

## 116. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Dibromnitrosophenol.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Der Zweck zur Darstellung dieser Substanz war der, die Constitution des Azophenins aufzuklären, da, falls das Nitrosophenol an der Azopheninbildung Theil hat, aus einem gebromten Nitrosophenol ein substituirtes Azophenin zu erwarten war.

C. Jäger erwähnt in seiner Dissertation vom Jahr 1876 die Bildung eines schönen, fast weissen, krystallinischen Niederschlags bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosophenol in Chloroformlösung; die Sache wurde aber damals nicht weiter verfolgt.

### Di-*o*-bromnitrosophenol.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Theil Nitrosophenol in Alkohol, kühlt stark in einer Kältemischung ab und fügt dazu unter beständigem Umschütteln 2.6 Theile Brom gelöst in verdünntem Alkohol. Die Lösung färbt sich alsbald braunroth; ist alles Brom eingetragen, so giebt man Eisstückchen hinzu, wodurch das Dibromnitrosophenol in kleinen glänzenden Blättchen ausfällt, welche man rasch abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei darf das Product nicht zu lange mit dem wässrigen Alkohol in Berührung bleiben, da sonst Zersetzung eintritt. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3Br_2NO_2$
Br	57.1	57.0 pCt.

Dibromnitrosophenolkalium fällt als amorpher grüner Niederschlag aus, wenn man die ätherische Lösung des Dibromids mit alkoholischer Kalilösung versetzt. Aus der Auflösung dieses Salzes in Wasser fällt essigsaures Silber einen rothbraunen amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen lebhaft verpufft.

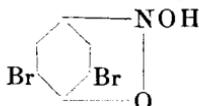
### Dibromamidophenol.

Um die Stellung der beiden Bromatome zu ermitteln, wurde mit Zinn und Salzsäure in der Kälte reducirt. Es bildet sich dabei ein in heissem Wasser leicht lösliches Zinndoppelsalz, welches beim Erkalten der Lösung sich in weissen, seideglänzenden Nadeln abscheidet. Nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wurde die salzsaure Lösung mit einer concentrirten Lösung von kohlenurem Kali versetzt, wodurch das Dibromamidophenol in weissen Krystallkörnern ausfällt. Löst man den Niederschlag in verdünnter Kalilauge, so fällt Kohlensäure das Product in feinen Nadeln aus, die sich am Licht röthlich färben. Es ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol; aus einer Mischung aus 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether kry-

stallisirt das Product in schwach röthlich gefärbten Prismen, die bei 189° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.4	5.2 pCt.

Das Acetylderivat wurde durch Behandeln des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Verdünnen mit Wasser erhalten; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 175°. Es dürfte mithin das vorliegende Bibromamidophenol identisch sein mit dem von Hölz<sup>1)</sup> beschriebenen *o-o*-Dibrom-*p*-amido-phenol; mithin besitzt das Bibromnitrosophenol die folgende Formel:



Bibromnitrosophenol und Anilin. Schon früher<sup>2)</sup> wurde erwähnt, dass das Bibromproduct beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 90° ein gebromtes Azophenin gäbe. Die genauere Untersuchung ergab jedoch, dass das Product nur sehr wenig Brom enthält und im reinen Zustand bromfrei ist. 1 Theil Bibromnitrosophenol, 1 Theil salzsaures Anilin und 5 Theile Anilin wurden ca. 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Schmelze mit wenig verdünntem Alkohol übergossen, der Rückstand zunächst mit Wasser ausgekocht, dann getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltenen braunrothen Nadeln schmolzen bei 197—198° und enthielten ca. 4 pCt. Brom als Verunreinigung. Dieses anhaftende Bromproduct lässt sich leicht entfernen durch Kochen der Benzollösung mit etwas alkoholischem Ammoniak; die filtrirte Lösung schied dann die Substanz bromfrei und von unverändertem Schmelzpunkt ab.

	Gefunden	Berechnet	
		für C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O	für C <sub>36</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O
C	78.9	78.9	78.95 pCt.
H	5.4	5.3	5.3

Die Substanz ist demnach ein Oxyazophenin; dieser Auffassung gemäss löst sie sich auch in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit rothbrauner Farbe auf. Im übrigen zeigt die Verbindung alle Eigenschaften des Azophenins. Das Bibromnitrosophenol verliert also leicht sein Brom. Lässt man dasselbe auf essigsaures Anilin einwirken, so bildet sich bromwasserstoffsäures Anilin. Ebenso reagirt es leicht mit Natriumäthylat unter Abgabe von Brom.

Bei diesen Versuchen wurden wir von Hrn. Dr. C. Uebel unterstützt.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 32, 68.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2479.