

85. F. W. Schlieper: Ueber die Entbromung gewisser aromatischer Körper durch Zinnchlorür.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Reductionsproducte des durch Einwirkung von Brom auf *m*-Nitrophenol entstehenden *m*-Bromnitrophenols resp. der Aether desselben, finden sich in der Literatur zwei entgegengesetzte Angaben. Die ersten Versuche über den Gegenstand wurden im Jahre 1883 von P f a f f auf Veranlassung von Professor V i c t o r M e y e r angestellt. Während P f a f f (diese Berichte XVI, 661) bei der Reduction des freien Phenols sowie dessen Methyläthers bromfreie Körper, nämlich *m*-Amidophenol resp. *m*-Anisidin erhielt, giebt L i n d n e r (diese Berichte XVIII, 612) an, dass aus den Aethern die normaler Weise zu erwartenden bromhaltigen Amine entstehen. Der Gegenstand bietet ein besonderes Interesse, da das gebromte *m*-Nitrophenol und seine Derivate in Bezug auf die Entbromung eine völlig isolirte Stellung einnehmen, gegenüber den übrigen gebromten aromatischen Körpern, deren Brom durch Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure nicht herausgenommen wird.

Von Herrn Professor Victor Meyer mit der Aufklärung der vorliegenden Widersprüche betraut, habe ich die Frage einer erneuten Untersuchung unterworfen und hierbei das Nachfolgende beobachtet.

m-Bromnitrophenol.

Das zu meinen Versuchen erforderliche Ausgangsmaterial habe ich mir durch directe Einwirkung von Brom auf *m*-Nitrophenol, ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels, dargestellt. Da *m*-Nitrophenol nur schwierig bromirt wird und ich bei Anwendung der theoretischen Menge Brom viel unverändertes Phenol zurück erhielt, so wurde stets das Doppelte der theoretisch erforderlichen Brommenge angewandt. Das fein pulverisirte *m*-Nitrophenol wurde, ohne dass von Aussen gekühlt zu werden brauchte, in einem Kölbchen mit der Gesamtmenge des Broms versetzt und das Gemisch einen Tag lang sich selbst überlassen. Das Reactionsproduct wurde dann zur Entfernung von Bromwasserstoff mehrfach mit Wasser verrieben und schliesslich durch Abpressen auf einem Thonteller von etwas anhaftendem Oel befreit. Die Krystallisation des Productes bot einige Schwierigkeiten, da dasselbe in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und sich aus wässerigen Flüssigkeiten meistens ölförmig abscheidet. Als zweckmässigste Reinigungsmethode erwies es sich, das Rohproduct zunächst mehrfach aus concentrirter Salzsäure und dann aus einer Mischung von Benzol und Ligroin (1:4) umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt des Körpers wird von P f a f f als bei 110°, von Lindner hingegen

als bei 147° liegend angegeben. Ich erhielt nach häufigem Umkrystallisiren ein Product, welches, den Angaben Lindner's entsprechend, bei 147 bis 148° schmolz. Dass in diesem Körper wirklich ein Monobromnitrophenol vorlag, erweisen die folgenden Analysen:

- I. 0.118 g Substanz lieferten 0.1048 g Bromsilber.
 II. 0.1107 g Substanz lieferten 0.0940 g Bromsilber.
 III. 0.1483 g Substanz lieferten 0.1337 g Bromsilber.

Ber. für C_6H_3 $\begin{matrix} \diagup OH \\ N O_2 \\ \diagdown Br \end{matrix}$	Gefunden		
	I.	II.	III.
Br 36.69	37.78	36.16	37.10 pCt.

Reduction des Bromnitrophenols.

Zur Reduction des Nitrokörpers wurden 1.3 g Substanz in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und mit 5.5 g Zinnchlorür einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Flüssigkeit zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne eingedampft war, wurde der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Siedehitze ausgefällt. Das Filtrat wurde dann zunächst im Schwefelwasserstoffstrome über freier Flamme eingeeengt und schliesslich im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Um aus dem so erhaltenen salzsauren Salze die freie Base abzuscheiden, wurde ersteres mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbicarbonat versetzt und der hierdurch abgeschiedene Körper mit Aether aufgenommen. Ich erhielt so farblose Krystalle, welche, von zwei verschiedenen Darstellungen herrührend, bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

- I. 0.1090 g Substanz lieferten 0.0151 g Bromsilber.
 II. 0.0767 g Substanz lieferten 0.0167 g Bromsilber.

Ber. für C_6H_3 $\begin{matrix} \diagup OH \\ NH_2 \\ \diagdown Br \end{matrix}$	Gefunden	
	I.	II.
Br 42.55	5.89	9.26 pCt.

Es liegt demnach ein Gemisch eines bromfreien und eines bromhaltigen Amines vor, welches bei Darstellung I) aus 13 pCt. bromhaltigem und 87 pCt. bromfreiem bei Darstellung II) aus 22 » » » 78 » » Körper besteht.

Das Hauptreactionsproduct ist demnach der bromfreie Körper, so dass damit die Angaben von Pfaff bestätigt sind. Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des Reductionsmittels ausschliesslich der bromfreie Körper entstehen wird. Pfaff, welcher naturgemäss mit einem Ueber-

schusse des Reductionsmittels arbeitete, erhielt in der That nur bromfreie Substanz, während bei meinem Versuche, da ich nur das zur Reduction der Nitrogruppe erforderliche Quantum Zinnchlorür anwandte, ein kleiner Theil des Broms in der Substanz zurückblieb.

Reduction des Bromnitrophenetols.

Den Aethyläther des Bromnitrophenols stellte ich mir anfänglich durch Erwärmen des Phenols mit Natriumalkoholat und Jodäthyl auf dem Wasserbade dar. Ich erhielt so ein Product, welches sich in allen Eigenschaften mit dem von Lindner dargestellten identisch erwies. Dieser Aether wurde nun genau wie oben beschrieben reducirt und ich erhielt hierbei als Reductionsproduct ein farbloses Oel, welches sich als bromhaltig erwies und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

0.1177 g Substanz lieferten 0.0110 g Bromsilber.

Ber. für C_6H_3	$\begin{cases} OC_2H_5 \\ NH_2 \\ Br \end{cases}$	Gefunden
Br	37.0	3.88 pCt.

Also auch hier liegt eine Mischung eines bromhaltigen und eines bromfreien Körpers vor, und zwar besteht dieselbe aus

11 pCt. bromhaltigen und 89 pCt. bromfreien Körpers, so dass wiederum der bromfreie Körper das Hauptproduct ist.

Bei einem erneuten Versuche habe ich mir dann den gleichen Aether nach der Methode dargestellt, welche Lindner angewandt hat, nämlich durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl; das Endresultat war das gleiche:

0.1020 g Substanz lieferten 0.0163 g Bromsilber, was einem Bromgehalt von 6.66 pCt. entspricht. Die Mischung besteht demnach aus 18 pCt. bromhaltigem und 82 pCt. bromfreiem Körper.

Um festzustellen, dass das Reductionsproduct der Hauptmenge nach aus *m*-Phenetidin besteht, wurde dasselbe der Destillation unterworfen. Bei Atmosphärendruck siedete dasselbe unter theilweiser Zersetzung zwischen 250—260°. Die so gewonnene farblose Base wurde dann durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ihr Acetylderivat übergeführt, welches den für *m*-Acetphenetidin angegebenen Schmelzpunkt von 96° zeigte.

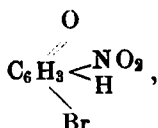
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1153 g Substanz lieferten 8 ccm Stickstoff bei 14° und 763 mm B.

Ber. für C_6H_4	$\begin{cases} OC_2H_5 \\ NH.CO.CH_3 \end{cases}$	Gefunden
N	7.9	8.1 pCt.

Aus meinen Versuchen ergibt sich demnach die Richtigkeit der Angaben Pfaff's, entgegen denjenigen von Lindner, in Bezug auf das Verhalten der bromirten Körper; dagegen ist die Lindner'sche Angabe betreffend den Schmelzpunkt des gebromten *m*-Nitrophenols, gegenüber derjenigen Pfaff's die richtige.

Sucht man nach einer Erklärung für die beschriebenen Erscheinungen, so bieten sich hier zwei Möglichkeiten dar. Man könnte 1) annehmen, dass in Folge der Configuration des in Frage stehenden Moleküls, dessen Halogenatom nur sehr locker an seinem Kohlenstoffatom haftet. 2) liegt die Möglichkeit vor, dass das Bromnitrophenol keinen tertiären, sondern einen secundären Benzolring enthält, so dass ihm die folgende Formel zukäme



welche das abweichende Verhalten desselben gegenüber anderen halogensubstituirten aromatischen Körpern wohl erklären würde.

Unter dieser Annahme müsste der Körper Ketoncharakter besitzen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Bromnitrophenol mit den gebräuchlichen Ketonreactiven, wie Hydroxylamin und Phenylhydrazin, behandelt. Es wollte jedoch auf keine Weise gelingen, ein Oxim oder Hydrazon zu erhalten, so dass damit die 2. Annahme sehr unwahrscheinlich wird. Befremdend erscheint es, weshalb gerade das *m*-Bromnitrophenol sein Bromatom bei der Reduction so leicht verliert, während andere Körper, die notorisch ein sehr leicht bewegliches Halogenatom enthalten, wie *o*- und *p*-Chlor- resp. Brom-Nitrobenzol nach den vorliegenden Angaben bei der Reduction halogensubstituirte Amine liefern. Ob auch andere Bromnitrophenole bei der Reduction vielleicht ein ähnliches Verhalten zeigen, untersuche ich zur Zeit.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.