

Einwirkung von Brom auf Dibromthiophensäure.

Dibromthiophensäure ist nach den Angaben von Bonz¹⁾ leicht darzustellen. Ein $\frac{1}{2}$ g derselben erhitze ich im Rohr mit überschüssigem Brom mehrere Stunden auf 100°. Dann wurde das Brom verdampft und der Rückstand mit wässrigem Ammoniak gekocht, wodurch etwas unangegriffene Dibromthiophensäure, die durch ihren Schmelzpunkt leicht identificirt werden konnte, ausgezogen wurde. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und so in prächtigen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten, die alle charakteristischen Eigenschaften des Tetrabromthiophens zeigten.

So ist auch für die im Thiophenkern enthaltene Carboxylgruppe der Nachweis geführt, dass sie Halogen in Orthostellung nicht aufzunehmen vermag.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

478. F. W. Schlieper: Ueber Halogenentziehung bei substituirten Phenolen.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Jahren constatirte Pfaff im Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer in Zürich, dass das gebromte *m*-Nitrophenol durch Zinnchlorür mit der grössten Leichtigkeit entbromt und in Amidophenol verwandelt wird. Ich habe vor $1\frac{1}{2}$ Jahren das Studium dieser Erscheinung auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer aufgenommen und über meine Versuche bereits in einer ersten Mittheilung im vorigen Jahre berichtet (diese Berichte 25, 552).

Ich zeigte, dass die Angabe Pfaff's richtig ist und dass auch der Methyläther des Phenols, entgegen seither erschienenen anderweitigen Angaben, das gleiche Verhalten zeigt. Er wird durch Zinnchlorür entbromt und in *m*-Anisidin übergeführt. Im Gegensatze zu diesem eigenthümlichen Verhalten des gebromten Meta-nitrophenols steht dasjenige seiner Stellungsisomeren. Gebromtes Ortho- und Para-nitrophenol sowie deren Aether werden durch Zinnchlorür nicht entbromt, sondern in die entsprechenden, bromhaltigen Amidkörper übergeführt.

Da es sich also um ein abnormes Verhalten gerade der Derivate des Meta-nitrophenols handelt, schien es von Interesse, die Erscheinung weiter zu verfolgen und wenn möglich ihre Ursache zu ermitteln. Ich habe daher zunächst geprüft, wie sich die entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen verhalten, ferner die Stellung des

¹⁾ Diese Berichte 18, 548.

Halogenatoms in den halogenirten Nitrophenolen zu bestimmen gesucht, um dadurch einen Aufschluss über die Ursache der Erscheinung zu gewinnen.

Darstellung des Chlor-*m*-nitrophenols.

Chlor-*m*-nitrophenol ist bisher noch nicht beschrieben worden. Um es zu gewinnen, liess ich auf fein gepulvertes *m*-Nitrophenol getrocknetes Chlor einwirken. Die Masse erwärmt sich hierbei ziemlich stark, und ich unterbrach die Reaction, wenn die in einem Kölbchen tarirte Substanz etwas mehr als die berechnete Gewichtszunahme zeigte. Da der so erhaltene Körper aus den üblichen Lösungsmitteln sich nicht in krystallisirter Form ausschied, so habe ich denselben nur durch Verreiben mit Wasser gereinigt; nur einmal gelang es mir zufällig, ihn aus Wasser krystallisirt zu erhalten, und es zeigte derselbe einen Schmelzpunkt von 120°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NO_2)Cl$.

Procente: Cl 20.45.

Gef. » » 21.68, 20.77.

Reduction von Chlor-*m*-nitrophenol.

Die Reduction wurde mit conc. Salzsäure und Zinnchlorür (6 Mol.) ausgeführt. Beim Erwärmen des Reductionsgemisches tritt Lösung des Chlornitrophenols ein; dampfte man nun die Lösung auf etwa ihr halbes Volumen ein, so schied sich beim Erkalten ein Zinndoppelsalz aus, welches abgesaugt, in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wurde; das so erhaltene salzsaure Salz wurde im Kohlensäurestrom eingedampft, in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Natriumbicarbonat versetzt, wodurch die freie Base in festem Zustande abgeschieden wird. Da dieselbe wie das Chlornitrophenol durch Krystallisation nicht zu reinigen war, habe ich dieselbe nur mit Wasser ausgewaschen und das Rohproduct, welches einen Schmelzpunkt von 85—87° zeigte, direct der Analyse unterworfen:

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NH_2)Cl$.

Procente: Cl 24.73.

Gef. » » 25.47.

Hiernach zeigt das Chlor ein gänzlich anderes Verhalten als das Brom, da dasselbe bei der Reduction mit Zinnchlorür nicht herausgenommen wird.

Wie beim Brom-*m* nitrophenol stellte ich dann auch hier Aether des Chlornitrophenols dar, um zu untersuchen, ob diese in gleicher Weise wie das freie Phenol reagiren.

Chlornitroanisol

wurde durch Erwärmen äquimolecularer Mengen von Natriummethylat, Jodmethyl und Chlornitrophenol dargestellt.

Dasselbe ist in kaltem Ligroin schwer löslich und krystallisirte aus concentrirter Lösung in Form hellgelber Nadelchen, aus verdünnter Lösung in Form derber bernsteingelber Säulen vom Schmelzpunkt 90° .

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)Cl$

Procente: Cl 18.98.

Gef. » » 19.17.

Reduction des Chlornitroanisols.

Die Reduction wurde in gleicher Weise wie beim freien Phenol vorgenommen. Das hierbei erhaltene Zinnchlorürdoppelsalz bildet schwach violettgefärbte Nadeln; das nach dem Ausfällen des Zinns erhaltene salzsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen in röthlichen Blättchen, welche durch Krystallisation aus Wasser gereinigt wurden. Eine Analyse führte ich in zweierlei Weise aus, indem ich einmal durch Fällen mit salpetersaurem Silber die Salzsäure allein und dann nach Carius das gesammte Halogen bestimmte.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)Cl + HCl$.

Procente: H 18.29, Cl 36.59.

Gef. » » 18.50, » 36.38.

Es ist also auch bei der Reduction des Methyläthers das Chlor im Kern geblieben, während bei der entsprechenden Bromverbindung das Brom bei der Reduction herausgenommen wurde.

Jodmetanitrophenol.

Zur Darstellung des noch unbekanntenen Jod-*m*-nitrophenols versetzte ich eine Lösung des *m*-Nitrophenols in Eisessig abwechselnd mit gepulvertem Jod und Quecksilberoxyd in den theoretisch erforderlichen Mengenverhältnissen, eine Operation, welche am zweckmässigsten unter häufigem Umrühren in einer Reibschale ausgeführt wird. Nachdem die braune Farbe des Jods verschwunden, wurde vom Jodquecksilber abfiltrirt und die Eisessiglösung mit viel Wasser und etwas schwefliger Säure versetzt. Ich erhielt so das Jod-*m*-nitrophenol in Form eines hellgelben amorphen Niederschlages, dessen Umkrystallisation, wie bei der oben beschriebenen Chlorverbindung, meist nicht gelang. Nur einmal ist es mir gelungen, aus verdünntem Alkohol goldglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 134° zu erhalten. Der mangelhaften Reinigung entsprechend, haben die Analysen nur bis auf einige Procente stimmende Werthe ergeben, ohne Zweifel bestand aber der Körper zum weitaus grössten Theil aus *Mono*-Jodmetanitrophenol.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)J.N.O_2$.

Procente: J 47.92.

Gef. » » 53.71, 48.69.

Reduction des Jod-*m*-nitrophenols.

Bei der Reduction verfuhr ich in der oben beschriebenen Weise, indem ich wiederum das Doppelte der zur Reduction der Nitrogruppe nothwendigen Menge Zinnchlorür anwandte. Auch hier scheidet sich beim Eindampfen ein Zinndoppelsalz ab, welches in bekannter Weise weiter verarbeitet wurde. Die aus dem salzsauren Salz durch Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzte Base, war einer Reinigung durch Krystallisation unzugänglich, sie zeigte einen Schmelzpunkt von circa 100°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)J.NH_2$.

Procente: J 54.04.

Gef. » » 1.15.

Wie bei der Bromverbindung, und entgegen dem Verhalten der Chlorverbindung, hat also hier eine nahezu vollständige Jodentziehung statt efunden, wie sie a priori zu erwarten war.

Jodnitroanisol

wurde in analoger Weise wie die Chlor- und Bromverbindungen dargestellt. Es krystallisirt aus Ligroïn in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 121—122°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)J.NO_2$.

Procente: J 45.51.

Gef. » » 45.98.

Reduction des Jodnitroanisols.

In üblicher Weise mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür reducirt, gab das Jodnitroanisol nach Ausfällung des Zinns ein leicht zerfließliches salzsaures Salz, aus welchem ich die Base mit Natriumbicarbonat in Freiheit setzte. Ich erhielt so ein Oel, welches einen Siedepunkt von 250—260° (unrorr.) zeigte.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)J.NH_2$.

Procente: J 51.00.

Gef. » » 1.41.

Wie sich schon aus dem Siedepunkt, welcher mit dem des von Pfaff (diese Berichte 16, 1139) dargestellten *m*-Anisidins identisch ist, ergibt, liegt hier der Analyse nach eine jodfreie Verbindung vor, welche nur durch wenige Procente des jodhaltigen Körpers verunreinigt ist, so dass auch hier bei der Reduction das Jod fast ganz herausgenommen worden ist.

Nach diesem Resultat war es für mich von Interesse zu untersuchen, wie sich die Halogenderivate des *o*- und *p*-Nitrophenols bei der Reduction verhalten, und wandte ich deren bereits bekannte Monobromderivate, welche am leichtesten darzustellen sind, zur Untersuchung an.

Diese Versuche sind schon früher von anderen Forschern an- gestellt, es schien mir aber nach meinen bisherigen Ergebnissen noth- wendig, die Angaben derselben, nach welchen das Brom im Molekül bleibt, noch besonders zu bestätigen.

Reduction des Brom-*o*-nitrophenols.

Dieselbe wurde mit gleichen Mengenverhältnissen und in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt; ich erhielt hierbei schliesslich eine Base (Brunek, Z. 1867, 203; Körner, Z. 1868, 323), deren Schmp. 88° und deren Analyse Folgendes ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NH_2)Br$.

Procente: Br 42.55.

Gef. » » 42.03.

Trotz Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Zinn- chlorür war dennoch das Brom in der Verbindung geblieben.

Reduction von Brom-*p*-nitrophenol.

In der bereits mehrfach beschriebenen Weise erhielt ich aus dem Brom-*p*-nitrophenol eine Base (Brunek, Z. 1867, 204; Körner, Z. 1868, 323), welche sich durch ihren Schmelzpunkt von 159° mit dem bekannten Brom-*p*-amidophenol als identisch erwies.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OH)(NH_2)Br$.

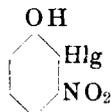
Procente: Br 42.55.

Gef. » » 42.39, 42.69.

Constitutionsbeweis.

Aus meinen Versuchen hat sich demnach ergeben, dass nur bei den *Mono*-Brom- und Jodderivaten des Metanitrophenols, resp. dessen Aethern das Halogen bei der Reduction mit Zinnchlorür herausge- nommen wird.

Diese eigenthümliche, bei seinen Isomeren ausbleibende Erschei- nung kann nur auf einer besonderen Stellung des Broms beruhen und es erscheint von vornherein wahrscheinlich, dass dieselbe bedingt sei durch den Umstand, dass das Brom sich zwischen den 2 negativen Gruppen befindet. Hiernach wird für die substituirten Metanitrophe- nole die folgende Formel wahrscheinlich:



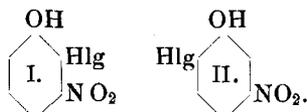
(Hlg = Halogen). Um diese Formel zu beweisen, musste gezeigt werden, dass das Halogen sowohl neben der Nitrogruppe als neben der Hydroxylgruppe stehe. Dieser Beweis ist mir mit Bezug auf die Hydroxylgruppe gelungen, während es überraschender Weise Schwierigkeiten bot, ihn auch auf die Stellung der Nitrogruppe auszudehnen.

Ich habe zunächst den Beweis geführt, dass im gechlorten Metanitrophenol das Chlor neben der Hydroxylgruppe steht. Dies geschah durch Elimination der Nitrogruppe.

Es wurde zu diesem Zwecke das oben beschriebene Chloranisidin diazotirt und die Diazolösung in der von Friedländer (diese Berichte 22, 587) angegebenen Weise mit Zinnoxidulnatron reducirt, wobei zur Beendigung der Reaction eine Erwärmung auf dem Wasserbade erforderlich war. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Chloranisol war eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 198°.

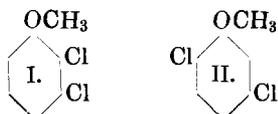
Da ich in diesem Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit *o*-Chloranisol vermuthete, führte ich dasselbe durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in ein gut krystallisirendes Mononitroderivat über, welches mit dem von Fischli (diese Berichte 11, 1468) beschriebenen Nitroorthochloranisol identisch ist. Letzterer ging aus vom Guajacol, stellte hieraus durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Orthochloranisol dar und nitrirte dieses, wobei er ein bei 93–94° schmelzendes Nitroderivat erhielt.

Auch der von mir gewonnene Körper zeigt den gleichen Schmelzpunkt, sodass damit nachgewiesen ist, dass das Chlor (und ihm entsprechend gewiss auch das Brom und Jod) in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe eintreten. Damit ist aber die Constitution der vorliegenden Körper noch nicht vollständig aufgeklärt, es bleibt vielmehr noch die Wahl zwischen folgenden Möglichkeiten:



Eine sichere Entscheidung zwischen beiden zu treffen, ist mir zur Zeit nicht möglich; es ist aber versucht worden, dieselbe auf Grund folgender Ueberlegungen zu geben.

Ersetzt man im Chloranisidin nach Sandmeyer die Amidogruppe durch Chlor, so muss ein Dichloranisol entstehen, welches eine der beiden folgenden Constitutionsformeln besitzt:



sich also im ersten Fall vom Orthodichlorbenzol, im zweiten Fall vom Paradichlorbenzol ableitet. Ein Körper, welcher unzweifelhaft die Constitution II. besitzt, sollte erhalten werden können, indem man *p*-Dichlorbenzol nitrirte, reducirt, das Dichloranilin diazotirt, die Diazolösung kocht, und das so erhaltene Dichlorphenol methylyrt.

Aus der Identität, resp. Nichtidentität, des so erhaltenen Körpers, mit dem aus dem *m*-Nitrophenol erhaltenen, müsste sich die Constitution des letzteren unzweideutig ergeben.

Diese Versuche sind angestellt, führten aber zu dem überraschenden Resultate, dass es auf keine Weise gelingt, das amidirte *p*-Dichlorbenzol in das entsprechende Phenol überzuführen. Eine Diazoverbindung war überhaupt nicht zu erhalten, wohl aber ein Diazoamidokörper, welcher indess die für diese Substanzen charakteristischen Umsetzungen nicht zeigt.

Ueber diese Substanz ist von Hrn. Th. Zettel in der folgenden Abhandlung berichtet.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

474. Theodor Zettel: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-*p*-Dichlorbenzol.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorstehenden Abhandlung von Schlieper ist mitgetheilt, dass es nicht gelingt, das Amido-*p*-Dichlorbenzol in eine Diazo- und Hydroxyverbindung zu verwandeln. Da es aus den dort mitgetheilten Gründen wichtig erschien, ein Hydroxy-*p*-Dichlorbenzol darzustellen, habe ich die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amidoderivat entstehende Verbindung untersucht, in der Hoffnung, dass dieselbe als eine Diazoverbindung reagiren und durch Salzsäure in das Oxyderivat zu verwandeln sein würde.

Die entstehende Verbindung habe ich rein erhalten und analysirt. Sie krystallisirt in sehr schönen, lebhaft diamantglänzenden Prismen. Sie hat die Formel der erwarteten Diazoamidoverbindung; ob sie aber eine solche, oder ein Isomeres, eine Amidoazoverbindung ist, konnte ich noch nicht sicher entscheiden.

Mit rauchender Salzsäure gekocht, bleibt sie unverändert. Mit derselben auf 130° erhitzt, zerfällt sie in Dichloranilin und Tetrachlorhydrochinon.

Mit Zinnchlorür reducirt, giebt sie Dichloranilin und eine Base von der Formel des Dichlorphenylhydrazins. Das Verhalten der letzteren entspricht auch einem solchen, insofern sie auf Fehling'sche Lösung sehr stark reducirend einwirkt. Dagegen verbindet sie sich, soweit ich bisher beobachten konnte, nicht mit Aldehyden und Ketonen. Es ist daher nicht völlig ausgeschlossen, dass sie ein dem Hydrazin isomeres Dichlorphenylendiamin ist. Letzteres würde dann für die Auffassung des Körpers als Amidoazoverbindung sprechen.