dibromanilin* aus *Monobromanilin* (aus Acetanilid) entsteht, so kann dieses blofs die Stellung 1, 2 oder 1, 4 besitzen.

#### *Dibromanilin aus Metadibrombenzol.*

Zur Charakterisirung ihres Dibrombenzols haben V. Meyer und Stüber dasselbe in ein Nitroderivat (Schmelzp. 60 bis  $61^{\circ}$ ) übergeführt. Es schien von Interesse, ob hierbei die Nitrogruppe an dieselbe Stelle getreten sei, welche die Amidogruppe in dem als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Dibrombenzols benutzten Dibromanilin einnahm. Diese Frage konnte einfach durch einen Reductionsversuch entschieden werden.

Die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure geht sehr glatt vor sich. Zur Gewinnung der Base kann man verschieden vorgehen, entweder durch Zusatz von Kalilauge und Aus-

\*) Diese Annalen 187, 225.

schütteln mit Aether, oder durch directes Fällen der sauren Lösung mit Wasser, wobei die Base, deren Verwandtschaft zu Säuren sehr gering ist, sofort sich ausscheidet. Das *Dibromanilin* kann am besten durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser gereinigt werden.

Es entsteht hierbei ein *Dibromanilin* vom Schmelzpunkt  $79^{\circ}$ , das auch in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem gewöhnlichen *Dibromanilin*, aus welchem ja das *Dibrombenzol* selbst erhalten worden, übereinstimmt. Also tritt beim Nitriren des Dibrombenzols die *Nitrogruppe* an dieselbe Stelle, wo die *Amidgruppe* sich vorher befand, und besitzt das Nitrometadibrombenzol demnach ebenfalls die Stellung 1,3,4.

Die Analyse des Dibromanilins aus Nitrometadibrombenzol ergab :

0,3120 Grm. gaben 0,1537  $\text{CO}_2$  und 0,0715  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	72	28,68	28,84
H <sub>5</sub>	5	1,99	2,54
Br <sub>2</sub>	160	63,74	—
N	14	5,59	—
	251	100,00.	

#### *Einwirkung von Ammoniak auf Nitrometadibrombenzol.*

In der schon vorher citirten Abhandlung haben V. Meyer und ich gezeigt, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Nitrodibrombenzol* (aus festem *Dibrombenzol*) auffallenderweise bloß ein Bromatom durch die Amidgruppe ersetzt wird. Ich habe jetzt mit dem Nitroproduct des flüssigen *Dibrombenzols* (aus *Dibromanilin*) den analogen Versuch ausgeführt, da derselbe zu ähnlichen Schlüssen benutzt werden konnte, wie sie aus dem analogen Experimente beim nitirten Paradibrombenzol gezogen wurden. Flüssiges Dibrombenzol (aus *Dibromanilin* erhalten) wurde durch längeres

Kochen mit rauchender Salpetersäure nitriert, das Nitroproduct mit Wasser gefällt, durch Abpressen zwischen Papier von einer geringen Menge anhaftenden Oels befreit, und in Portionen von 3 bis 5 Grm. mit conc. alkoholischem Ammoniak auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Die Reaction verläuft sehr glatt und ohne Bildung von Harz. Zur Gewinnung des Productes verfuhr ich mit gutem Erfolg nach der zur Reinigung des *Bromnitroamidobenzols* aus Paradibrombenzol angewandten Methode (öfteres Lösen in warmer, dann kalter Salzsäure und Ausfällen mit Wasser), bei welchen Operationen unverändertes Nitrodibrombenzol ungelöst zurückbleibt. Der so gereinigte Körper verhält sich dem früher beschriebenen Bromnitroamidobenzol sehr ähnlich. Er besitzt eine schön kanariengelbe Farbe; in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt färbt er sich nach kurzer Zeit dunkler. Derselbe löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem in langen röthlich gefärbten Nadeln. Der Schmelzpunkt der aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Substanz lag bei  $149$  bis  $150^{\circ}$ . Auch in conc. Säuren löst sich der Körper auf, bildet aber keine Salze, denn durch Zusatz von Wasser wird er aus der sauren Lösung wieder unverändert abgeschieden. Die Analyse desselben ergab:

0,1348 Grm. gaben 0,1158 AgBr und 0,0015 Ag.

0,1486 Grm. gaben 0,1286 AgBr und 0,0015 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$C_6H_2N_2O_2$	137	63,14	—	—
Br	80	36,86	37,30	37,48
	217	100,00.		

Die Verbindung ist also ein neues *Nitrobromanilin*.

Auch in diesem Falle ist also blofs eines der beiden Bromatome des *Nitrodibrombenzols* durch die Amidgruppe ersetzt worden, und scheint es allgemein, dafs durch den Eintritt einer Nitrogruppe je ein Bromatom ersetzbar gemacht wird.

Um die Constitution dieses *Bromnitranilins* aufzuklären wurde dasselbe sowohl in das ihm zu Grunde liegende *Bromnitrobenzol*, als auch in das der Stellung der Nitro- und Amidogruppe entsprechende *Phenylendiamin* übergeführt.

Es entstand hierbei durch Eliminirung der Amidgruppe beinahe in theoretischer Menge das bei 125° schmelzende *Bromnitrobenzol*. Dasselbe sublimirte auf dem Wasserbade ohne zu schmelzen in schönen Nadeln und zeigte vollkommen mit dem gewöhnlichen, bei 125° schmelzenden *Bromnitrobenzol* übereinstimmende Eigenschaften. Eine Brombestimmung desselben ergab :

0,0957 Grm. gaben 0,0872 AgBr und 0,0018 Ag.

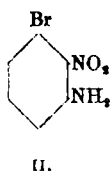
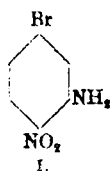
	Berechnet		Gefunden
$C_6H_4NO_2$	122	60,40	—
Br	80	39,60	39,51
	202	100,00.	

Auch die Ueberführung in ein *Phenylendiamin* gelingt leicht : mit Zinn und conc. Salzsäure zusammengebracht fängt die Reduction schon in der Kälte an und die Masse erhitzt sich stark. Dieselbe wurde durch Kochen beendet, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das *Bromphenylendiamin* durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und mit Natriumamalgam das *Bromphenylendiamin* in *Phenylendiamin* umgewandelt. Die von dem Quecksilber abgessene Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt; beim Abdestilliren desselben hinterblieb die Base als bräunlich gefärbtes Oel, welches rasch erstarrte. Durch Abpressen und Destillation gereinigt zeigte die Base den Schmelzpunkt 99° und gab mit Eisenchlorid die so charakteristische Reaction des Griefs'schen Phenylendiamins.

Es entsteht also aus dem bei 150° schmelzenden *Bromnitranilin* einerseits das bei 125° schmelzende *Bromnitrobenzol*, andererseits das Griefs'sche *Phenylendiamin* vom Schmelzpunkt 99°.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich Folgendes :

Das als Ausgangsmaterial dienende flüssige *Dibrombenzol* ist übergeführt in *Brombenzoesäure* und *Isophtalsäure*, besitzt also die *Metastellung*; da im Griefs'schen *Phenylendiamin* die Amidgruppen benachbarte Stellungen einnehmen, so folgt daraus, dafs die Amidgruppe und die Nitrogruppe benachbart stehen, und es ergeben sich für das *Bromnitroamidobenzol* folgende zwei Möglichkeiten :



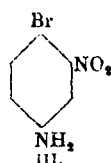
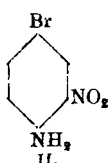
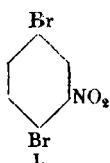
Wäre die Formel II. richtig, so müßte das entstehende *Bromnitrobenzol* (Schmelzp.  $125^{\circ}$ ) in die Reihe des bei  $99^{\circ}$  schmelzenden *Phenylendiamins* gehören, was nicht der Fall ist, da Zincke das bei  $37^{\circ}$  schmelzende *Bromnitrobenzol* in das bei  $99^{\circ}$  schmelzende *Phenylendiamin* übergeführt hat. Demnach kommt dem *Bromnitroamidobenzol* die Formel I. zu, und ergibt sich daraus, dafs das bei  $125^{\circ}$  schmelzende *Bromnitrobenzol* der *Parareihe* angehört.

Aus diesen Versuchen ergibt sich ferner für das gewöhnliche *Dibromanilin* dasselbe Resultat, zu welchem ich oben auf ganz anderem Wege, nämlich durch Ueberführung desselben in gewöhnliches, bei  $44^{\circ}$  schmelzendes *Tribrombenzol*, gelangte. Auch aus den obigen Versuchen folgt für das gewöhnliche *Dibromanilin* die Stellung



Denn da das Dibromanilin aus dem Monobromanilin erhalten wird, welches letztere aus dem (bei  $125^{\circ}$  schmelzenden) der Parareihe angehörenden *Bromnitrobenzol* entsteht, und dasselbe beim Eliminiren der Amidgruppe *Metadibrombenzol* giebt, so bleibt für das Dibromanilin keine andere Stellung mehr übrig.

Nachdem durch diese Versuche in unerwarteter Weise das bei  $125^{\circ}$  schmelzende Bromnitrobenzol als Paraverbindung charakterisirt war, lag der Gedanke nahe, auch in dem von V. Meyer und mir aus festem Dibrombenzol erhaltenen Bromnitroanilin die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Denn hierdurch mußte die Constitution eines zweiten Bromnitrobenzols sich unmittelbar ergeben. Da dem Nitrodibrombenzol die Formel I. zukommt (die einzig mögliche, da das feste Dibrombenzol der Parareihe angehört), so kann dem daraus entstehenden *Bromnitranilin* bloß die Formel II. oder III. zukommen :



Durch Amidirung der Nitrogruppe und Ersetzen des Broms durch Wasserstoff, waren V. Meyer und ich in glatter Weise von diesem *Bromnitranilin* zu dem bei  $99^{\circ}$  schmelzenden Griefs'schen *Phenylendiamin* gelangt.

Nimmt man das *Phenylendiamin* von Griefs als zur *Orthoreihe* gehörend an, so folgt direct die Formel II. für das in Rede stehende *Bromnitranilin*, und es muß alsdann die Stellung von  $\text{NO}_2$  zu Br in demselben 1,3 sein; d. h. das durch Eliminirung der Amidgruppe daraus zu erhaltende *Bromnitrobenzol* muß der *Metareihe* angehören; aber selbst wenn man von der Constitution des bei  $99^{\circ}$  schmelzenden Phenylen-

diamins ganz absieht, so folgt daraus doch *sicher*, daß das entstehende Bromnitrobenzol *unmöglich* zur Parareihe gehören kann, da nach den überzeugenden Versuchen von V. Meyer, sowie von Zincke und Sintenis die Parastellung des festen Dibrombenzols nicht bezweifelt werden kann.

*Umwandlung des Bromnitroamidobenzols aus festem Dibrombenzol in Bromnitrobenzol.*

Beim Eintragen des Bromnitroamidobenzols in mit salpetriger Säure behandelten Alkohol färbt sich die Flüssigkeit sofort roth und beim Erwärmen tritt Stickstoffentwicklung ein. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Product wurde mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und so als röthlich gefärbtes, erst nach einiger Zeit erstarrendes Oel erhalten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol in großen viereckigen Tafeln krystallisirenden Substanz lag bei 55 bis 56°. Die Analyse ergab :

0,1812 Grm. gaben 0,1645 AgBr und 0,0024 Ag.

	Berechnet für	
	$C_6H_4BrNO_2$	Gefunden
Br	39,60	39,62.

Auch die übrigen Eigenschaften des Körpers stimmten mit denen des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols überein. Die Lösung in Alkohol zeigte das Verhalten übersättigter Lösungen, erst beim Hineinwerfen eines Krystalls von Bromnitrobenzol trat reichliche Krystallisation ein.

Es ergibt sich daraus das interessante Resultat, daß das bisher der Parareihe zugerechnete Bromnitrobenzol die Parastellung nicht besitzen kann, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach der Metareihe angehört.

Aus den in diesem Abschnitte mitgetheilten Thatsachen ergeben sich für die *Bromnitrobenzole* folgende Stellungen :

Ortho	Meta	Para
Schmelzp. 37°	56°	125°.

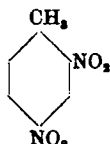
Diese Ergebnisse führen nun unmittelbar zu Schlüssen über die Constitution des *Dinitrobenzols*, der *Phenylendiamine* und somit auch der *Dioxybenzole*. Betreffs des Dinitrobenzols, für das bisher meist die Parastellung angenommen wurde, sprechen die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen für die *Metastellung*; aus ihnen ergab sich für das bei 56° schmelzende Nitrobrombenzol die *Metastellung*; dasselbe wird aber nicht nur aus dem *Dinitrobenzol* selbst erhalten; sondern noch aus anderen Gründen scheint dasselbe in die nämliche Reihe, wie das Dinitrobenzol zu gehören; bekanntlich hat Zincke die beiden anderen *Bromnitrobenzole* (Schmelzp. 87 und 125°) in *Nitraniline* übergeführt, welche verschieden sind von dem aus *Dinitrobenzol* entstehenden *Nitranilin*, so- dafs auch hieraus indirect der Zusammenhang des bei 56° schmelzenden *Bromnitrobenzols* mit dem *Dinitrobenzol* folgt. obwohl es nicht gelingt, dasselbe durch Erhitzen mit Ammoniak in ein *Nitranilin* überzuführen.

Nach alledem war die Annahme der Parastellung des Dinitrobenzols derartig unwahrscheinlich geworden, dafs es mir wichtig schien, die Constitution desselben durch *directe* Versuche festzustellen und namentlich zu prüfen, ob die Annahme der Parastellung desselben noch von irgend einem Gesichtspunkte aus gerechtfertigt erschien. Die hierauf bezüglichen Versuche sind im folgenden Abschnitte mitgetheilt.

## II. Ueber die Constitution des Dinitrobenzols.

Um die Constitution des Dinitrobenzols zu bestimmen, ging ich zunächst von einer Dinitroverbindung aus, in welcher die Stellung der Nitrogruppen als bekannt vorausgesetzt werden darf. Eine solche ist das *Dinitrotoluol*. Die Constitution dieses Körpers ist bei Zugrundelegung der jetzt an-

genommenen Hypothesen nicht zu bezweifeln. Dasselbe entsteht sowohl durch weiteres Nitriren des *Paranitrotoluols*, als auch des (der Salicylreihe angehörenden) *Orthonitrotoluols* und kann durch Eliminirung einer Nitrogruppe wieder in *Orthonitrotoluol* umgewandelt werden. Das *Binitrotoluol* besitzt hiernach folgende Constitution



Ich habe auf Anrathen des Herrn Prof. V. Meyer das *Dinitrotoluol* zum Ausgangspunkt meiner Untersuchung gewählt; da in demselben die Nitrogruppen die Stellung 1, 3 besitzen, so mußte nach Oxydation des Methyls zu Carboxyl, Amidirung der Nitrogruppen und Abspaltung der Kohlensäure aus der zu erwartenden Diamidobenzoësäure ein *Phenylendiamin* ebenfalls mit der Metastellung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen entstehen. Besitzen nun im *Dinitrobenzol* die Nitrogruppen die *Metastellung*, so muß das aus *Dinitrotoluol* entstehende *Phenylendiamin* identisch mit dem aus *Dinitrobenzol* erhaltenen sein.

Der Verlauf der Arbeit bestätigte vollkommen diese Voraussetzungen. Ich erhielt aus *Dinitrotoluol* beinahe in theoretischer Menge das bei  $64^\circ$  schmelzende *Phenylendiamin* (das aus *Dinitrobenzol* erhaltene  $\alpha$ -Phenylendiamin von Hofmann, Paraphenylendiamin) mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

#### *Phenylendiamin aus Dinitrotoluol.*

Die durch Oxydation des *Dinitrotoluols* entstehende *Dinitrobenzoësäure* ist schon von Tiemann und Judson \*) er-

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8. 223.

halten worden; die Oxydation gelingt bei Anwendung von nicht ganz concentrirter Salpetersäure schwer. Es bedarf wochenlangen Erhitzens im offenen Gefäfs, um eine kleine Menge Dinitrotoluol in Dinitrobenzoësäure umzuwandeln. Arbeitet man im zugeschmolzenen Rohre, so dürfen die Röhren höchstens mit einem Gramm Dinitrotoluol beschickt werden. Diefs verlangsamte die Arbeit sehr, da ich nicht weniger als 80 Röhren anzuwenden genöthigt war, von denen mehr als 40 explodirten.

Nach einigen Stunden Erhitzens auf 160° ist *alles Dinitrotoluol* oxydirt und die Dinitrobenzoësäure krystallisirt beim Erkalten heraus, oder es bildet sich eine übersättigte Lösung, welche erst beim Austreten der Gase erstarrt und die Capillare verstopft. Durch das in großer Menge gebildete Stickoxyd ist in den Röhren ein sehr großer Druck vorhanden, so dafs beim Oeffnen das austretende Gas die meiste Flüssigkeit herauserschleudert. Häufiger noch verstopft sich, wie vorhin schon angedeutet, durch sich ausscheidende Dinitrobenzoësäure die Capillare, und glaubt man, da keine Gasausströmung mehr stattfindet, die Röhren geöffnet, während noch ein enormer Druck darin vorhanden ist, worauf dann dieselben, beim Versuche, sie abzusprengen, in der Hand explodiren. Um sich möglichst vor Verlust und Gefahr zu hüten, läfst man die gut umwickelte Röhre erst in der Flamme aufblasen, hält die Oeffnung in einen starkwandigen Kolben und bricht, sowie die Gasentwicklung nachläfst, die Capillare weiter ab. Der mitgerissene Inhalt befindet sich nun im Kolben.

Zur Gewinnung der Säure wurde der Inhalt der Röhren auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, in kohlen saurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die saure Mutterlauge gab beim Schütteln mit Aether an denselben noch beträchtliche Mengen von Dinitrobenzoësäure ab. Die Säure ist sogleich rein, und ich kann die Angaben von Tiemann und

Judson über die Eigenschaften derselben vollkommen bestätigen.

Die Reduction gelingt sehr leicht. Beim Zusammenbringen der Dinitrobenzoëssäure (Schmelzpunkt  $179^{\circ}$ ) mit Zinn und Salzsäure erhitzt sich die Masse ohne äußere Wärmezufuhr bis zum Kochen. Nach dem Erkalten krystallisirt ein Zinn-doppelsalz in schönen Nadeln heraus. Dasselbe wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der eingedampften Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen, harten, röthlich gefärbten Krystallen ab. Aus der Mutterlauge kann noch etwas, doch sehr unreines Salz erhalten werden.

Das so erhaltene salzsaure Salz hielt ich Anfangs für salzsaure Diamidobenzoëssäure; doch überzeugte ich mich, daß bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure sich gleichzeitig  $\text{CO}_2$  abspaltet und ohne Weiteres salzsaures Phenylendiamin entsteht. (In analoger Weise erhielt bekanntlich Faust aus Nitrophthalsäure durch Zinn und Salzsäure direct Kohlensäure und Amidobenzoëssäure.)

Zur Isolirung des Phenylendiamins aus dem Salze fand ich es zweckmäßig, dasselbe mit Barythydrat zu destilliren.

Bei den ersten Versuchen erhielt ich bei Anwendung von nicht ganz reinem Salze und Destillation in Glasretorten ein stark gefärbtes Destillat. Durch Zusatz von kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Destillation wurde eine bei circa  $270^{\circ}$  siedende flüssige Base erhalten, die sich beim Stehen über Schwefelsäure rasch bräunte und nach mehreren Wochen noch nicht erstarrt war. Dieses Verhalten sprach sehr für das Vorliegen von *Paraphenylendiamin*. Der Güte des Herrn Prof. Zincke verdanke ich eine kleine Menge festen Paraphenylendiamins aus Dinitrobrombenzol. Beim Zusammenbringen eines Krystalls mit dem ziemlich dunkel gefärbten Oele erstarrte dasselbe sofort durch die ganze Masse, doch war es durch das lange Stehen schon stark verharzt.

Die weiteren Versuche wurden mit reinem aus rauchender Salzsäure umkrystallisirten Salze ausgeführt; ich zog das Arbeiten in Verbrennungsröhren dem in Retorten vor und erhielt hierbei eine viel glattere Reaction. Beim Zusammenreiben des salzsauren Salzes mit Aetzbaryt verflüssigt sich die Masse, das Wasser wird auf dem Wasserbade möglichst verjagt und das nach dem Erkalten sehr hart gewordene Gemisch in Verbrennungsröhren erhitzt. Zuerst schmilzt die Substanz und es entweicht viel Wasser. Sie wird dann wieder fest und beim stärkeren Erhitzen destillirt ein schwach gelb gefärbtes Oel über, das sofort im Kühler zu einer grofsstrahligen Krystallmasse erstarrte; man mufs deshalb die Röhre vor Verstopfung hüten und darf, da der Rückstand sich stark aufbläht, überhaupt das Verbrennungsrohr nur zur Hälfte füllen. Die wiederholt geschmolzene Base erstarrte nach dem Erkalten sofort wieder und spaltet sich hierbei in fächerförmig auseinander laufende Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 63 bis 64°. Das so erhaltene Phenylendiamin ist sogleich rein. Die Eigenschaften desselben stimmen mit den in der Lehrbüchern und von Zincke und Sintenis\*) für das Paraphenylendiamin angegebenen überein. Die beinahe farblosen Krystalle waren nach zweitägigem Liegen an der Luft grün geworden. In derselben Zeit hatten sich andere über Schwefelsäure liegende tief purpurroth gefärbt.

Das aus Dinitrobenzol zur Vergleichung dargestellte Phenylendiamin verhielt sich ganz analog. Dasselbe erstarrte Anfangs nicht, dagegen sofort bei der Berührung mit einem Krystall der aus Dinitrotoluol gewonnenen Base.

Das salzsaure Salz der Base, aus rauchender Salzsäure umkrystallisirt, stellte sich in kleinen, harten, schwach röthlich gefärbten Krystallen dar.

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 792.

Das Platindoppelsalz, in kleinen gelben Nadeln krystallisirend, ergab :

0,2742 Grm. gaben 0,1024 Pt.

0,2360 Grm. gaben 0,0879 Pt.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$C_8H_{10}N_2Cl_6$	323	62,09	—	—
Pt	197,4	37,91	87,75	37,41
	520,4	100,00.		

Das salzsaure Salz ergab :

0,2182 Grm. gaben 0,3338 AgCl und 0,0040 Ag.

0,1944 Grm. gaben 0,3027 AgCl und 0,0039 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$C_8H_{10}N_2$	110	60,77	—	—
$Cl_2$	71	39,23	39,07	39,09
	181	100,00.		

In einem anderen Versuche wurde, um jede bei hoher Temperatur verlaufende Reaction zu vermeiden, direct das aus Dinitrobenzoesäure durch Reduction erhaltene Chlorhydrat mit Natron versetzt und mit Aether geschüttelt; das beim Verdunsten zurückbleibende Oel erstarrte augenblicklich beim Berühren mit einem Krystall von Phenylendiamin, beim Destilliren erstarrte es im Kühlrohr zu einer bei 63° C. schmelzenden Krystallmasse. Das direct durch Reduction erhaltene Chlorhydrat ergab :

0,1515 Grm. gaben 0,8031 AgCl und 0,0160 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Cl	89,23	89,27.

Die Base ging vollständig zwischen 270 und 276° über.

Nach dem eben Gesagten ist an der Identität des erhaltenen *Phenylendiamins* mit dem bisher sogenannten *Paraphenylendiamin* nicht zu zweifeln.

Durch dieses Resultat sind also die Ansichten, welche dem *Dinitrobenzol* die Metastellung zuschreiben, neu bestätigt.

Ich habe, von einem die Nitrogruppen in der Stellung 1, 3 besitzenden Körper ausgehend, ganz glatt, in beinahe theoretischer Menge, ohne jedes Nebenproduct dasjenige Phenylendiamin erhalten, welches aus Dinitrobenzol entsteht, und muß deshalb auch für das Dinitrobenzol die Metastellung als höchst wahrscheinlich angenommen werden.

Machen die soeben beschriebenen Versuche die Metastellung des Dinitrobenzols schon in hohem Grade wahrscheinlich, so dienen die *folgenden* dazu, die *Parastellung* desselben geradezu als *unmöglich* hinzustellen. Während im vorigen Falle von der Voraussetzung ausgegangen wurde, daß das Dinitrotoluol die Stellung 1, 2, 4 ( $\text{CH}_3$  in 1) besitze, werde ich im Folgenden suchen, ohne Zuhülfenahme derartiger Voraussetzungen die Unmöglichkeit der Parastellung des Dinitrobenzols nachzuweisen.

Alle Körper, welche zwei identische Seitenketten in der Parastellung besitzen, können bekanntlich keine isomeren Monosubstitutionsproducte liefern. Wenn es nun gelingt, nachzuweisen, daß das Dinitrobenzol zwei isomere Carboxylsubstitutionsproducte zu bilden im Stande ist, d. h. daß es zwei isomere Dinitrobenzoësauren giebt, die beide bei Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Reduction der Nitrogruppen das aus Nitrobenzol entstehende Phenylendiamin geben, so ist damit die Unmöglichkeit der Parastellung dieses Phenylendiamins und somit auch des Dinitrobenzols aufs Schärfste nachgewiesen.

Theoretische Gesichtspunkte machten es wahrscheinlich, daß die altbekannte, aus Dinitrobenzoësaure entstehende und von Voit und Griefs untersuchte Diamidobenzoësaure die Amidgruppen in derselben Stellung enthalte, wie die Säure aus Dinitrotoluol. Es schien daher von großer Wichtigkeit, auch diese durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in Phenylendiamin überzuführen; lieferte auch sie bei  $63^\circ$  schmelzendes Phenyl-

diamin, so war dieß das schwerwiegendste Argument gegen die Parastellung des Dinitrobenzols.

Diese Ueberführung ist von Griefs vergeblich versucht worden. Während er aus drei anderen Diamidbenzoëssäuren mit Leichtigkeit die dazu gehörigen Phenylendiamine erhielt, giebt er an \*), daß die gewöhnliche Diamidbenzoëssäure beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung verkohle. Es ist mir gelungen, durch geringe Abänderung des Verfahrens, indem ich nicht die freie Säure, sondern ihr Barytsalz mit überschüssigem Aetzbaryt destillirte, auch diese Diamidbenzoëssäure glatt und mit vortrefflicher Ausbeute in Phenylendiamin umzuwandeln.

*Phenylendiamin aus Dinitrobenzoëssäure \*\*).*

Dinitrobenzoëssäure, vom Schmelzpunkt  $202^{\circ}$ , wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Erkalten der eingedampften salzsauren Lösung krystallisirte die salzsaure Diamidbenzoëssäure in zolllangen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche schwach gefärbt waren und einen lebhaften Metallglanz besaßen. Das salzsaure Salz wurde mit überschüssigem Barythydrat zusammengerieben, über schwachem Feuer vom Wasser befreit und aus einer Verbrennungsröhre destillirt. Das zuerst übergehende Wasser wurde getrennt aufgefangen, das später übergehende gelblich gefärbte Oel fractionsweise auf Uhrgläsern gesammelt. Alle Fractionen erstarrten sofort durch die ganze Masse bei der Berührung mit einem Krystall des bei  $63^{\circ}$  schmelzenden Phenylendiamins. Die erstarrte Base schmolz

---

\*) Journal für praktische Chemie 5, 241

\*\*) Bei diesem, sowie den im nächsten Abschnitte beschriebenen Versuchen wurde ich durch die Herren Ambühl und Grubemann in dankenswerther Weise unterstützt.

bei 62 bis 63°. Bei der Destillation ging sie vollständig zwischen 268 und 276° über, die destillierte Base erstarrte von selbst beim Reiben mit einem scharfen Glasstabe und zeigte vollkommen mit dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Phenylendiamin identische Eigenschaften. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab :

0,1533 Grm. gaben 0,2425 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39,23	59,13.

Die Analyse des Platinsalzes ergab :

0,2828 Grm. gaben 0,1063 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	37,93	37,58.

Es liefern also zwei durchaus verschiedene Dinitrobenzoë-säuren beide das gleiche bei 63° schmelzende Phenylendiamin, und es kann daher nach den heute geltenden theoretischen Anschauungen dieses Phenylendiamin unbedingt nicht der Parareihe angehören und somit auch nicht das Dinitrobenzol, aus dem es entsteht.

Hiernach ist die Constitution aller drei Phenylendiamine mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt.

Dafs das bei 99° schmelzende Phenylendiamin der Orthoreihe angehört, folgt aus den Untersuchungen von Griefs und Salkowski in überzeugender Weise, wie früher \*) hervorgehoben wurde: denn es entsteht aus zwei Diamidobenzoë-säuren, die sich beide von der nämlichen Metaamidobenzoë-säure ableiten, und deren Constitution daher keine andere als die 1, 2, 3 und 1, 3, 4 (Carboxyl an 1) sein kann. Die Unmöglichkeit der Parastellung des bei 63° schmelzenden Phenylendiamins ist soeben nachgewiesen worden; es kann demnach dieselbe blofs dem bei 140° schmelzenden zukommen,

\*) V. Meyer und C. Wurster, diese Annalen **171**, 62.

während die Metastellung des bei 63° schmelzenden von selbst folgt.

### III. *Zusammenhang des Metadibrombenzols und Dinitrobenzols.*

Nachdem im ersten Abschnitte dieser Abhandlung die Metastellung des flüssigen Meyer-Stüber'schen Dibrombenzols, im zweiten die gleiche Stellung für das Dinitrobenzol nachgewiesen worden, hielt ich es für nützlich, um die Richtigkeit der erlangten Resultate durch sich selbst zu controliren und dem Einwande etwaiger Umlagerungen möglichst zu begegnen, das Dinitrobenzol in Dibrombenzol überzuführen.

In seiner grossen Arbeit über Diazoverbindungen führt Griefs an, dafs er aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol \*), welches aus Dinitrobenzol durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Brom entsteht, wiederum durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom ein flüssiges Dibrombenzol erhalten habe, ohne aber weitere Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers zu machen.

Wie nun oben nachgewiesen wurde, gehört das Dinitrobenzol mit grosser Wahrscheinlichkeit zur Metareihe, und sollte, wenn diese Voraussetzung richtig ist, aus Dinitrobenzol das von V. Meyer und Stüber dargestellte flüssige Dibrombenzol entstehen, dessen Zusammenhang mit der Metabrombenzoëssäure nachgewiesen worden ist. Diefs ist nun wirklich der Fall. Der von Griefs nur als flüssiges Dibrombenzol bezeichnete Körper erwies sich bei Wiederholung der Arbeit als reines Metadibrombenzol.

#### *Darstellung des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols.*

Dieser bisher nur aus Binitrobenzol mühsam zu erhaltende Körper ist, wie oben mitgetheilt, aus dem von Victor

---

\*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1867, 609.

Meyer und mir dargestellten Bromnitroamidobenzol mit Salpetrigäther erhalten worden. Auch das von Hübner durch Nitriren von Bromacetanilid und Eliminiren der Acetylgruppe erhaltene Bromnitroamidobenzol liefert, wie ich gefunden habe, das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol bei Eliminirung der Amidogruppe, und ist dieses Bromnitroamidobenzol überhaupt nach Eigenschaften und Bildungsweise mit dem obigen identisch. Die nach Hübner dargestellte Verbindung ist als das beste Material zur Gewinnung des Bromnitrobenzols anzusehen.

400 Grm. Acetanilid wurden mittelst Bromwasser bromirt, das trockene Bromacetanilid in kalt gehaltene Salpeterschwefelsäure eingetragen, die klare Flüssigkeit in Wasser gegossen, das ausgeschiedene und filtrirte Bromnitroacetanilid mit der berechneten Menge wässerigen Natronhydrats in der Wärme zersetzt. Das beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidende rohe Bromnitroanilin wurde abfiltrirt, getrocknet und mit Salpetrigäther behandelt, der Alkohol theilweise abdestillirt, das Product mit Wasser gefällt und das Bromnitrobenzol theils mit Wasser, besser mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt. Zur Reinigung des rohen Bromnitroamidobenzols verfährt man am besten nach der von V. Meyer und mir angegebenen Methode, nämlich Auskochen des Rohproducts mit concentrirter Salzsäure, worin sehr viel Harz ungelöst bleibt, und Fällern mit Wasser. Doch ist diese Reinigung zur Darstellung des Bromnitrobenzols nicht unbedingt nothwendig.

Das mit Wasserdampf überdestillirte Bromnitrobenzol wird durch Abpressen von gleichzeitig mit übergegangenen flüssigen phenolartigen Körpern befreit. Das öfter abgepresste und einmal aus Alkohol umkrystallisirte Product schmilzt bei 55°; durch weiteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis 56°. Die Analyse desselben ergab :

0,2212 Grm. gaben 0,1969 AgBr und 0,0044 Ag,

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$		Gefunden
Br	89,60	89,34.

Erhalten wurden 90 Grm. Bromnitrobenzol, die Ausbeute ist also, wie bei allen diesen Reactionen, bei weitem nicht die theoretische.

Die Reduction zu Bromanilin mit Zinn und Salzsäure geht äusserst ruhig vor sich; das in Salzsäure schwer lösliche, in schönen weissen Nadeln krystallisirende Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der abfiltrirten und eingedampften Lösung krystallisirt das salzsaure Bromanilin in schönen weissen Blättern heraus; Kalilauge macht aus dem Salz die Base frei als gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Das Bromanilin war äusserst rein; es ging vom ersten bis letzten Tropfen bei  $241,5^{\circ}$  über; Anilin siedete unter denselben Umständen bei  $180^{\circ}$ . Dieser Körper war bisher blofs im flüssigen Zustande bekannt; beim Einbringen in eine Kältemischung erstarrt indessen das Bromanilin beim Kratzen mit einem Glasstabe zu einem harten Krystallkuchen, der aber schon bei Handwärme wieder schmilzt. Ein in den schmelzenden Körper eintauchendes Thermometer zeigt während der ganzen Dauer des Schmelzens unverändert  $+16^{\circ}$ . Ist dagegen das Bromanilin nicht absolut rein, so erstarrt es auch bei  $-27^{\circ}$  nicht. Das geschmolzene Bromanilin erstarrte wieder bei  $0^{\circ}$  zu einer strahlig-krystallinischen Masse; doch ist die Eigenschaft des Wiedererstarrens natürlich ebenfalls nur dem absolut reinen Körper eigenthümlich.

Das salzsaure Bromanilin ist in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich und krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen. Die Analyse desselben ergab :

0,1577 Grm. gaben 0,1031 AgCl und 0,0026 Ag.

0,1789 Grm. gaben 0,1174 AgCl und 0,0051 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_6H_7BrN$	173	82,98	—	—
Cl	35,5	17,02	16,61	17,01
	208,5	100,00.		

Das Platinsalz, ein gelber krystallinischer Niederschlag, ergab :

0,1088 Grm. gaben 0,0283 Pt.

0,0761 Grm. gaben 0,0199 Pt.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$(C_6H_7BrNCl_5)_2$	559	73,91	—	—
Pt	197,4	26,09	25,01	26,15
	756,4	100,00.		

### Umwandlung des Bromanilins in Dibrombenzol.

Zur Ueberführung in ein Dibrombenzol wurde das Bromanilin mit Salpetersäure übergossen, salpetrige Säure bis zur vollständigen Lösung eingeleitet und verdünnte Schwefelsäure zugefügt; durch Bromwasser wurde ein Perbromid auffallenderweise ölförmig ausgefällt. Dasselbe erstarrte aber beim Stehen über Schwefelsäure und Kalkhydrat zu einer durch anhaftendes Brom braungefärbten Krystallmasse. Beim Uebergießen des Perbromids mit ganz absolutem heißem Alkohol trat eine sehr starke Gasentwicklung ein; die Zersetzung wurde durch Kochen vollendet. Auf Zusatz von Wasser fiel ein braun gefärbtes, angenehm riechendes schweres Oel aus. Dasselbe wurde mit Wasser überdestillirt, abgehoben, getrocknet und fractionirt.

Die ersten Tropfen gingen bei 200° über, das Hauptproduct zwischen 214 und 220°; auch durch öfteres Fractioniren wurde der Siedepunkt nicht ganz constant. Die Aus-

beute an Dibrombenzol ist verhältnißmäfsig sehr gut; doch entstehen neben demselben höher siedende Producte, wahrscheinlich Tribrombenzol. Die Analyse des von 214 bis 220° übergegangenen Products ergab:

0,1335 Grm. gaben 0,2066 AgBr und 0,0030 Ag.

0,1879 Grm. gaben 0,2921 AgBr und 0,0024 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
$C_6H_4$	76	32,25	—	—
$Br_2$	150	67,75	67,3	67,4
	236	100,00.		

In eine Kältemischung von  $-27^{\circ}$  gebracht veränderte das Oel sein Aussehen nicht im Geringsten; auch beim Reiben mit einem scharfen Glasstabe fand weder Krystallisation, noch auch die geringste Trübung statt.

Concentrirte Salpetersäure (1,5) wirkt in der Kälte nicht auf das Dibrombenzol ein; erst beim Kochen wird dasselbe aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser fällt das Nitroproduct sofort fest aus; beim Abpressen giebt dasselbe kaum bemerkbare Spuren flüssiger Körper an das Papier ab. Dieses Verhalten ist ganz charakteristisch für das von V. Meyer und Stüber beschriebene Metadibrombenzol. Das durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Nitroproduct schmilzt bei  $61^{\circ}$ , wie V. Meyer und Stüber es angegeben haben. Eine Brombestimmung des Nitroproducts ergab:

0,1631 Grm. gaben 0,2144 AgBr und 0,0026 Ag.

	Berechnet		Gefunden
	I.	II.	I.
$C_6H_3NO_2$	121	43,06	—
$Br_2$	160	56,94	56,4
	281	100,00.	

Zur weiteren Identificirung wurde das Nitroproduct mit alkoholischem Ammoniak unter Druck behandelt. Es entstand, wie zu erwarten, das oben beschriebene, bei  $150^{\circ}$  schmelzende Bromnitroamidobenzol, dessen Eigenschaften voll-

kommen mit dem aus Nitrometadibrombenzol entstandenen übereinstimmen.

Nach dem eben Angeführten ist an der Identität des aus Dinitrobenzol durch Ersetzung der beiden  $\text{NO}_2$ -Gruppen durch Brom entstehenden Dibrombenzol mit dem von V. Meyer und Stüber aus Dibromacetanilid erhaltenen Dibrombenzol nicht zu zweifeln. Da letzteres, wie im ersten Abschnitte mitgetheilt worden, bei der Ersetzung eines Bromatoms durch Carboxyl nach der Methode von Würtz Metabrombenzoesäure liefert, so ist durch diese Ueberführung ein Zusammenhang des Dinitrobenzols mit der Isophtalsäure hergestellt und also die Metastellung derselben von Neuem bestätigt.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche sprechen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit für die Zusammengehörigkeit der folgenden Verbindungen :

Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt $41^\circ$ )	Bromnitrobenzol (Schmelzp. $56^\circ$ )	Bromnitrobenzol (Schmelzp. $126^\circ$ )
Phenylendiamin (Schmelzp. $93^\circ$ )	Phenylendiamin (Schmelzp. $64^\circ$ )	Phenylendiamin (Schmelzp. $140^\circ$ )
Dibrombenzol (flüssig, v. Riese)	Dibrombenzol (flüs., Meyer u. Stüber)	Dibrombenzol (Schmelzp. $89^\circ$ ).

### *Dinitrobenzol.*

Da nun aber der Zusammenhang der Phenylendiamine mit den Dioxybenzolen in vielfacher Art festgestellt ist, so läßt sich hieraus mit größter Wahrscheinlichkeit schließen, daß diese in folgender Weise den drei Reihen anzufügen seien :

Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon.

Diese Auffassung, welche mit den von Petersen \*)

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 268.

schon vor längerer Zeit entwickelten Ansichten im Einklange steht, wurde, während die obigen Versuche in vorläufigen Mittheilungen publicirt wurden, durch eine große Anzahl von anderen Chemikern, namentlich von Salkowski, G. Schultz und Griefs, ausgeführter Versuche bestätigt. Thatsachen, welche gegen dieselbe sprechen könnten, liegen jedenfalls nur in sehr geringer Zahl vor, und die wichtigste von diesen. die Bildung von Resorcin aus der Benzoldisulfosäure und Brombenzolsulfosäure, die beide Terephthalsäure liefern, dürfte, wie schon oben (S. 147) bemerkt, nach dem was wir bis jetzt über die Wirkungsweise des schmelzenden Kali's wissen, nicht schwer ins Gewicht fallen.

Nachdem die Constitution der Bromnitrobenzole mit ziemlicher Sicherheit durch Versuche festgestellt war, lag es nahe, von diesen ausgehend bis zu den Dioxybenzolen zu gelangen. Ich habe indessen auf die Ausführung dahinzielender Versuche, nachdem dieselben in der Metareihe bereits begonnen waren \*), verzichtet, da Herr Professor Fittig \*\*) gegenwärtig mit der eingehenden Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt ist.

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 904.

\*\*) Dasselbst 7, 1175.

---