

Notiz über substituirte Phenole;

von Theodor Petersen.

(Eingelaufen den 24. Januar 1875.)

Herr A. Faust hat einige Berichtigungen über Dinifrochlorphenole, welche ich schon vor längerer Zeit an anderem Orte *) gegeben, kürzlich in diesen Annalen **) wiederholt und sagt bei dieser Gelegenheit weiter, dafs es ihm nie gelungen sei, das von mir und Baehr-Predari früher ***) beschriebene Dinitrochlorphenol von 114° Schmelzpunkt zu finden, und dafs er an dessen Existenz zweifle. Ich bemerke hierzu :

1) Dafs ich die Verschiedenheit des in Rede stehenden Körpers von den beiden wohlbekannten Dinitrochlorphenolen durchaus aufrecht erhalten mufs. Von den beiden Dinitrochlorphenolen von 111° und 81° Schmelzpunkt, deren Constitution ich zuerst mit derjenigen der Pikrinsäure klar stellte, wissen wir jetzt, dafs sie sich von dem 1,2- und 1,4-Chlorphenol ableiten, welche beide bei directer Einwirkung von Chlor auf Phenol entstehen. Bezüglich des aus gröfseren Quantitäten von Chlorphenol in geringer Menge von mir gewonnenen dritten Dinitrochlorkörpers (beim fractionirten Krystallisirenlassen der Kaliumsalze neben etwas Dichlornitrokörper aus den letzten Mutterlaugen erhalten) habe ich mich bereits dahin ausgesprochen, dafs er wohl auf das dritte Chlorphenol zurückzuführen sei, welches ich in der nächsten Zeit darauf untersuchen werde. Meine bereits vor Längerem

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 369 und Journal für praktische Chemie [2] **7**, 83.

) Diese Annalen **173, 318.

***), Dasselbst **157**, 161.

ausgesprochene Ansicht, daß beim Chloriren des Phenols neben 1,2- und 1,4-Chlorphenol auch geringe Mengen von 1,3-Chlorphenol entstehen, ist durch die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete, namentlich nachdem man erfahren, daß beim Nitriren des Benzols die drei Dinitrobenzole neben einander entstehen, nur noch wahrscheinlicher geworden.

2) Muß ich auch an diesem Orte ausdrücklich hervorheben, daß die von mir und Baehr-Predari gemachte Angabe, das von uns erhaltene Chlorphenol liefere in der Kalischmelze Hydrochinon und Resorcin, nicht „irrthümlich“, wie Herr A. Faust behauptet*), sondern durchaus richtig ist.

3) Hat das, was ich mehrfach über Unzuverlässigkeit mancher Uebergänge, welche auf dem Schmelzwege erzielt werden, bemerkte**), durch die neuesten Versuche in dieser Richtung von Demole u. A. ebenfalls vollkommene Bestätigung erfahren.

Meine Schlussfolgerungen, Resorcin könne nur 1,3 und Hydrochinon nur 1,4 sein, sind bekanntlich über ein Jahr lebhaft bekämpft worden; jetzt giebt man mir Recht. Die Beweise, welche ich seiner Zeit aus der Vergleichung der substituirten Phenole ableitete, sind dieselben geblieben.

4) Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das bei 41° schmelzende Chlorphenol, dessen 1,4-Stellung wohl kaum mehr zweifelhaft sein kann, erhielt ich mit Baehr-Predari zwei Sulfosäuren, deren aus Wasser krystallisirte Kaliumsalze so charakteristisch und verschieden von einander sind, daß von nur *einer* Chlorsulfosäure hier nicht die Rede sein kann, das eine mit zwei Mol. Wasser wie das nicht gechlorte sogenannte metasulfosaure Kalium und diesem sehr ähnlich krystallisirend, das zweite, übrigens in weit geringerer Menge

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 1022.

) Dasselbat **6, 61.

auftretende wasserfrei wie das sogenannte phenolparasulfosaure Kalium. Beide gaben in der Kalischmelze Pyrogallussäure, mit concentrirter Salpetersäure aber ein und dasselbe Dinitrochlorphenol von 81° Schmelzpunkt. Die erstere Reaction erscheint bei der jetzt anerkannten Parastellung des genannten Chlorphenols nicht auffallend, an die zweite können aber einige interessante Bemerkungen geknüpft werden, namentlich: SO_3 kann sich unter Umständen von H abspalten, wenn nebenan NO_2 für H eintritt, oder bei Eintritt von NO_2 und Austritt der Sulfogruppe braucht ersteres nicht unbedingt an Stelle der letzteren zu treten. Die Gruppe NO_2 ist eben so sehr geneigt ganz bestimmte Plätze im Benzol einzunehmen in ebenfalls bestimmter Anzahl, dafs daneben SO_3 von H unter Umständen einfach weicht. Ich mache hierauf aufmerksam, weil frühere Bemerkungen über diesen Gegenstand wenig beachtet worden sind.

5) Bei meiner früheren Aufstellung der drei Reihen disubstituierter Benzolkörper *) hatte ich die für die Benzolcarbonsäure übliche Bezeichnungsweise adoptirt. Inzwischen ist der Fittig'sche Vorschlag, für 1, 2 Ortho, für 1, 3 Meta und für 1, 4 Para zu sagen, ziemlich allgemein in Gebrauch gekommen und nehme auch ich denselben gerne an.

Frankfurt a. M., im Januar 1875.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 377 und Journal für praktische Chemie 1873, 82.