

Die in den deutschen Journalen erschienenen Referate genügen nicht, um ein klares Bild von der neuerlichen Kontroverse über die Natur der »Subsulfüre« des Phosphors zu gewähren. Ich hielt es darum für gerechtfertigt, die wichtigsten Momente derselben an dieser Stelle kurz darzulegen, nicht minder auch dafür zu sorgen, dass mein Antheil an der Aufklärung der streitigen Verhältnisse nicht in Vergessenheit gerathe.

389. Franz Schütt: Ueber Reduktion von Monobrom-*o*-nitrophenol.

(Eingegangen am 8. August.)

Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Mittheilung von F. Pfaff¹⁾, dass Monobrom-*m*-nitrophenol durch Zinn und Salzsäure zu *m*-Amidophenol reducirt werde. Da F. Pfaff ferner anführt, dass die relative Stellung der substituierenden Atomgruppen auf dies Verhalten nicht von Einfluss sein könne, so müsste auch das Monobrom-*o*-nitrophenol bei der Reduktion entbromt werden, während nach den Untersuchungen von Staedel über Bromnitro- und Bromamido-Anisole und -Phenetole²⁾ zu erwarten war, dass analog den Aethern auch die Phenole selbst zu bromhaltigen Amidokörpern reducirt werden. Es war demnach interessant, das Verhalten des Brom-*o*-nitrophenols beim Reduciren näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde reines *p*-Brom-*o*-nitrophenol in kleinen Portionen in eine Mischung von Zinnfolie und concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Substanz löste sich theilweise unter freiwilliger Erwärmung auf. Gegen Ende der Reaktion wurde die Masse, um völlige Auflösung herbeizuführen, gelinde erwärmt. Aus der Lösung wurde, nachdem durch Eindampfen ein Theil der Salzsäure entfernt war, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssigkeit wurde nun stark eingedampft, dann mit kohlenurem Ammoniak neutralisirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle aus derselben aus. Diese wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Waschen mit Eiswasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet.

Ich erhielt auf diese Weise schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol schon in der Kälte, in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen sich in erheblicher Menge lösen. Beim Erkalten der heiss gesättigten Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich feine Blättchen aus.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 613.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 55.

Die wässrige Lösung der Nadeln färbt sich mit Eisenchlorid selbst bei starker Verdünnung tief kirschroth. Bei längerem Stehen setzt sich daraus ein braunrother Schlamm ab.

Die gelbliche, alkoholische Lösung der Nadeln wird durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure rosenroth, durch Ameisensäure gelbroth gefärbt. Durch Essigsäure wird die Farbe nicht verändert. Dabei entsteht zugleich durch Schwefelsäure ein hellrother Niederschlag, bestehend aus rundlichen Drusen mikroskopisch kleiner, sechsseitiger Tafeln. Oxalsäure giebt einen Niederschlag von ganz ähnlichen aber heller gefärbten Tafeln, die nicht die erwähnte Drusenbildung zeigen. Concentrirte Salzsäure giebt einen schwach rothen Krystallbrei von kleinen Blättchen, deren Form nicht erkennbar. Beim Verdunsten der mit Bromwasserstoffsäure versetzten Lösung scheiden sich lange, flache, rosenrothe Säulen aus. Die salpetersaure Lösung giebt dunkelrothe, einfache Nadeln, die ameisensaure giebt weisse, stark verzweigte Nadeln, die essigsäure giebt weisse, quadratische Blättchen.

Die Analyse der, 14 Tage über Schwefelsäure getrockneten, Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_3Br(CH_2)OH$	I.	II.
Br	42.55	42.33	42.32 pCt.

Dass sich neben diesem Brom-*o*-amidophenol nicht zugleich auch *o*-Amidophenol bildet, zeigte folgender Versuch:

Monobrom-*o*-nitrophenol wurde, wie oben angegeben, reducirt, das Zinn mit Natriumcarbonat ausgefällt, heiss filtrirt und die alkalische Lösung eingedampft. Beim Erkalten schieden sich bromhaltige Krystallnadeln aus, die den oben erwähnten vollkommen glichen. Sie wurden von der Flüssigkeit getrennt und letztere dann mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrig-alkalische Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde geglüht und auf Brom geprüft. Er erwies sich bromfrei.

Das *p*-Brom-*o*-nitrophenol wird also beim Reduciren nicht entbromt.

Die Behauptung von F. Pfaff, dass die Ursache der von ihm beobachteten Erscheinung »keinesfalls in der Stellung gesucht werden könne, welche die Nitrogruppe und das Brom zu einander einnehmen«, erscheint hiernach wohl nicht berechtigt zu sein, wenn, was allerdings zum mindesten wahrscheinlich, das von Pfaff beschriebene Brom-*m*-nitrophenols ein wahres Bromsubstitutionsprodukt des *m*-Nitrophenol ist.

Darmstadt, Prof. Staedel's Laboratorium.