

Reaktion nur auf Wasserentziehung und vielleicht auf Oxydation beruhen. Andere wasserentziehende und oxydirende Mittel wie Schwefelsäure, Chlorzink, Arsensäure, Nitrobenzol gaben beim Schmelzen mit Pyrogallussäure wohl rothbraun bis schwarz aussehende farbstoffähnliche Substanzen, aber kein Gallein. Hingegen scheint die Gallyerythrossäure von Wackenroder und die Blaugallussäure von Berzelius, welche durch Behandlung der Gallussäure mit Alkalien erhalten worden, nach der allerdings nur oberflächlichen Beschreibung mit dem Gallein identisch zu sein.

Die weitere Untersuchung des Galleins und die Verfolgung der beschriebenen Reaktion behalte ich mir vor.

137. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate sind von wesentlichem Interesse für die chemische Constitutionstheorie, da aus denselben wahrscheinlich neue Gesichtspunkte über die Lagerung der Atome sich werden ableiten lassen. Obgleich in letzter Zeit Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, sind dieselben jedoch noch lange nicht definitiv festgestellt. Unsere heutige Theorie der Benzolverbindungen beruht auf der symmetrischen Constitution des Benzols, dargestellt durch das regelmässige Sechseck; die factische Grundlage dazu besteht in der Existenz dreier isomeren Reihen für die Derivate mit zwei substituierenden Gruppen. Auf Grundlage der Sechseck-Theorie ergibt sich nun die Aufgabe, für alle Benzolderivate (zunächst für die mit zwei Gruppen) die Stellung der Gruppen im Benzolkern nachzuweisen.

Es scheint mir, dass diese Aufgabe häufig etwas voreilig entschieden worden ist. So wird gewöhnlich angenommen, häufig sogar als bewiesen betrachtet, dass im Chinon die beiden Sauerstoffatome benachbarte Stellungen einnehmen; diese Annahme ist jedoch von C. Graebe offenbar nur aus geometrischen Rücksichten gemacht worden, — ein Beweis hierfür existirt durchaus nicht.

Als einzige Grundlage zur Bestimmung der chemischen Orte im Benzol dienen bis jetzt die drei Phtalsäuren. Um daher die Constitution der Benzolderivate zunächst mit zwei Gruppen zu bestimmen, muss man für dieselben einen directen oder indirekten Uebergang zu einer der Phtalsäuren nachweisen. Jedoch darf ein derartiger Uebergang noch nicht als entscheidend angesehen werden, da bei den mannigfaltigen Reactionen eine Umsetzung eines Körpers in den einer andern Reihe stattfinden kann. Dass derartige Umsetzungen, welche in der Fettgruppe häufiger beobachtet sind, auch in der Benzolgruppe

stattfinden, ist zunächst von Kekulé an der Metaphenolsulfosäure nachgewiesen worden. Ich werde im Folgenden zeigen, dass dieselben häufiger vorkommen, — zunächst an dem Dibrombenzol.

Ueber das Dibrombenzol. V. Meyer hat (diese Ber. III. S. 754) aus dem durch directes Bromiren von Benzol gewonnenen Dibrombenzol, welches bei 89° schmilzt, Terephthalsäure erhalten. Er schliesst daraus, dass dieses Dibrombenzol zur Parareihe gehöre. Andererseits wird das Dibrombenzol durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Bromphenol erhalten (Aug. Mayer), aus welchem Körner (Ann. Chem. Pharm. 137, S. 221) gewöhnliche Oxybenzoësäure dargestellt hat. Darnach gehörte das Dibrombenzol zur Orthoreihe. Obgleich die von V. Meyer für diese Verhältnisse gegebene Erklärung sich auf einem analogen Fall stützt, schien mir dieselbe doch für den gegebenen Fall etwas unwahrscheinlich zu sein, zumal da das entsprechende Chlorphenol, mehreren Uebergängen zu Folge, zur Reihe des Chinons gehört. Ich habe in der That gefunden, dass das Dibrombenzol einerseits zum Chinon, andererseits zur Reihe der Orthooxybenzoësäure gehört.

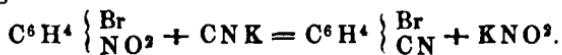
Bromnitrobenzol, durch Nitrieren von Brombenzol erhalten und bei 125° schmelzend, wurde vermittelst Zinn und Salzsäure in Bromamido-benzol verwandelt, welches, mit Wasser überdestillirt, bei $61-62^{\circ}$ schmolz und in Octaedern krystallisierte. Das salpetersaure Salz kry-stallisiert in langen, geraden Nadeln, die in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Dasselbe wurde mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung mit Bromwasser gefällt. Das erhaltene Diazoperbromid wurde mit kochendem Alkohol (98 pCt.) zersetzt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei aus grossen glänzenden, zerbrechlichen Blättchen. Dieselben schmolzen bei 89° C. und zeigten ganz den Habitus des Dibrombenzols aus Benzol, welches zum Vergleiche dargestellt wurde.

Es gehört demnach das bei 89° schmelzende Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, da das Bromnitrobenzol, aus welchem es erhalten wurde, ebenfalls aus Nitranilin entsteht (Griess, Jahrb. 1863); letzteres giebt aber nach Hofmann durch Reduction und Oxydation Chinon. Da ein solcher Uebergang vom Bromnitrobenzol zum Chinon ziemlich entfernt ist, stellte ich einen näheren dar. Das Bromnitrobenzol wurde mit Kalilauge in zugeschmolzener Röhre erhitzt und dabei Orthonitrophenol erhalten, welches aus Wasser in langen charakteristischen Nadeln krystallisierte, die bei 108° C. (anstatt 110°) schmolzen. Das Orthonitrophenol giebt aber nach Körner Amido-phenol und Chinon.

Nach zwei Uebergängen gehört demnach das Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, und nehme ich bei dem Uebergange desselben in Terephthalsäure eine Umsetzung an, über welche ich später sprechen

werde. Man sieht hieraus jedenfalls, dass ein Uebergang für die Constitution nicht entscheidend ist. Theoretisch dürfte man nur dann sicher gehen, wenn von drei isomeren Körpern drei analoge Uebergänge vorliegen. Von diesem Grundsätze ausgehend unternahm ich es, von den drei Brom- und Chlornitrobenzolen zu den entsprechenden substituirten Benzösäuren zu gelangen, da der Zusammenhang zwischen den Benzol- und Phenolderivaten und den substituirten Toluolen und Benzösäuren noch sehr unsicher war. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir hierbei eine Reaction zu finden, durch welche diese Aufgabe wesentlich gefördert wurde.

Ueber eine neue Synthese von Säuren. Es besteht diese Reaction, wie ich schon in einer vorläufigen Notiz mitgetheilt, in der Einwirkung von Cyankalium auf gewisse Nitrokörper, nach der Gleichung



Ich erhitze die Nitrokörper mit ungefähr 2 Aeq. Cyankalium (reinem) und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 180^0 — 200^0 C. und höher, während 3—5 Stunden. Wenn die Reaction stattgefunden hat, findet sich in der Röhre kohlensaures Ammoniak sublimirt, und der dunkle Inhalt ist zu einem dicken Brei erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Ammoniak. Im Inhalte lässt sich (bei stattgefunder Reaction) viel salperrige Säure nachweisen. Derselbe wird alsdann mit Alkohol und Kalihydrat gekocht, so lange noch Ammoniak entweicht, mit Wasser versetzt, filtrirt, durch Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkoble gekocht. Dieser Reinigungsprocess wird mehrere Male wiederholt, bis die gefällte Säure weiss ist; das kohlensaure Ammoniak lässt hierbei stets etwas braune Substanz ungelöst. Die Ausbeute an Säure ist sehr reichlich — bis zu 40 pCt. der theoretischen Menge. Es unterliegen dieser Reaction, soweit bis jetzt untersucht, zwei der drei isomeren Chlor- und Bromnitrobenzole, so wie augenscheinlich auch die sogenannten salpetersauren Aether, über welche später.

Die isomeren Bromnitrobenzole. Durch Nitiren von Brinbenzol (bei 153 — 155^0 siedend) entsteht, wie Hübner und Alsberg gezeigt (Ann. Chem. Pharm. Bd. 156, S. 311), zwei Nitrobenzole: das eine, bei 125^0 schmelzend, wird leicht rein erhalten, das andere, aus der Mutterlauge durch Krystallisation abgeschieden, bildet längere dicke Nadeln und schmolz bei 36^0 und 39^0 C.; es gelang nicht dasselbe ganz frei von dem ersten zu erhalten. Bei der Destillation mit Wasser geht das erstere leichter über. Das dritte Bromnitrobenzol wurde nach Griess aus dem Dinitrobenzol dargestellt. Das salpetersaure Salz des sogenannten Paranitranilins in die Diazoverbindung übergeführt, mit Bromwasser gefällt, das Perbromid

mit Alkohol zersetzt und die Masse mit Wasser destillirt, giebt bei 56° C. schmelzendes Bromnitrobenzol.

Uebergang von den Bromnitrobenzolen zu den Brombenzoësäuren. 1) Das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol giebt mit Cyankalium auf 180° erhitzt leicht und reichlich Orthobrombenzoësäure. Das Ammoniaksalz der rohen Säure wurde in concentrirter Lösung durch Chlorbaryum gefällt. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure schmolz bei 152° . Aus der vom Baryumsalz abfiltrirten Lösung wurde eine geringe Menge Säure erhalten, die gegen 150° schmolz. Aus einer anderen Bereitung schmolz die Säure bei 150° ; sublimirt schmolzen beide bei 153° . 0.1514 Grm. Substanz gaben 0.1423 Grm. $\text{Ag Br} = 40.0$ pCt. Brom; $\text{C}^7\text{H}^5\text{BrO}^2$ verlangt 39.9 pCt. Durch Schmelzen der Säure mit Kalhydrat würde Orthoxybenzoësäure erhalten, die aus Wasser in warzigen, bei 190° schmelzenden Krusten krystallisierte.

2) Das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol giebt ebenfalls mit Cyankalium leicht eine Bromsäure. Das Ammoniaksalz der rohen Säure wurde mit Chlorbaryum versetzt. Nach dem Eingehen und Erkalten schied sich eine geringe Menge eines Baryumsalzes aus. Aus der abfiltrirten Lösung wurde durch Salzsäure eine Säure gefällt, die bei 137° schmolz; mit Wasser gekocht schmolz der gelöste Theil bei 137° , der ungelöste bei 137.5° C. Sublimirt schmolz die Säure bei 137.5° C. 0.1952 Grm. der Säure gaben 0.1838 Grm. $\text{Ag Br} = 40.0$ pCt. Br — die Formel $\text{C}^7\text{H}^5\text{BrO}^2$ verlangt 39.9 pCt. Beim Schmelzen der Säure mit Kalhydrat wurde Salicylsäure erhalten, die in den charakteristischen Nadeln krystallisierte. Es ist demnach diese Säure Metabrombenzoësäure. Eine nähre Beschreibung dieser Säure, die ich auch aus Anthranilsäure erhalten, folgt weiter; sie charakterisiert sich durch die Löslichkeit ihres Baryumsalzes. Aus der kleinen Menge Baryumsalzes, das sich ausgeschieden (siehe oben), wurde eine bromhaltige Säure erhalten, die sublimirt bei 243° schmolz, — also wahrscheinlich Parabrombenzoësäure war. Während von letzterer sich nur wenig bildet, entsteht die Metabrombenzoësäure in reichlicher Menge, gegen 40 pCt. vom Bromnitrobenzol. Ich nehme an, dass bei der hohen Temperatur der Reaction (200° C.) eine geringe Umsetzung stattfindet. Ein gleiches Auftreten von Parasäure neben Metabrombenzoësäure habe ich auch bei der Bildung der letzteren aus Anthranilsäure beobachtet.

3) Das dritte Bromnitrobenzol (aus Brombenzol), welches bei 37° C. schmolz, gab mit Cyankalium auf 200° erhitzt nur eine Spur von Orthobrombenzoësäure. Ich schloss daraus auf eine Verunreinigung derselben mit bei 225° schmelzendem Orthobromnitrobenzol. Es gelang in der That letzteres in dem angewandten Bromnitrobenzol (bei 37° schmelzend) durch Krystallisation aus Alkohol nachzuweisen.

Das umkristallisierte Bromnitrobenzol schmolz bei $38-39^{\circ}$ C., gab aber mit Cyankalium abermals eine Spur Orthobrombenzoësäure, die bei 153° schmolz. Beim Erhitzen desselben auf 280° C., wobei schon Verkohlung stattfand, wurde dasselbe Resultat erhalten. Ich schliesse daraus, dass das bei $37-39^{\circ}$ schmelzende Bromnitrobenzol, aus welchem nach den beiden vorhergehenden Uebergängen Parabrombenzoësäure zu erwarten war, mit Cyankalium nicht zu reagiren vermag. Nimmt man an, dass die relative Stellung des Broms zur Nitrogruppe auf die Reactionsfähigkeit der letzteren influiert, so erscheint es begreiflich, dass bei der Parastellung keine Reaction stattfindet.

Da also der dritte Uebergang nicht gelingt, der Beweis für die Constitution des dritten Bromnitrobenzols also ein indirechter ist, wiederholte ich diese Reactionen mit den Chlornitrobenzolen.

Die isomeren Chlornitrobenzole. Durch Nitiren von Chlorbenzol entstehen zwei Chlornitrobenzole: das eine kristallisierte aus Alkohol in langen Prismen, die bei 84° schmolzen — das andere ist flüssig. Das erstere wird ebenfalls aus Nitranilin (Griess) und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Orthonitrophenol erhalten. Ich trennte beide durch Destillation mit Wasser, wobei von dem flüssigen nur sehr wenig erhalten wurde. Das dritte Chlornitrobenzol wurde nach Griess aus Paranitranilin (aus Dinitrobenzol) erhalten. Die salpetersaure Diazoverbindung wurde mit Platinchlorid und Alkohol gefällt, das Platindoppelsalz mit Chlornatrium und Soda destillirt. Die Ausbeute mit Chlornatrium ist reichlicher, aber weniger rein. Das erhaltene Chlornitrobenzol wurde mit Wasser überdestillirt und schmolz bei 46° C. Die geschmolzene Masse kristallisiert in diönen Prismen.

Uebergang von den Chlornitrobenzolen zu den Chlorbenzoësäuren. 1) Das bei 84° schmelzende Chlornitrobenzol giebt mit Cyankalium auf 200° erhitzt Orthochlorbenzoësäure. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Säure wird durch Chlorcalcium gefällt. Das schwer lösliche Chlorcalciumsalz kristallisiert in concentrisch gruppirten dicken Nadeln. Die aus dem Calciumsalz gewonnene Säure schmolz bei 152° — die Säure aus der abfiltrirten Lösung ebenfalls bei 152° . Sie sublimirt in isolirten geraden Nadeln, die bei 153° schmolzen. 0.1855 Grm. gaben 0.1645 Grm. $\text{AgCl} = 22.2$ pCt. Cl; die Formel $\text{C}^7\text{H}^5\text{ClO}^2$ verlangt 22.6 pCt. Cl. Beim Schmelzen der Säure mit Kalhydrat wurde Orthooxybenzoësäure erhalten.

2) Das bei 46° schmelzende Chlornitrobenzol reagirt mit Cyankalium nicht bei 200° , wohl aber bei $250-270^{\circ}$. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Säure wird nicht durch Chlorcalcium gefällt. Die ausgeschiedene Säure schmolz sublimirt bei 132° und 134° . Die aus der Mutterlauge erhaltene Säure schmolz bei 137° . Sie sublimirt in glänzenden Flocken, während die Orthochlorbenzoësäure isolirte gerade Nadeln giebt. Beim Schmelzen mit Kalhydrat wurde eine Säure erhalten,

die mit Eisenchlorid tief violett färbte — also Salicylsäure. Durch den Schmelzpunkt und die grosse Löslichkeit des Calciumsalzes wird die erhaltene Säure als Chlorsalylsäure charakterisiert.

Das dritte flüssige Chlornitrobenzol wurde nicht untersucht, da keine Reaction zu erwarten war. Ich beabsichtige in derselben Weise die Jodnitrobenzole zu untersuchen, aus dem Dinitrobenzol das dritte Jodnitrobenzol, und daraus die Jodsalylsäure zu erhalten.

Ich habe also aus dem bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol Orthonitrophenol und Orthobrombenzoësäure erhalten, aus dem Orthochlornitrobenzol: Orthochlorbenzoësäure. Es gehört demnach das Chinon zur Reihe der Orthoderivate der Benzoësäure. Wenn nun die letzteren nach V. Meyer die Stellung (1,3) haben, so gilt dasselbe für das Chinon. Ferner wurde aus dem Dinitrobenzol Paranitranilin, die Brom- und Chlornitrobenzole und daraus Metabrom- und Metachlorbenzoësäure erhalten: es gehören danach die sogenannten Paraderivate des Benzols und Phenols, das Parajodanilin, das Resorcin zur Reihe der Salicylsäure. Hieraus folgt, dass die dritte isomere Reihe, das flüssige Chlornitrobenzol, das bei 37—39° schmelzende Bromnitrobenzol, das flüchtige Nitrophenol, das Pyrocatechin zur Parareihe gehören:

$C^6 H^4 Br N O^2$	125°	56°	37°
$C^6 H^4 Cl N O^2$	84	46	flüssig
$C^7 H^5 Br O^2$	153	137.5	—
$C^7 H^5 Cl O^2$	152	137	—

Nun gaben aber nach den Untersuchungen von Irelan und Garrick die Brombenzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure durch Destillation mit Cyankalium Terephthalsäure, andererseits gaben beide Säuren beim Schmelzen mit Kalhydrat Resorcin. Darnach gehörten die sogenannten Paraderivate des Phenols zur Reihe der Terephthalsäure. Ich nehme an, dass beim Schmelzen der beiden Säuren mit Cyankalium, wobei Terephthalsäure entsteht, eine Umlagerung stattfindet, indem die zwei Cyangruppen sich von einander entfernen. Ein analoges Verhalten zeigen das Chloräthylen und Chloräthyliden, aus welchem letzteren, ebenso wie aus ersterem, vermittelst Cyankalium Aethylenbernsteinsäure erhalten wird. Es gelingt nicht mehr als ein CN an ein Kohlenstoffatom zu binden, zwei CN-Gruppen scheinen sich in der Nähe zu hindern. In ähnlicher Weise liesse sich die Bildung der Terephthalsäure (nach V. Meyer) aus Dibrombenzol erklären, welches, wie gezeigt, zur Chinonreihe gehört. Hieraus erklären sich auch die vergeblichen Versuche aus dem Orthobromtoluol das entsprechende Xylo zu erhalten, in der Orthobrom- und Orthonitrobenzoësäure (siehe später) Br und NO² durch CH³ und CN zu ersetzen. Um

definitiv meine Uebergänge und diese Ansichten zu bestätigen, muss ich einen Uebergang von der dritten isomeren Reihe des Benzols zur Terephtsäure nachweisen. Ich habe dazu begonnen, von dem flüchtigen Nitrophenol ausgehend, in dem daraus erhaltenen Jodphenol Carboxyl zu substituiren. Falls hierbei Paraoxybenzoësäure entstünde, wären die gegebenen Uebergänge bewiesen; andernfalls wäre die Reaction mit allen drei substituierten Phenolen durchzumachen. Ich enthalte mich aller Betrachtungen über den gegenseitigen Einfluss der substituierenden Gruppen, so lange die Structur der Ortho- und Metaderivate der Benzoësäure noch nicht mit Sicherheit bestimmt ist. Die beiden Uebergänge von V. Meyer zur Isophtalsäure scheinen mir noch nicht definitiv entscheidend, da beide zu einer Reihe gehören. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich versucht, aus dem Nitrobenzoësäureäther vermittelst Cyankalium die entsprechende Phtalsäure zu erhalten. Die Reaction findet hierbei aber nicht statt, was aus dem Vorhergehenden begreiflich. Ich beabsichtige in derselben Weise die beiden Bromnitrobenzoësäuren zu untersuchen.

Zur Bestätigung der von ihm angenommenen Stellungen hat V. Meyer die Schmelzpunkte der Phtalsäuren herangezogen*); die Schmelzpunkte der Toluylsäuren jedoch widersprechen dem:

Phtalsäure	185°	Isophtalsäure	300°	Terephtsäure	—
Toluylsäure	102°	Isotoluylsäure	90°	Paratoluylsäure	176°
Chlorbenzoësäure	153°	Chlorsalylsäure	137°	Parachlorbenzoësäure	237°

Es scheint mir aber wahrscheinlicher, dass die Schmelzpunkte der substituierten Benzoësäuren eher den Toluylsäuren folgen werden, da in beiden zwei verschiedene Gruppen sich befinden. Bei Derivaten mit zwei gleichen Gruppen scheinen sich die Schmelzpunkte anders zu verhalten, wie an den Dioxybenzolen zu sehen.

Ueber die Metabrombenzoësäure.

Wie im Vorhergehenden gezeigt, habe ich aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol vermittelst Cyankalium eine Brombenzoësäure erhalten, die bei 137.5° schmilzt und mit Kalhydrat geschmolzen Salicylsäure giebt. Dieselbe Säure habe ich auch aus der Anthranilsäure erhalten. Das salpetersaure Salz der Anthranilsäure wurde mit Wasser übergossen, mit salpetriger Säure bis zur Lösung behandelt, und mit Bromwasser gefällt. Das Diazoperbromid scheidet sich in rothen, harten Krystallen aus, die ziemlich löslich sind, so dass aus der abfiltrirten Lösung beim Stehen in der Kälte sich noch ziemliche Mengen des Perbromides ausscheiden. Das Perbromid wurde mit Alkohol (88 und 96 pCt.) übergossen und bei gelinder Wärme zersetzt, verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali gekocht

* Ann. Chem. Pharm. 156, S. 280.

zur Zersetzung des gebildeten Aethers der Brombenzoësäure, darauf mit Säure gefällt und in kohlensaurem Ammoniak gelöst. Es bleibt hierbei ziemlich viel eines braunen krystallinischen (Bromanilartigen) Körpers ungelöst. Die Lösung wird zur Entfärbung mehrere Male mit Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das Ammoniaksalz wird durch Chlorbaryum, selbst nach starkem Einengen, nicht gefällt (Ortho- und Parabrombenzoësäure werden gefällt). Die Säure schmolz bei 137° , sublimirte in flachen Nadeln, die bei 138° schmolzen. 0.1655 Grm. Substanz gaben 0.1530 Grm. $\text{AgBr} = 39.3 \text{ pCt. Brom}$ — die Formel $\text{C}^7\text{H}^5\text{BrO}^2$ verlangt 39.9 pCt. Brom. Mit Kalihydrat geschmolzen wurde eine Säure erhalten, die sich mit Eisenchlorid stark violett färbte. Beim Zersetzen des Diazoperbromides mit Wasser wurde Salicylsäure erhalten.

Die Metabrombenzoësäure charakterisiert sich durch die grosse Löslichkeit des Baryumsalzes. Durch Kochen der Säure mit Baryum-carbonat erhalten, scheidet sich das Salz beim Verdunsten der Lösung in Warzen ab, die sich sehr leicht in Wasser lösen. 0.6120 Grm. des Salzes, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 130° noch 0.0090 Grm. Wasser, — die restirenden 0.6030 Grm. gaben 0.2150 Grm. $\text{BaO} = 29.0 \text{ pCt.}$; die Formel $(\text{C}^7\text{H}^4\text{BrO}^2)^2\text{Ba}$ verlangt 28.5 pCt. Das Baryumsalz der Metabrombenzoësäure, welche aus Chlornitrobenzol gewonnen war, verhielt sich eben so. Das Calciumsalz der Metabrombenzoësäure (aus beiden Quellen) ist weniger löslich; es scheidet sich aus der Lösung in krystallinischen Krusten ab und enthält 2 Mol. Wasser $(\text{C}^7\text{H}^4\text{BrO}^2)^2\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Bei einem früheren Versuche, Metabrombenzoësäure aus Anthranilsäure darzustellen, als ich noch nicht die Leichtlöslichkeit des Baryumsalzes derselben kannte, zersetzte ich das Perbromid der Diazobenzosäure aus Anthranilsäure mit Alkohol (96 pCt.) beim Kochen. Aus der Lösung des Natriumsalzes der erhaltenen Bromsäure krystallisierte ein schwerer lösliches Natriumsalz aus, welches von der Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Nach einer Wasser- und Natriumbestimmung hatte dieses Salz die Formel $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br} \cdot \text{CO}^2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Die daraus abgeschiedene Bromsäure sublimirte in Nadeln, die bei über 220° schmolzen; es war also wahrscheinlich Parabrombenzoësäure. Die vom Natriumsalz abfiltrirte Lösung gab eine bromhaltige Säure, die bei 139° schmolz. Ich halte dafür, dass es die Metabrombenzoësäure war, und dass bei der Entstehung derselben durch Kochen des Diazoperbromides mit Alkohol ein Theil derselben zu Parabrombenzoësäure umgesetzt wurde. Derartige theilweise Umsetzungen im *status nascendi* scheinen nach neueren Beobachtungen häufiger vorzukommen. Bei der Zersetzung des Diazoperbromids in gelinder Wärme wurde die Bildung von Parabrombenzoësäure neben der Metasäure nicht wahrgenommen.

Ich habe früher angegeben (Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 456), dass aus der rohen Brombenzoësäure (erhalten durch Bromiren von Benzoësäure) eine in Wasser leichter lösliche Brombenzoësäure abgeschieden werden kann, welche ich als Metabrombenzoësäure betrachtete. Da, wie ich daselbst gezeigt, durch Schmelzen der rohen Brombenzoësäure mit Kalihydrat ziemliche Mengen von Salicylsäure erhalten werden (welche durch das basische Kalksalz abgeschieden wurde), da mehrere Analysen dieser Säure den constanten Bromgehalt derselben (40.0 pCt.) nachwiesen, — so muss ich auch jetzt noch annehmen, dass sich neben der Orthosäure unter gewissen Bedingungen etwas Metabrombenzoësäure bildet. Den damals angegebenen, auffallend niedrigen Schmelzpunkt der Metabrombenzoësäure, den ich jetzt nach zwei verschiedenen Darstellungsarten zu 137 — 138° gefunden, kann ich nur einer geringen Beimengung von Benzoësäure oder gebromten Benzoësäuren zuschreiben, und glaube, dass es jetzt durch die Leichtlöslichkeit des Baryumsalzes leicht gelingen dürfte, diese Säure in der rohen Brombenzoësäure nachzuweisen.

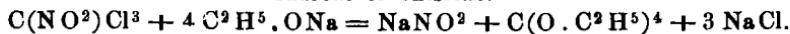
Ueber die Constitution der salpetrigsauren Aether.

Man betrachtet bis jetzt die salpetrigsauren Aether und die Nitrokörper als zwei ganz verschiedene Körperklassen, auf Grund ihrer verschiedenen Reaction gegen Alkalien und gegen Reduktionsmittel. Mendelejeff hat zuerst darauf hingewiesen (siehe diese Berichte III., S. 990), dass diese Trennung eine unbewiesene sei, und dass die Verschiedenheit der Reaction sich ebenfalls erklären lasse durch die Natur der mit der Gruppe NO_2 verbundenen Reste, da die salpetrigsauren Aether nur für die Fettreihe, die Nitroverbindungen dagegen nur für Benzolkörper bekannt sind. Die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Gruppe NO_2 wäre eine ähnliche wie die des Chlors in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, oder in den gechlorten Toluolen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$. Es scheint mir, dass durch die von mir gefundene Reaction von Cyankalium auf Nitrokörper diese Ansicht bestätigt wird. Die Nitro-Gruppe scheidet sich hierbei als salpetrigsaures Kali KNO_2 aus, was dafür spricht, dass bei beiden Körpern die Gruppe NO_2 dieselbe Structur besitzt. Wenn diese Ansicht richtig ist, so war zu erwarten, dass das Cyankalium auf die salpetrigsauren Aether eben so wirken würde, wie auf die Chlor- und Bromnitrobenzole. Es scheint dieses in der That der Fall zu sein. Beim Erhitzen von Nitroäthan (salpetrigsaurem Aethyläther) mit Cyan-Kalium und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren finden ganz die angegebenen Erscheinungen statt. Es scheidet sich salpetrigsaures Kali aus und beim Kochen mit Kali entwickelt sich viel Ammoniak. Aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung extrahirt Aether eine Säure, die stark buttersäureartig roch. Es gelang mir aber noch nicht

die erwartete Propionsäure in zur Analyse genügender Menge zu gewinnen, da ich die richtige Reactionstemperatur noch nicht festgestellt, — häufig explodiren die Röhren. Ebenso verhielt es sich mit Nitropentan (salpetrigsaurem Amyl).

Wenn in den salpetrigsauren Aethern und in den Nitrokörpern die Gruppe NO^2 dieselbe Structur besitzt, so muss jedenfalls angenommen werden, dass die Bindung von NO^2 mit dem Kohlenstoff durch das Stickstoffatom vermittelt wird, wobei noch dahingestellt bleibt, ob der Stickstoff hier drei- oder fünfwerthig wirkt. Alsdann muss auch im salpetrigsauren Kali das Metall mit dem Stickstoff verbunden sein. Es stellt dies bei näherer Betrachtung nichts besondres Abnormes dar, da erstens das salpetrigsaure Silbersalz AgNO^2 (wie auch Bleisalz) mit dem Chlorsilber AgCl in der Schwerlöslichkeit einige Aehnlichkeit zeigt, und da zweitens wir ja auch in den schwefligsauren Salzen die Bindung eines Metallatoms mit Schwefel annehmen KSO^2OK , — wie ich dies ausführlicher in meinem „Lehrbuch der organischen Chemie, begründet auf der Constitutionstheorie, 1870“ an den Aethern der schwefeligen Säure (Sulfosäuren) entwickelt.

Es fragt sich ferner, wie erklärt sich bei dieser Anschauung das Verhalten der wahren Nitrofettkörper, des Nitrofoms, Nitroformens, Chlorpikrins, welche mit Kalilauge nicht reagiren. Wir wissen aber, dass das Chlorpikrin mit Natriumäthylat die Nitrogruppe als salpetrigsaures Kali ausscheidet (Basset, Zeitschr. f. Chem. 1864, 281), wobei der vierbasische Kohlensäureäther entsteht:



Für das Nitroform und Nitroformen $\text{C}(\text{NO}^2)^4$ ist meines Wissens diese Reaction noch nicht versucht; die Beständigkeit der Nitrogruppen in denselben ist aber die nämliche, wie die des Chlors im Chloroform CHCl^3 , welches durch wässriges Kali und Silberoxyd nicht ausgetauscht wird, während CH^3Cl leicht reagirt; — der weitere Eintritt von negativen Gruppen verhindert die Reactionsfähigkeit der ersten.

Jedenfalls wäre es wichtig, durch weitere Versuche diese Anschauung zu prüfen.

St. Petersburg, April 1871.

138. Adolf Schröder: Untersuchungen über den Valeraldehyd.

(II. Theil.)

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXXI; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Valeraldin.

Durch Ueberleiten trockenen Ammoniakgases über Sulfovaleraldehyd entsteht Valeraldin,

