

und Salzsäure. Ohne näher auf diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung eingehen zu wollen, bemerken wir nur noch, dass einmal, als die Reduction so weit wie möglich getrieben wurde, auch Diamidobenzophenon entstanden war, welches uns beim Versuch, es aus Wasser umzukrystallisiren, ein schön krystallisirendes Zersetzungsprodukt lieferte. Als das durch Ammoniak aus seiner schwefelsauren Lösung gefüllte, noch unreine Diamidobenzophenon mit Wasser gekocht wurde, um es aufzulösen, ballte es sich zusammen und gab eine feste, amorphe Masse, während nur wenig sich löste. Diese amorphe Masse zeigte sich wohl in concentrirter, aber nicht in verdünnter Salzsäure löslich. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure schied sich auf Zusatz von etwas Wasser ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren liess und dann schöne, glänzende Säulen darstellte. Die Menge dieser Krystalle war zu gering für eine Untersuchung. In der Absicht, diese Krystalle in grösserer Menge herzustellen, wurde der Versuch mit grösseren Mengen von Dinitrobenzophenon wiederholt. Da jedoch die Mengenverhältnisse der angewandten Agentien bei diesem zweiten Versuche andere waren, als beim ersten, so erhielten wir nicht die gleichen Resultate. Während der Einwirkung des Zinks und der Salzsäure auf das Dinitrobenzophenon schied sich nämlich in nicht unbeträchtlicher Menge ein gelbrother Niederschlag aus und, nachdem die Reaction beendet war, enthielt die saure Lösung nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, deren Natur bis jetzt noch nicht hat festgestellt werden können. Der gelbrothe Niederschlag zeigte sich in allen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich. Aus Eisessig oder Anilin konnte er krystallisirt werden und gab dann rothbraune, mikroskopische Nadeln. Er ist nicht unzersetzt schmelzbar. Ueber seine Zusammensetzung behalten wir uns weitere Mittheilungen vor.

Tübingen, August 1878.

#### 458. W. Staedel und G. Damm: Ueber Bromnitro- und Bromamidoanisole.

XV. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibrom-*o*-nitrophenol,  $C_6H_2$   $\begin{matrix} \diagup OH & (1) \\ \diagdown NO_2 & (2) \\ \diagup Br & (4) \\ \diagdown Br & (6) \end{matrix}$ , [Schmp. 117.5°, aus

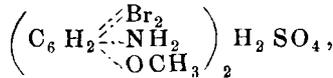
Dibromphenol 1.3.4 (OH) durch Nitriren (W. Körner) und aus *o*-Nitrophenol und Brom (Brunck)] wurde nach Körner's Vorschrift<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. IV, 392.

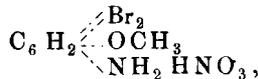
in das entsprechende Anisol (Schmp. 76.7°) übergeführt und dieses Dibrom-*o*-nitroanisol in eine Mischung von Salzsäure und Zinn eingetragen. Es löste sich sofort auf, und beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei des Chlorhydrates von Dibrom-*o*-anisidin. Aus reinem Wasser lässt sich dieses Salz nicht umkrystallisiren, da es sich unter Abscheidung eines Oeles zersetzt. Salzsäurehaltiges Wasser oder Alkohol lösen es dagegen beim Erwärmen ohne Zersetzung auf und lassen es wieder in schönen Blättchen oder Nadeln beim Erkalten ausfallen. Das freie Dibrom-*o*-anisidin ist ein dickes Oel, welches selbst bei niederer Temperatur nicht erstarrt. Löst man es in Alkohol und versetzt die Lösung mit wenigen Tropfen der verschiedenen Säuren, so erhält man das Chlorhydrat,



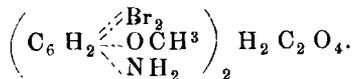
in Nadeln; das Sulfat,



in Nadeln, ebenso das Nitrat,

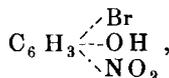


und das Oxalat,

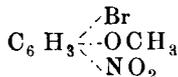


Das Sulfat schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 177°, das Oxalat bei 147 bis 148° unter Gasentwicklung und Bildung eines krystallinischen Sublimats.

Monobrom-*o*-nitrophenol,



[Schmp. 88°; aus *o*-Nitrophenol und Brom (Brunck)] wurde durch Erwärmen seines Silbersalzes mit Methyljodid in das seither noch unbekannte Monobrom-*o*-nitroanisol,



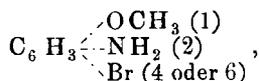
verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Aether leicht in prachtvollen, etwas gelblichen, breiten und langen Säulen, die zuweilen eine beträchtliche Grösse erreichen und wohl ausgebildet sind. Ein Bromnitroanisol ist im Jahre 1866 von P. Griess gelegentlich einer seiner klassischen Untersuchungen aus dem Nitroanisidin erhalten worden.

Dieses letztere ist aus dem bei 114° schmelzenden Dinitrophenol erhalten, welches nach Th. Petersen <sup>1)</sup> die Formel



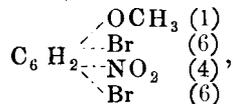
hat. Durch Reduction des diesem Dinitrophenol entsprechenden Dinitroanisols hat Cahours das Nitroanisidin dargestellt, woraus dann Griess durch Ersatz von NH<sub>2</sub> durch Brom Bromnitroanisol erhielt. Es ist uns kein Versuch bekannt, aus welchem sich ergebe, welche Constitution dieses Bromnitroanisol habe. Wird die an 4 stehende NO<sub>2</sub>-Gruppe durch Brom ersetzt, so kann es identisch sein mit unserem Bromnitroanisol, von dem es sich übrigens dadurch unterscheidet, dass es, wie Griess angiebt, nach Nitrobenzol riechen soll, während unser Präparat vollkommen geruchlos ist. Griess giebt keinen Schmelzpunkt seiner Verbindung an. Unser Präparat schmilzt wie das Brom-*o*-nitrophenol bei 88°.

Monobrom-*o*-amidoanisol oder Monobrom-*o*-anisidin,



bildet sich leicht beim Eintragen des Monobrom-*o*-nitroanisols (Schmp. 88°) in eine siedende Mischung von Salzsäure und Zinn, und scheidet sich nach dem Erkalten der heiss filtrirten Lösung als Chlorhydrat in Form schöner, weisser Nadeln aus. In heissem Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, bräunt sich jedoch ein wenig; aus angesäuertem Wasser lässt sich das Chlorhydrat umkrystallisiren. Die freie Base, das Brom-*o*-anisidin, aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, krystallisirt aus Aether, Alkohol, am besten aus Benzol in schönen, compacten, prismatischen Krystallen, die bei 97 bis 98° schmelzen. Durch Zusatz der betreffenden Säuren zu der alkoholischen Lösung der Base erhält man das Sulfat und das Nitrat als schöne, nadelförmig krystallisirte Niederschläge, die übrigens viel leichter löslich sind als die entsprechenden Salze des Dibromanisidins.

Dibrom-*p*-nitroanisol,



lässt sich ebenfalls leicht reduciren. Es entsteht das Chlorhydrat eines Dibromanisidins, dessen Untersuchung im Gange ist.

Tübingen, August 1878.

<sup>1)</sup> Jahresber. f. reine Chemie 1873, 408.