

Über die Struktur des Benzols;

von

Iwan Ostromisslensky.

I. Mitteilung.¹⁾

Über einige „polymorphe“ Modifikationen der aromatischen Verbindungen.²⁾

1. Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des o-Nitrotoluols.

Die Resultate dieser Untersuchung sind von mir im Jahre 1906 schon veröffentlicht worden.³⁾ Bei dieser Gelegenheit habe ich unter anderem eine neue Darstellungsmethode der polymorphen Modifikationen ausgearbeitet, mit Hilfe welcher es mir gelang, eine Reihe neuer Modifikationen von verschiedenen Verbindungen aufzufinden.

2. Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des 1,2,4-Chlordinitrobenzols.

Der Forscher, der die Erscheinung, der Polymorphie bei organischen Verbindungen¹⁾ entdeckt hat, war Jungfleisch. Wie in voriger Abhandlung schon erwähnt worden ist, tritt das 1,2,4-Chlordinitrobenzol nach Jungfleisch in zwei ineinander umwandelbaren Modifikationen auf, die sich aber auch chemisch verschieden verhalten. So gibt das β -1,2,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ (Schmelzp. 43°) bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Chlornitranilin, welches bei 89° schmilzt; unter denselben Reaktionsbedingungen wird aber aus der α -Modi-

¹⁾ Vgl. Fußnote 1, S. 260 der vorigen Abhandlung.

²⁾ Die theoretischen Grundlagen dieser Versuche werden erst später ausführlich dargelegt.

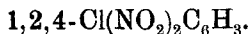
³⁾ Z. f. physik. Chem. 1906, S. 341. Vgl. darüber Knövenagel, Ber. 1906.

fikation (Schmelzp. 50°) ein nach Claus¹⁾ bei 116° — 117° schmelzendes Chlornitranilin erhalten. Ostwald widmet der Beschreibung dieser Modifikation einige Seiten seiner „Allgemeinen Chemie“²⁾, indem er die Vermutung ausspricht, daß die verschiedenen aus α - bzw. β -1,2,4-Chlordinitrobenzol herstellbaren Chlornitraniline vielleicht auch ineinander umwandelbar sind. Im Jahre 1887 erhielten Claus und Stiebel³⁾ durch partielle Reduktion von $1,2,4\text{-Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ mit Salzsäure und Zinnchlorür zwei stellungsisomere Chlornitraniline, von denen das eine (Hauptprodukt) bei 116° — 117° , das andere (Nebenprodukt) bei 102° — 103° schmilzt. In der Fußnote seiner Abhandlung bemerkt Claus, daß in der Literatur bezüglich der Reduktion dieses Chlordinitrobenzols nur die alten Angaben von Jungfleisch zu finden sind; da aber Jungfleisch ein bei 89° schmelzendes Chlornitranilin beschreibt, so ist es — meint Claus — zweifellos, „daß der genannte Forscher kein reines Chlornitranilin in Händen gehabt hat.“

Claus operierte offenbar nur mit einer und derselben Modifikation des 1,2,4-Chlordinitrobenzols und zwar mit der stabilen bei 50° schmelzenden Modifikation; denn er erwähnt die andere in der zitierten Arbeit mit keinem Worte.

Die Annahme Beilsteins, daß der β -Modifikation des Chlordinitrobenzols die Struktur des 1,2,6-Isomeren zukomme, ist von mir — wie aus der vorigen Abhandlung zu ersehen ist — endgültig widerlegt worden.⁴⁾

Darstellung der beiden Modifikationen des



Wird das nach dem Nitrieren erhaltene Reaktionsgemisch⁵⁾ mit Wasser versetzt, so scheidet sich das 1,2,4-Chlordinitrobenzol größtenteils als gelbliches Öl ab, — mit Ausnahme einer unbedeutenden Menge, welche in der wäßrigen Flüssigkeit in Form von lockeren Kristallkügelchen schwimmt und nach Verlauf einiger Zeit an die Oberfläche hinaufsteigt und sich dort ansammelt. Um direkt die labile α -Modifikation des $1,2,4\text{-Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ zu erhalten, muß das ölige Reaktionsprodukt von den eben erwähnten Kristallkügelchen mit Hilfe eines

¹⁾ Ber. 20, 1379.

²⁾ III. Aufl., Bd. II, S. 401.

³⁾ A. a. O. S. 1379.

⁴⁾ Vgl. S. 260—262.

⁵⁾ Vgl. S. 261.

Scheidetrichters getrennt werden. Man wäscht es dann sorgfältig mehrmals mit heißem Wasser. Auf diese Weise erhaltenes Öl wird, nachdem es in einem verhältnismäßig großen Kolben untergebracht ist, durch einen fortwährenden Strom eiskalten Wassers unter Schütteln des Kolbens abgekühlt. Wird das Abkühlen des Öls in allen seinen Teilen zu gleicher Zeit hervorgerufen, so erstarrt es spontan — immer in Form der labilen β -Modifikation, deren Schmelzpunkt bei $43,15^\circ$ liegt. Aber wenn das Öl bei normaler Temperatur sich selbst überlassen ist, so erstarrt es bald an und für sich immer in Form der stabilen α -Modifikation, welche bei 50° schmilzt. Wenn die beschriebene Methode irgendwie nicht gelungen ist, so müßte man folgenderweise verfahren: ca. 3 g des mit 3—5 Tropfen Nitrobenzol absichtlich verunreinigten α -1,2,4-Chlordinitrobenzols erwärmt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf 80° und kühlt sodann den erhaltenen Schmelzfluß durch direktes Eintauchen der ganzen Röhre in ein Kältebad von -10° plötzlich ab. Die Substanz erstarrt unter diesen Bedingungen meistens in Form der β -Modifikation. Bei weiteren Versuchen kann immer das positive Resultat erzielt werden. Es ist somit die Beobachtung gemacht worden, daß die verunreinigten Schmelzflüsse des 1,2,4-Chlordinitrobenzols beim raschen Abkühlen lieber in Form der labilen Modifikation erstarren, wie es wohl auch in anderen Fällen oft zutrifft.

Über die Eigenschaften der β -Modifikation.

Das β -1,2,4-Chlordinitrobenzol zeichnet sich durch außerordentliche Labilität aus. Alle Gefäße, Exsikkatoren, Handtücher usw. müssen, um die Substanz möglichst dauernd in Händen haben zu können, von jeder Spur der α -Modifikation befreit werden. In denjenigen Räumen, in welchen die α -Form pulverisiert wurde, ist die β -Modifikation nicht zu isolieren. Die Untersuchung derselben ist also am besten in separaten Zimmern mit speziell für sie bestimmten Arbeitsgefäßen auszuführen. In reinem Zustande verlieren die in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrten großen α -Prismen der β -Modifikation ihre Durchsichtigkeit meistens schon im Verlauf einiger Wochen und verwandeln sich in die stabilere α -Modifikation. Analoge Beobachtungen sind von K. Schaum bei Gelegenheit der Untersuchung zweier Modifikationen des Benzophenons gemacht worden.¹⁾

¹⁾ Vgl. „Die Arten der Isomerie“. Marburg, Dissertation.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 78.

Die gegenseitige Beziehung der beiden Modifikationen (α und β).

Die Schmelzflüsse, sowie die übersättigten Lösungen der beiden Modifikationen kristallisieren immer in Form der eingepfiffen Kriställchen aus. Chemisch verhalten sie sich einander gleich. Bei Reduktion sowohl nach Jungfleisch mit Sn und Salzsäure, wie auch nach Claus mit Sn Cl₂ bilden sich in beiden Fällen zwei stellungsisomere Chlornitraniline, von denen eins nach meinen Beobachtungen bei 117,8°, das andere bei 101°—102° schmilzt. Durch Diazotieren derselben unter gewöhnlichen Bedingungen¹⁾ habe ich erhalten: aus Chlornitranilin, welches bei 117,8° schmilzt, p-Chlornitrobenzol, aus dem anderen Isomeren dagegen das o-Chlornitrobenzol.

Ich vermutete jedoch, daß bei erhöhter Temperatur das nach Jungfleisch bei 89° schmelzende Chlornitranilin sich zuweilen in ein anderes von mir isoliertes umwandelt. Zur Aufklärung der Frage versuchte ich diejenigen chemischen Prozesse mit α - bzw. β -1,2,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ auszuführen, welche nach Möglichkeit ohne Nebenreaktionen schon bei normaler Temperatur vor sich gehen. In dieser Beziehung erwiesen sich die folgenden zwei Reaktionen als die passenden: 1. die Bildung des 2,4,2,4-Tetranitrodiphenylamins, 2. die Bildung des 2,4-Dinitrophenols.

I. 0,5 g fein pulverisiertes α - bzw. β -1,2,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ wurden in einem Reagenzröhrchen mit einem Überschusse frisch destillierten, ganz farblosen Anilins versetzt. Es tritt sofort die intensiv rote Färbung ein. Nach Ablauf von ca. 4 Wochen erhärtete die Mischung zu einer kompakten siegellackartigen Masse, die, mit Wasser ausgewaschen und gut abgepreßt, in der Kälte einmal aus Nitrobenzol und einige Male aus Äther umkristallisiert wurde. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

II. Zu einer methylalkoholischen Lösung des α - bzw. β -1,2,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ wird konzentrierte, wäßrige Kalilauge unter Abkühlen auf ca. - 5° in etwas überschüssiger Menge vorsichtig zugeköpft. Das abfiltrierte Kaliumsalz wird dann unter Abkühlen langsam angesäuert.

Die beiden Modifikationen des 1,2,4-Chlordinitrobenzols haben dieses Mal wieder identische Produkte geliefert, und

¹⁾ Vgl. Beilstein, Kurbatow, Ann. Chem. 182, 107.

zwar das 2,4, 2,4-Tetranitrodiphenylamin vom Schmelzpunkte bei 155° + 156°¹⁾ bzw. 2,4-Dinitrophenol, welches bei 113,2° schmolz.²⁾

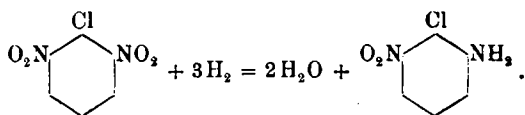
Die Prüfung der Ostwaldschen Annahme.

Es ist von mir auch untersucht worden, ob das eine der beiden durch Reduktion des 1,2,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ zu erhaltenen stellungsisomeren Chlornitraniline unter Umständen nicht auch in zwei polymorphen Modifikationen existenzfähig ist, wie es W. Ostwald vermutete; eine dieser Modifikationen sollte den Angaben Jungfleischs gemäß bei 89° schmelzen.

Es ergab sich, daß der Schmelzpunkt, sowie die Kristallform dieser beiden Chlornitraniline wenigstens unter Bedingungen, unter denen das α - oder β -1,2,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ sich in einander umwandeln, sich gar nicht verändern.

Über das Chlornitranilin von Jungfleisch.

Wie in vorigen Abhandlungen genau nachgewiesen wurde, entstehen sich beim Nitrieren des o-Chlornitrobenzols zwei stellungsisomere Chlordinitrobenzole, und zwar 1,2,4 — und 1,2,6 —.³⁾ Es ist höchst wahrscheinlich, daß Jungfleisch bei Reduktionsprozessen einmal die β -Modifikation des 1,2,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ mit dem 1,2,6-Cl(NO₂)₂C₆H₃ verwechselt hatte. Die Bildung des 1,2,6-Isomeren wurde ja von Jungfleisch gänzlich übersehen. Bei dieser Annahme käme dem besprochenen Chlornitranilin (Schmelzp. 89°) — seiner Bildung gemäß — die Konstitution des 2,3-Chlornitranilines zu:



3. Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des 1,3,4-Chlordinitrobenzols.

Laubenheimer entdeckte im Jahre 1876 vier „physikalisch-isomere“ Modifikationen des 1,3,4-Chlordinitrobenzols,

¹⁾ Engelhardt u. Latschinoff, Z. f. Chem. 1870, 232. Vergl. Laurent, Ann. Chim. 43, 213.

²⁾ Willgerodt, Ber. 9, 977. Vgl. Ber. 3, 128.

³⁾ Vgl. oben S. 262.

die alle ineinander leicht umwandelbar sind.¹⁾ Eine von ihnen ist bei normaler Temperatur flüssig. Es interessierte mich nur eben diese flüssige Modifikation, weil ihr Vorhandensein jetzt nicht mehr ins Gebiet der physikalischen Isomerie übertragen werden könnte.

1,3,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ wurde von mir durch direktes Nitrieren des Metachlornitrobenzols²⁾ nach Laubenheimer dargestellt.

Bei Kristallisation der durch langdauerndes Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gereinigten Substanz aus Äther scheidet sie sich oft in Form eines schwach gelb gefärbten, schwer beweglichen Öls ab. Nach vollständigem Verdunsten des Äthers fängt dieses Öl allmählich an zu erstarren, wobei ein Teil von ihm immer eine unbestimmt lange Zeit flüssig bleibt. Diese halb flüssige, halb feste kristallinische Masse schmilzt bei 37° und läßt auf dem Filtrierpapier Ölflecken nach. Auf einem Tonteller sorgfältig abgesperrt und im Vakuum über H₂SO₄ bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb eines Monats getrocknet, bleibt diese Masse immer mit Öl durchtränkt. Auch bei mehrmals wiederholten Kristallisationen aus Äther (wir hatten ca. zwölf Kristallisationen ausgeführt) läßt sich diese ölige Beimischung nicht entfernen.

Wird aber die Substanz mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols innig umgeschüttelt, so geht dieses Öl leicht in Lösung über und die übrig bleibenden hellgelb gefärbten, vollkommen trockenen Kristalle hinterlassen auf dem Filtrierpapier schon keine Ölflecken mehr.

Um zu bestimmen, ob der anfängliche halb flüssige Zustand der Substanz nicht durch Verunreinigungen, bzw. die Beimischungen der fremden Stoffe bedingt ist, wurde die Verbrennungsanalyse ausgeführt.

0,1535 g Substanz gaben 18,3 ccm N bei 15° und 744 mm.

0,1115 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 15° und 744,5 mm.

0,1536 g Substanz gaben 0,1080 g AgCl.

Berechnet für C ₆ H ₃ N ₂ O ₄ Cl:		Gefunden:	
N	13,86	13,60	13,68 %
Cl	17,50	—	17,38 „.

Somit ist sicher nachgewiesen worden, daß die ölige Beimischung ein isomeres der kristallinischen Substanz repräsentiert. Es ist wohl möglich, daß beim Nitrieren des Metachlor-

¹⁾ Ber. 9, 760, 1828. Vgl. darüber Bodewig, Ztschr. f. Krist. 3, 384 (1879); Beilsteins „Handbuch“, III. Aufl., Bd. II, S. 84.

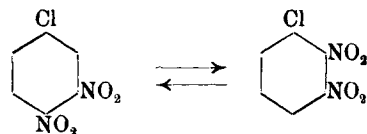
²⁾ Kahlbaumsches Präparat.

nitrobenzols die Bildung zweier stellungsisomerer Chlordinitrobenzole zustande kommt, welche gegenseitig ihren Schmelzpunkt herabsetzen, oder aber es ist eine der beiden Isomeren bei gewöhnlicher Temperatur schon an sich flüssig. Es ist bis jetzt nur das eine Chlordinitrobenzol und zwar 1,2,3 — nicht hergestellt worden. Da aber alle anderen bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, so könnte das erwähnte hypothetische Isomere nur 1,2,3-Chlordinitrobenzol repräsentieren.

Ich habe die fraktionierte Kristallisation einer großen Menge halb flüssiger Substanz (122 g) aus absolutem Alkohol ausgeführt. In den ersten Fraktionen scheidet sich ausschließlich nur die feste Modifikation in Form prachtvoller, fast farbloser, schön ausgebildeter Prismen aus, die in beliebiger Größe zu erhalten sind. (Manchmal wird aber die Substanz in langen, schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten dreiseitigen Prismen-Nadeln ausgeschieden). Die nachfolgenden Fraktionen werden an flüssiger Modifikation immer reicher. Es gelang mir aber auf diesem Wege nicht, die flüssige Modifikation zu isolieren.

Nun wandelt sich das abfiltrierte, feste 1,3,4-Chlordinitrobenzol bei Kristallisation aus ätherischen Lösungen in die flüssige Modifikation zum Teil wieder um, welche letztere, wie früher angegeben, durch Umschütteln mit absolutem Alkohol wieder leicht zu entfernen ist. Diese Umwandlung geht auch in dem Falle vor sich, wenn die feste Modifikation in einer zugeschmolzenen Röhre ca. 10—20 Minuten lang bis auf 40°—60° erwärmt und sodann allmählich bis zur Normaltemperatur abgekühlt wird.¹⁾

Da die Umwandlung



bei normaler Temperatur unmöglich ist, so erscheint die Stellungsisomerie im gegebenen Falle sicher ausgeschlossen.²⁾

¹⁾ Es ist schon von Laubenheimer gezeigt worden, daß die flüssige Modifikation 1,3,4-Chlordinitrobenzol mit dem überkalteten Schmelzflusse desselben nicht identisch ist. (Vgl. Ber. 9, 760).

²⁾ Die Laubenheimerschen Versuche wurden von mir mehrmals wiederholt und bestätigt gefunden.

Über zwei chemisch isomere Modifikationen eines
Chlornitranilins.

In eine ätherische Lösung des halb festen, halb flüssigen 1,3,4-Cl(NO₂)₂C₆H₃ wird ein im Natronkalkturm vorher getrockneter Ammoniakstrom bei normaler Temperatur unter ununterbrochenem Umrühren eingeleitet. (Die Temperatur fällt während des Prozesses von 20° bis auf 5° und noch tiefer ab). Die mit Ammoniak gesättigte Lösung läßt man bis zum vollständigen Verdunsten des Äthers bei normaler Temperatur stehen. Es hinterbleibt dabei eine im wesentlichen aus 2 Stoffen bestehende Fällung: 1. lange eigenartig verzweigte und verfilzte Nadelchen und 2. ein schön rot gefärbtes schwer bewegliches Öl. Die Trennung dieser beiden Stoffe von einander wurde auf mechanischem Wege bewerkstelligt. (Filtration durch sämisches Leder).

Man preßt zur weiteren Reinigung die kristallinische Substanz unter der Filterpresse gut ab und kristallisiert sie aus absolutem Alkohol um. Lange gelb gefärbte Nadelchen. Bei wiederholter Kristallisation verändern sie ihren Schmelzpunkt wesentlich, wobei zu gleicher Zeit auch die gelbe Färbung der Substanz sehr geschwächt wird. Bei der 4. Kristallisation scheidet sich eine fast farblose bei 37,1° schmelzende Substanz aus, die beim Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Röhre ihre Durchsichtigkeit sehr langsam zu verlieren anfängt; sie wird wachsartig und schmilzt sodann bei 38,8°. — Die Substanz stellt somit unzweifelhaft das unveränderte 1,3,4-Chlordinitrobenzol dar.¹⁾

Das zu gleicher Zeit isolierte Öl²⁾ wurde mit Wasser sorgfältig gewaschen³⁾ und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Nach Ablauf ca. eines Monats fing dieses Öl an in großen, bernsteingelb gefärbten, mit bläulichem

¹⁾ Nach Laubenheimer wird beim Behandeln der alkoholischen Lösung von 1,3,4-Chlordinitrobenzol mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 1,2,6-Chlordinitranilin gebildet, welches sich nur nach Ablauf von ca. 3—4 Tagen auszuscheiden anfängt und dessen Schmelzpunkt bei 124° liegt (Ber. 9, 1826).

²⁾ Die Ausbeute dieses Rohprodukts ist sehr gering.

³⁾ Die rote Färbung der Substanz wird dabei sehr geschwächt.

Stiche schön fluoreszierenden, wohl ausgebildeten Prismen langsam zu erstarren. Diese Kristalle werden schon durch Berührung mit den Händen bald flüssig. Ihr Schmelzpunkt ist also nicht bestimmbar. Die Analysenwerte stimmen mit der molekularen Formel eines Chlornitranilins ziemlich gut überein.

0,5232 g Substanz gaben 0,8155 g CO_2 und 0,1323 g H_2O .

0,4917 g Substanz gaben 0,7392 g CO_2 und 0,1726 g H_2O .

0,1172 g Substanz gaben 0,1010 g AgCl .

0,1176 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$:		Gefunden:	
C	41,72	42,5	41,0 %
H	2,93	2,82	3,7 „

Berechnet:		Gefunden:	
N	16,27	15,98	%
Cl	20,54	21,33	„

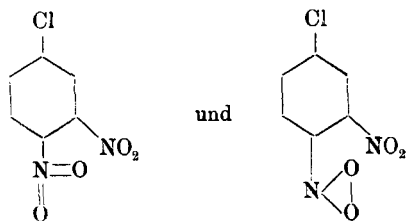
Aus $1,3,4\text{-Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ könnte nur entweder 3,6- oder 4,6-Chlornitranilin sich bilden, von denen das erstere bei $124^{01)}$, das andere bei $115^{02)}$ schmilzt. Bis jetzt ist überhaupt noch kein Chlornitranilin mit solch niedrigem Schmelzpunkte bekannt gewesen. Sehr wahrscheinlich stellt dieses Chlornitranilin ein Derivat der flüssigen Modifikation des 1,3,4-Chlordinitrobenzols dar. Seine rote Färbung ist vielleicht durch die Anwesenheit der Spuren von NH_4OH bedingt, da bekanntlich sowohl die Chlornitraniline, als auch die Chlordinitrobenzole sich in Gegenwart von Laugen intensiv rot färben.³⁾

Konstitution. Die beiden isomeren Stoffe, sowohl die Chlornitraniline, als auch die Chlornitrobenzole gehören offenbar paarweise zu den Verbindungen eines und desselben Typus. Ihrer Färbung nach unterscheiden sie sich auch nicht von einander. Somit stehen sie im Verhältnisse der normalen und der chinoiden Form keineswegs zueinander. Es liegt sehr nahe anzunehmen, daß die Isomerie in diesen beiden Fällen

¹⁾ u. ²⁾ Körner, dies. Journ. [2] 11, 351 (1875); Bamberger, Ber. 30, 1261; Laubenheimer, Ber. 9, 1826.

³⁾ Vergl. darüber V. Meyer, Ber. 27, (1894). Diese Erscheinung ist von mir bei folgenden Stoffen beobachtet worden: 3,6-, 2,5-, 4,5- $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3$ und 1,2,4-, 1,3,4-, 1,2,6- $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$.

durch den Bau der Nitrogruppe bedingt ist und zwar beispielsweise:



Diese Verhältnisse wurden jedoch wegen der geringen Ausbeute an flüssigen Modifikationen nicht weiter näher geprüft und verfolgt; es sei nur erwähnt, daß nur die oben angeführten Konstitutionschemata die Eigenschaften der beiden Isomeren, sowie die gegenseitigen Beziehungen derselben ausgezeichnet zu erklären vermöchten.

Bemerkung. Als allgemeine Eigenschaft der Chlordinitrobenzole ist ihre, für das 1,3,4-Isomere schon von Laubenheimer angegebene, sehr unangenehme physiologische Wirkung auf die Haut zu bezeichnen. Gleich nach Berührung mit 1,3,4-Chlordinitrobenzol, oder mit seinen insbesondere ätherischen Lösungen wird ein scharfes langdauerndes Brennen der Haut hervorgerufen; nach Verlauf einiger Zeit — ca. 24 Stunden — schwillt die Hand krankhaft an; dann erscheinen Blasen und in etwa 1½ Woche fängt die Haut allmählich an zu platzen und sich abzulösen. Der Intensität dieser Wirkung nach ordnen sich die Chlordinitrobenzole in folgender Reihe:

1. 1,3,4-; 2. 1,2,4-; 3. 1,2,6-Cl(NO₂)₂C₆H₃.

Die Arbeit mit diesen Stoffen ist am besten mit Gummi-Handschuhen auszuführen.

II. Mitteilung.¹⁾

Über die Homogenität der Ortho- bzw. der Metabenzolderivate.

Auf Grund der theoretischen Überlegungen, die erst später ausführlich zu besprechen sind, wurden die weiter unten

¹⁾ Vergl. Fußnote 1, S. 260 dies. Journ.

angeführten Stoffe der fraktionierten Kristallisation unterworfen: 1. o-Chlornitrobenzol, 2. m-Chlornitrobenzol, 3. o-Dinitrobenzol, 4. 1,3,4- und 5. 1,2,4-Chlordinitrobenzol. Der letzte Stoff wurde hauptsächlich deshalb gewählt, weil er sich leicht in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln auflöst; außerdem sind seine schön und allseitig ausgebildeten Kristalle in beliebiger Größe zu erhalten. Bei diesen Zerlegungsversuchen haben wir die Methode der fraktionierten Kristallisation in der Art angewendet, in welcher sie von W. Groos (vgl. „Genesis der Elemente“) bei Trennung der seltenen Erden benutzt wurde. Als Kriterien der Identität, bzw. der Verschiedenheit der einzelnen Fraktionen miteinander wurden der Schmelzpunkt, sowie die kristalligraphischen Konstanten derselben gewählt. Die Temperatur wurde immer mittels Beckmannschen Thermometers bis etwa $0,01^\circ$ genau gemessen. Als Lösungsmittel gebrauchten wir 1. Alkohol, 2. Benzol, 3. Äther, 4. Schwefelkohlenstoff. Die gesamte Zahl der einzelnen untersuchten Fraktionen betrug bei jedem Stoffe mindestens 60 und sie erreichte bei 1,2,4- $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ 125. Es war eine mühsame, undankbare Arbeit. Als eines der wichtigsten Resultate derselben ist zu bezeichnen: „Die geprüften ortho- und meta-Verbindungen sind vollkommen homogen.“

Bei dieser Gelegenheit stellten sich jedoch einige allgemeine interessante Tatsachen heraus. So habe ich eben auf diesem Wege aufgefunden, daß bei Behandeln des o-Chlornitrobenzols mit Salpeter-Schwefelsäure neben 1,2,4- in unbedeutender Menge auch ein Isomeres, und zwar 1,2,6-Chlordinitrobenzol entsteht, dessen Struktur von mir sicher festgestellt wurde.¹⁾

Bei der kristallographischen Untersuchung des 1,2,4- $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ (es wurde immer in Form der α -Modifikation benutzt) ergab sich, daß die gesättigten ätherischen Lösungen dieses Stoffes bei langsamem Verdunsten zwei Kristallarten ausscheiden. Die eine von ihnen kristallisiert in rhombischen Prismen (Bodewig). Die Form des anderen Typus ist umstehend als Projektion von oben abgebildet.

Die Kristalle des zweiten Typus gelang mir nicht, allseitig entwickelt zu erhalten. Sie erinnern stark an die Oktaeder der Alaune,

¹⁾ Vergl. S. 262 dies. Abt.

welche sich aus wäßriger Lösung ausscheiden. Die von mir anfänglich konstatierte Schmelzpunktsdifferenz bei Kristallen der beiden Typen erwies sich aber als nicht konstant. ($0,01^{\circ}$ — $0,04^{\circ}$); die Bestimmung der Winkelwerte mit Hilfe des Goniometers zeigte endgültig die Identität der beiden Kristalle an. Sie stellen nur verschiedene Formen einer und derselben Substanz dar, und zwar die prismatische und die domatische Form des rhombischen Systems. Diese Erscheinung ist offenbar mit der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Kristallflächen verbunden. Die Fläche a (Fig. 1) erwies sich der Fläche a' (Fig. 2) als

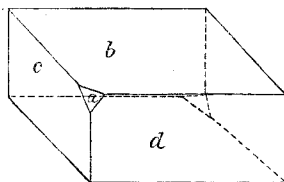


Fig. 1.

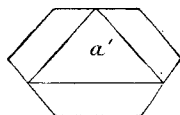


Fig. 2.

identisch. Welche der beiden Kristalltypen überwiegend ausgeschieden wird, hängt ab allererst von der Natur des Lösungsmittels; 2. von der Konzentration der Lösungen; 3. von der Temperatur derselben, sowie 4. von der Natur der Beimischungen. Wird die ätherische Lösung der Substanz mit Ammoniak gesättigt, so scheiden sich wohlausgebildete, schön fluoreszierende, bernsteingelbe Kristalle von fast ausschließlich domatischem Typus aus. Der kristallographischen Untersuchung gemäß stellen diese Kristalle das unveränderte 1,2,4-Chlordinitrobenzol dar. Ihr Schmelzpunkt ($51,8^{\circ}$) liegt aber um $1,8^{\circ}$ höher, als der normal erhaltene (50°). Die Verunreinigungen und Beimischungen erniedrigen gewöhnlich den Schmelzpunkt der Stoffe. Dieser Fall wird offenbar durch eine geringe Beimischung eines gelben hochschmelzenden und mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol isomorphen Stoffes bedingt.¹⁾ Diese Beimischung ist aber der Analyse unzugänglich.²⁾

0,2012 g Substanz gaben 24,7 ccm N bei 16° und 742 mm.

0,0981 g Substanz gaben 12,0 ccm N bei 16° und 744 mm.

0,1255 g Substanz gaben 0,0863 g AgCl.

0,2337 g Substanz gaben 0,1628 g AgCl.

¹⁾ Die Beimischung ist ihrer Färbung und Bildungsweise nach wahrscheinlich als 2,4-Dinitroanilin aufzufassen. Das letztere schmilzt bei 182° . So erhielt Klemm bei 4—5stündigem Behandeln des 1,2,4- $\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100° — 120° das erwähnte 2,4-Dinitranilin dies. Journ. [2] 21, 145; Jahresber. 1870, S. 521. Vergl. Schaumann, Ber. 12, 1345.

²⁾ Diese Beobachtung ist mir später von Wichtigkeit geworden. Vgl. darüber S. 275 der nachfolgenden Abhandlung.

	Berechnet für $C_6H_3O_4N_2Cl$:	Gefunden:	
N	13,86	13,89	13,88 %
Cl	17,50	17,00	17,22 „

III. Mitteilung.¹⁾

Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden chemisch-isomeren 2,4-Dinitrophenole.

Die Wirkung der verschiedensten Katalysatoren (J ; HNO_3 ; C_2H_5ONa ; KOH ; NH_3 , usw.) auf Isomerisationsprozesse der aromatischen Verbindungen wurde von mir studiert; man hoffte, ein und denselben Stoff unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen und unter Mitwirkung eines Katalysators in zwei eigentümlichen chemisch-isomeren Modifikationen zu erhalten. Tatsächlich gelang es mir, das 2,4-Dinitrophenol in zwei chemisch-isomeren Modifikationen zu erhalten. Die eine ist schon längst bekannt, die Konstitution der anderen, bis jetzt noch nicht bekannten, ist jedoch wegen der geringen Ausbeute unaufgeklärt geblieben.

Die theoretischen Voraussetzungen dieser Versuche werden wieder erst später an anderer Stelle besprochen werden.

Darstellung der beiden 2,4-Dinitrophenole und die Eigenschaften derselben.

In eine ätherische oder alkoholische Lösung des $1,2,4-Cl(NO_2)_2C_6H_3$ leitet man bei 0° unter ständigem Umrühren einen im Natronkalkfurn vorher getrockneten Ammoniakstrom bis zur Sättigung ein. Wie von mir auch durch Analyse sicher nachgewiesen wurde, wird das $1,2,4-Cl(NO_2)_2C_6H_3$ bei dieser Bearbeitung fast gar nicht verändert.²⁾ Die intensiv rot gefärbte Lösung filtriert man, wenn nötig, ab, und behandelt sie bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Kalilauge. Beim Ansäuern dieser alkalischen Lösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung wird ein Phenolderivat — und zwar das 2,4-Dinitrophenol — zum Teil ausgefällt. Man filtriert es ab (kleine, fast farblose, seidenweiche, papierglänzende Nadelchen), wäscht es sorgfältig mit verdünnter

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 oben S. 260.

²⁾ Vgl. oben S. 274.

Essigsäure und mit wenig kaltem Wasser aus und läßt es im Vakuum über Schwefelsäure 10 Stunden lang stehen. Die Ausbeute ist sehr gering

Zur weiteren Reinigung kristallisiert man die Substanz aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Blutkohle um. Aus diesem Lösungsmittel scheiden sich lange, harte, stark lichtbrechende, durchsichtige, kaum hellgrünlich gefärbte, schön fluoreszierende Nadeln der Substanz ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $84,1^{\circ}$ und bleibt bei weiteren Kristallisationen unverändert. Sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Äther auf; in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen fällt sie nach Wasserzusatz als mikrokristallinische, vollkommen farblose Masse zum größten Teil aus. Ihre konzentrierten alkoholischen Lösungen reagieren auf Lackmuspapier deutlich sauer; in wäßrigen Laugen löst sich aber der Stoff nur beim Erwärmen leicht auf. Seine alkalischen Lösungen sind immer dunkelgelb gefärbt, die konzentrierten alkoholischen dagegen hell grünlich. Diese alkoholischen Lösungen färben sich bei sehr vorsichtigem Zutropfen der verdünnten Kalilauge anfangs hellrosa; allein diese Färbung verschwindet bald von selbst, sofort beim Erwärmen oder weiterer Hinzufügung von ein paar Tropfen der Lauge, indem sie in gewöhnliche dunkelgelbe Färbung übergeht. Ferrichlorid fällt aus alkoholischen Lösungen der Substanz eine schwarzbraune Masse des Eisensalzes aus, welches beim Trocknen die Form glänzender, hellgelb gefärbter Nadelchen annimmt. Das Kalisalz kristallisiert ohne Wasser und ist rötlichgelb gefärbt. Kleine glänzende Nadelchen, die im durchfallenden Lichte violett erscheinen. Dieses Kalisalz löst sich in Wasser ungemein leicht, (fast zerfließt es); in Alkohol ist es kaum löslich; in Äther ist es so gut wie unlöslich.

Analyse der ursprünglichen Substanz.

0,4171 g Substanz gaben 0,5999 g CO_2 und 0,0867 g H_2O .

0,1172 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 21° und 740 mm.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$:	Gefunden:
* C	39,11	39,22 %
H	2,19	2,32 „
N	15,25	15,13 „

Somit ist sicher nachgewiesen worden, daß die von mir erhaltene Substanz das 2,4-Dinitrophenol bzw. ein Isomerisationsprodukt darstellt. Seine alkoholischen Lösungen, sowie die Schmelzflüsse sind deutlich grün gefärbt. Aus Ätherlösungen kristallisiert es in Form flacher glimmerartiger, glasdurchsichtiger, farbloser Häutchen.

Ausschluß der physikalischen Isomerie.

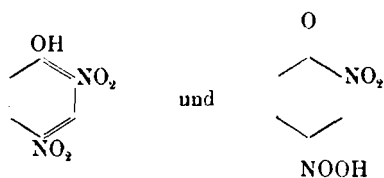
Die erstarrten Schmelzflüsse der Substanz schmelzen bei nochmaligem Erwärmen wieder bei $84,8^{\circ}$. Das bis jetzt bekannte 2,4-Dinitrophenol wurde von mir auf übliche Weise ohne Mitwirkung des Ammoniaks dargestellt. Es schmilzt — in Übereinstimmung mit Literaturangaben — bei 113° — 114° .

Die Kristalle beider 2,4-Dinitrophenole verwandeln sich bei fortdauernder Berührung nicht ineinander, auch nicht beim Erwärmen des Gemisches bis zur Schmelztemperatur.¹⁾ Der Schmelzpunkt dieser Mischungen liegt tiefer als derjenige der höher schmelzenden Modifikationen. Aus den gesättigten Lösungen scheidet sich immer die ursprünglich aufgelöste Form aus, aber nicht diejenige deren Kriställchen zur erwähnten Lösungen eingepflegt wurden.²⁾

Somit ist gegebenenfalls die physikalische Isomerie ausgeschlossen. Es zeichnen sich aber die Alkalisalze der beiden Isomeren nicht nur durch ihre wesentlich verschiedene Färbung aus, sondern auch durch den verschiedenen Kristallwassergehalt. Das chemische Verhalten derselben ist also auch verschieden. Somit liegt kein Zweifel vor, daß die Isomerie in gegebenem Falle tatsächlich die chemische Isomerie ist.

Über die chemische Konstitution der beiden
2,4-Dinitrophenole.

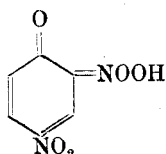
Beim heutigen Stande der Chemie könnten wir uns die Isomerie zweier 2,4-Dinitrophenole allererst in folgender Weise vorstellen:



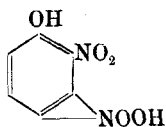
¹⁾ Vgl. darüber O. Lehmann: „Molekularphysik“, Bd. II (1888).

²⁾ Vgl. darüber K. Schaum: „Die Arten der Isomerie“. Habilitationsschrift. Marburg.

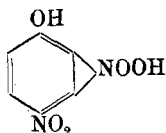
bezw.



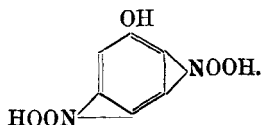
oder aber:



bezw.



bezw.

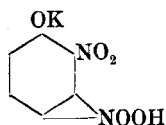


Die chinoide Konstitution scheint im gegebenen Falle aus folgenden Gründen ausgeschlossen zu sein. Die beiden isomeren Verbindungen beziehen sich ihren verschiedenen Eigenschaften und Farbenabstufungen der Alkali- und Eisensalze nach unzweifelhaft auf die Verbindungen eines und desselben Typus; die normale und die chinoide Modifikation des 2,4-Dinitrophenols müßten aber einige voneinander wesentlich verschiedene Eigenschaften aufweisen.

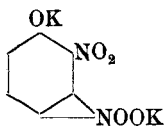
Was die tautomeren Formen des 2,4-Dinitrophenols mit der Pseudosäurengruppe:



anbetrifft, so ist auch sie im gegebenen Falle als sehr unwahrscheinlich zu betrachten. Käme der einen isomeren Substanz die Konstitution der Pseudosäure zu, so müßte ja sie wenigstens zwei Reihen Salze und zwar beispielsweise



und

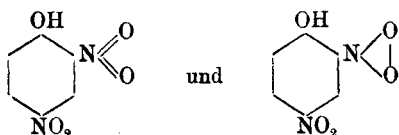


liefern.

Die entsprechenden von mir mit beiden isomeren 2,4-Dinitrophenolen ausgeführten Untersuchungen verliefen aber

negativ. Die beiden Säuren sind imstande, nur ein einziges Äquivalent des Alkali zu binden.¹⁾

Die Konstitution derselben bleibt somit bis jetzt unaufgeklärt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch hier²⁾ die Isomerie am besten durch den Bau der Nitrogruppe erklärt werden könnte, und zwar folgenderweise:



¹⁾ Die entsprechenden Analysendaten sind verloren gegangen.

²⁾ Vgl. S. 272 vorl. Abh.