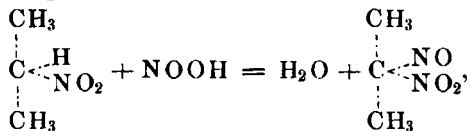


Kohlensäure und Alkohol Isonitrosoverbindungen. — Wirkt dagegen salpetrige Säure auf CH-Gruppen, die nicht mit leicht verdrängbaren Atomcomplexen verbunden sind, so entstehen wahre Nitrosokörper, die die Gruppe C---NO enthalten. Alle aromatischen Nitrosokörper, und in der Fettreihe die Pseudonitrole, deren erster Repräsentant nach der Gleichung entsteht:



gehören in diese Kategorie.

Von Interesse erscheint es nunmehr, das Verhalten der Isobernsteinsäure gegen salpetrige Säure zu untersuchen. Trotz ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Malonsäure kann sie offenbar kein der »Nitrosomalonsäure« analoges Derivat liefern. Sie muss entweder eine wahre Nitrosoverbindung oder, unter Verdrängung von Kohlensäure, Isonitrosopropionsäure, oder endlich ein stickstoffreies Produkt geben. — Versuche zur Prüfung dieser Frage sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

Zürich, März 1883.

115. Franz Pfaff: Ueber Reduktion substituierter Phenole.

(Eingegangen am 13. März.)

Im Folgenden erlaube ich mir, über eine von mir beobachtete Anomalie zu berichten, welche sich im Verhalten bromhaltiger Abkömmlinge des Metanitrophenols gegen Zinn und Salzsäure sowie gegen Zinnchlorür zeigt.

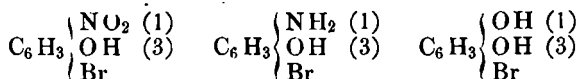
Die bezüglichen Versuche wurden ursprünglich zu ganz anderem Zwecke unternommen und waren durch die folgende Erwägung veranlasst:

Hr. Dr. E. Knecht kam durch die auffallende Erscheinung, dass Resorcin beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure ein in seiner alkalischen Lösung fluorescirendes Phtalein giebt, dieses Farbenspiel jedoch beim Orcin ausbleibt und wieder bei dem von ihm dargestellten isomeren Cresorcin auftritt, auf die Vermuthung: dass »Resorcine«, d. h. aromatische Meta-Dioxyverbindungen, beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid nur dann »Fluoresceine« [in alkalischer Lösung fluorescirende Phtaleine] geben, wenn in ihnen der-

jenige Platz noch verfügbar ist, welcher zu den beiden Hydroxylgruppen die Metastellung einnimmt und in den dann der Phtalsäurerest eintritt.

Um diese Ansicht weiter zu prüfen, habe ich versucht, substituirte Resorcine von bekannter Constitution darzustellen und auf ihr Verhalten gegen Phtalsäure zu untersuchen.

Um zunächst zu einem Monobromresorcin zu gelangen, schien das Metanitrophenol ein geeignetes Ausgangsmaterial. Geling es, in dieses 1 Atom Brom einzuführen, so war vor auszusehen, dass man auf dem durch die folgenden Formeln angedeutetem Wege:



zu einem Körper von der gesuchten Constitution kommen würde.

Die Versuche ergaben indessen ein anderes, kaum vor auszusehendes Resultat. Ein Monobromderivat des Metanitrophenols liess sich freilich leicht erhalten. Als ich aber versuchte, dies in die Amidoverbindung überzuführen, wurde, sowohl bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, als auch bei Behandlung mit dem viel milder wirkenden Zinnchlorür, nicht nur die Nitrogruppe reducirt, sondern zugleich, entgegen dem Verhalten der sonst meist so beständigen aromatischen Bromsubstitutionsprodukte, das Bromatom aus dem Molekül der Verbindung herausgenommen.

Monobrommetanitrophenol.

Reines Metanitrophenol mischte ich, fein zerrieben, mit der berechneten Menge Brom und schüttelte die Mischung heftig um; unter gelinder Selbsterwärmung entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff. Nach 24 stündigem Stehen kann der Process als vollendet betrachtet werden. Das so gewonnene rohe Monobrommetanitrophenol bildete zunächst eine amorphe, gelbbraune Masse, die von einem Oel durchtränkt war; dieses wurde abgesaugt und über Schwefelsäure längere Zeit stehen gelassen. Es bildeten sich Krystalle, die sich mit dem festen Hauptprodukt identisch erwiesen. Zur Analyse wurde der Körper aus kochender Salzsäure, und zwar einer Mischung gleicher Volume concentrirter Salzsäure und Wasser, umkrystallisirt. Es resultiren schöne, hellgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 110° C. liegt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$	I.	II.
Br	36.69	36.43	36.28 pCt.
N	6.42	6.51	»

Das Monobrommetanitrophenol ist in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, schwer löslich in heissem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Es lässt sich sublimiren.

Reduktion des Monobrommetanitrophenols.

Ich versuchte nun das Monobrommetanitrophenol zu reduciren und zwar zunächst mit Zinn und Salzsäure. Die Reaktion ging sehr heftig vor sich, wobei sich das Gemisch von selbst zum Sieden erhitzte. Das Zinn wurde nun mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung abfiltrirt und im Schwefelwasserstoffstrom auf ein kleines Volumen eingedampft. Es schieden sich aus der Lösung deutliche Krystalle eines salzsauren Salzes ab, welche ich zunächst für salzsaures Bromamidophenol ansah. Ich führte dasselbe daher in schwefelsaures Salz über und glaubte nun durch Diazotirung desselben zum Monobromresorcin zu gelangen. Indem ich genau in der von Bantlin und von Knecht beschriebenen Weise verfuhr, erhielt ich schöne, klingende Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt wurden und sofort durch ihre grosse Aehnlichkeit mit dem Resorcin auffielen. In der That erwies sich die Substanz als bromfrei und in allen Eigenschaften und Reaktionen mit dem Resorcin identisch.

Nach diesem unerwarteten Ergebniss entstand nun die Frage, ob das Brom schon bei der Reduktion oder erst bei der darauf folgenden Diazotirung eliminirt worden sei. Der Versuch entschied im ersteren Sinne.

Eine Probe von Monobrommetanitrophenol, dessen Bromgehalt durch eine besondere Analyse als richtig befunden war, wurde nochmals mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete salzsaure Salz aus rauchender Salzsäure umkrystallisirt, dann sublimirt und analysirt.

Ich fand

	Berechnet	
für C_6H_4	$\left. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\}$	Gefunden
Cl	24.5	24.7 pCt.

Der Chlorgehalt des erwarteten salzsauren Bromamidophenols wäre 15.8 pCt.

Um weiter des bestimmtesten zu zeigen, dass das vorliegende Salz bromfrei sei, wurde es mittelst der genau berechneten Menge Silbersulfat in schwefelsaures Salz verwandelt; dieses erwies sich bei der qualitativen Analyse als absolut halogenfrei.

Da die Reduktion mit Zinn und Salzsäure sehr heftig vor sich ging, lag die Vermuthung nahe, dass ein weniger stürmisch wirkendes Agens zu einem bromhaltigen Körper führen würde. Ich versuchte daher das Monobrommetanitrophenol mit Zinnchlorür zu reduciren, indem ich es mit diesem Salze in salzsaurer Lösung auf dem Wassbade erwärmte.

Die Reaktion ging ganz gelinde vor sich. Das Brom wurde jedoch auch hier eliminirt und ich erhielt abermals nur ein salzsaures Salz, das sich völlig bromfrei erwies.

Nach diesen Beobachtungen musste ich mir die Frage vorlegen, ob diese leichte Entbromung nur dem gebromten Metanitrophenol selbst zukäme oder ob sie auch den Derivaten desselben eigenthümlich seien. Aus diesem Grunde bereitete ich den

Methyläther des Monobrommetanitrophenols.

Monobrommetanitrophenol und 1 Molekül Kali wurden in Methylalkohol gelöst und dazu Jodmethyl im Ueberschuss gefügt. Das Gemisch wurde einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, hernach der überschüssige Methylalkohol und das Jodmethyl abdestillirt. Es resultirten schöne Nadeln, welche zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

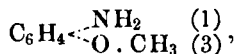
Ber. für C_6H_3	$\left. \begin{array}{l} Br \\ NO_2 \\ OCH_3 \end{array} \right\}$	Gefunden
Br	34.48	34.40 pCt.
N	6.03	6.01 »

Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 103—104° C. liegt. Er löst sich leicht in Aether und Alkohol. Die

Reduktion des Methyläthers

mit Zinn und Salzsäure ergab eine ölige Base; bei der qualitativen Prüfung erwies sie sich als bromfrei.

Die Base besitzt einen angenehmen, fruchtartigen Geruch und bildet mit Salzsäure ein schönes, krystallinisches Salz. Ich beabsichtige dieselbe näher zu untersuchen und zumal mit dem bisher noch unbekanntem Metaanisidin,



mit dem sie vermuthlich identisch sein wird, zu vergleichen. Zu diesem Zwecke stellte ich das

Metaanisidin

aus Metanitransol mittelst Zinn und Salzsäure dar. Dasselbe bildet ein bei 251° [corr.] siedendes Oel, dessen Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_4	$\begin{array}{l} OCH_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
N	11.38	11.20 pCt.

Sein salzsaures Salz krystallisirt gut und ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.25	22.43 pCt.

Die Base aus dem Bromnitranisol bereite ich jetzt in grösserer Menge, um sie mit dem Metaanisidin zu vergleichen.

Nach dem Mitgetheilten wird nicht nur das gebromte Metanitrophenol, sondern auch sein Anisol durch Zinn und Salzsäure mit äusserster Leichtigkeit entbromt. Welches die Ursache dieser abnormen Erscheinung sei, vermag ich nicht anzugeben. Keinesfalls kann sie in der Stellung gesucht werden, welche die Nitrogruppe und das Brom zu einander einnehmen, da ja bekanntlich alle 3 Bromnitrobenzole durch Zinn und Salzsäure glatt und ohne Entbromung in die entsprechenden Bromaniline verwandelt werden.

Salze des Monobrommetanitrophenols.

Das Kalisalz wurde gewonnen durch Auflösen der berechneten Menge Monobrommetanitrophenol in Kalilauge. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde es gereinigt. Es ist von feurig rother Farbe und verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser unter gleichzeitigem Braunwerden. Lässt man das wasserfreie Salz längere Zeit an der Luft stehen, so wird es durch Wasseraufnahme wieder roth.

Die Analyse führt zu der Formel: $C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot OK + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	12.9	12.87 pCt.
K	14.03	13.54 »

Das Natriumsalz wurde wie das Kaliumsalz gewonnen. Seine Zusammensetzung ist: $C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot ONa + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7.38	7.71 pCt.
Na	9.42	9.90 »

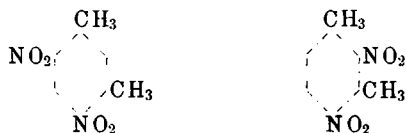
Das Natriumsalz ist gelbroth und verändert die Farbe beim Verlust des Krystallwassers nicht.

Beide Salze sind in Wasser und Alkohol löslich.

Da nach dem Mitgetheilten das ursprünglich ins Auge gefasste Ziel auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht zu erreichen war, so versuchte ich auf eine andere Art zu einem substituirten Meta-dioxybenzol zu gelangen, welches den besprochenen Anforderungen genügt.

Als Ausgangsmaterial wählte ich, auf Anrathen des Hrn. Dr. E. Knecht, das Dinitrometaxylol. Zwar ist dessen Constitution nicht ganz sicher festgestellt, aber man nimmt aus guten Gründen

an [vergl. Beilstein, Organ. Chemie, p. 953], dass dasselbe die eine oder andere der beiden Formeln habe:



Demnach wäre auf jeden Fall der zu den beiden Nitrogruppen in Metastellung befindliche Platz noch unsubstituiert, und man muss, wenn man beide Nitrogruppen durch Hydroxyle ersetzt, zu einem dimethylirten Resorcin gelangen, welches den von Knecht aufgestellten Bedingungen der Fluoresceinbildung genügt.

Ich stellte mir nach der Vorschrift von Jacobsen aus rohem Xylol reines Metaxylole dar. Dieses nitrirte ich nach Fittig's Verfahren zu Dinitrometaxylole und führte letzteres mittelst Schwefelammonium in Nitroxylidin über. Durch Diazotirung des letzteren gelangte ich zu einer neuen Verbindung, über die ich mir schon heute eine kurze Mittheilung erlauben möchte.

Nitroxylenele.

8 g Nitroxylidin wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, welche 80 g Säure enthält, die Flüssigkeit auf 800 ccm verdünnt und unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz und beständigem Umrühren die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Das Ganze wurde dann am Rückflusskühler 3 Stunden gekocht. Nahe der Siedetemperatur entwich reichlich Stickstoff. Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde die Flüssigkeit zur Entfernung entstandenen Harzes, von dem aber nur 0.5 g gebildet war, filtrirt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich gelbe Krystalle ab. Diese wurden abfiltrirt, dann die Lösung noch einmal mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt. Es schieden sich aus der ätherischen Lösung gelbe Krystallknollen ab. Letztere und die aus der wässrigen Lösung gewonnenen Nadeln wurden aus kochender Salzsäure umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot (CH_3)_2$		
N	8.39	8.57 pCt.
C	57.47	57.35 »
N	5.39	5.77 »

Das Nitroxylenele hat einen Schmelzpunkt von 95° C. Es löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und wird aus der Lösung durch Schwefelsäure wieder ausgefällt. Ich habe dasselbe bereits in Amidoxylenele übergeführt, und hoffe, dies in Dioxixylenele verwandeln zu können, um es in der angedeuteten Richtung weiter zu untersuchen.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.