

werden. Sie werden sich denken können, dass bei diesem grossen Ziel die Agriculturchemie nicht allein, sondern auch die Bacteriologie in Verbindung mit der ersteren, seitdem diese Thatsache bekannt ist, in einer fieberhaften Thätigkeit befindlich ist, einerseits um die Ursachen der Stickstoffverluste zu ergründen und andererseits die Mittel zur Vermeidung derselben zu erforschen. Infolge dessen ist die Frage zwar noch nicht endgültig gelöst, aber man kann mit Bestimmtheit sagen, dass man sich auf dem richtigen Wege hierin befindet und erwarten darf, in nicht zu langer Zeit das Ziel zu erreichen. Die Lösung der Frage wird der Natur der Sache nach mehr auf bacteriologischem Gebiet, als auf chemischem erfolgen müssen, und deshalb sind auch schon jetzt mehrere Versuchsstationen mit bacteriologischen Abteilungen ausgerüstet.

Was die Agriculturchemie in der Ernährungslehre der landwirtschaftlichen Nutzthiere, den landwirtschaftlich-technischen Nebengewerben, der Bewirthschaftung besonderer Bodenarten, z. B. des Moorbodens u. s. w. geleistet hat, darzulegen, würde den Rahmen meines heutigen Vortrages überschreiten, und ich habe deshalb geglaubt, mich mit obigen kurzen Darlegungen begnügen zu müssen.

83. O. Hodurek: Ueber die Constitution eines Brom-Phenacetins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingang. am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

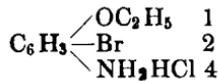
In der chemischen Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack in Gernsheim a. Rhein ist durch Bromiren von Phenacetin ein Brom-Phenacetin nach folgendem Verfahren gewonnen worden: Zu einer Lösung von 100 g Phenacetin in 1000 ccm Eisessig werden 250 ccm conc. Salzsäure und dann langsam Bromlauge zugesetzt, die durch Eintragen von Brom in heisse Natronlauge erhalten wird. Das Zufügen der Bromlauge geschieht solange, bis eine bleibende Bromreaction sich zeigt. Man verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser, worauf sich der grösste Teil des Brom-Phenacetins ausscheidet.

Die so erhaltene Substanz ist mir von der genannten Fabrik behufs Untersuchung ihrer Constitution in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt worden; ich fühle mich verpflichtet, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen.

Das Brom-Phenacetin wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol gereinigt. Dass es ein Monobromderivat war, ergab die Analyse:

Analyse: Ber. Procente C 46.55, H 4.65, N 5.43, Br 30.94.
 Gef. » » 46.39, 46.40, » 4.85, 4.83, » 5.26, « 31.10.

Dieses Brom-Phenacetin, in dem, wie die Untersuchungen ergeben haben, das Brom in ortho-Stellung zur Methoxygruppe ist, schmilzt bei 107° und ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether sehr schwer löslich. In Wasser schmilzt es schon unter 100°. Es wird in das Chlorhydrat des *o*-Br-*p*-Phenetidins



in folgender Weise übergeführt: 100 g Brom-Phenacetin werden mit 400 g rauchender Salzsäure sechs Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Das gebildete, in der Salzsäure unlösliche Salz wird abgesaugt und aus Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert ist, umkrystallisirt. Es ist weiss, färbt sich aber allmählich an der Luft, sowie bei längerem Kochen mit Wasser. Es giebt die Indophenolreaction; mit Eisenchlorid, Chlorwasser etc. rötliche oder violette Farbenercheinungen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und conc. HCl. Die von Wassmann¹⁾ angegebene Zersetzlichkeit dieses Salzes durch Wasser ist nicht zutreffend.

Analyse Ber. Procente C 38.07, H 4.36, Cl 14.02.
 Gef. » » 38.08, 38.00, » 4.54, 4.56, » 14.12.

Die freie Base, das *o*-Br-*p*-Phenetidin, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Natronlauge als rötlich gefärbtes Oel abgeschieden, das mit Aether ausgezogen wird. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kalium getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers erstarrt der Rückstand zu einer festen Masse, die bei 189° unter 20 mm Druck als farbloses Oel destillirt, das beim Erkalten fest wird²⁾. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 46°. Es ist ein sehr unbeständiger Körper mit stark reducirenden Eigenschaften. Seine alkoholische Lösung reducirt Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels; ebenso wird Platinchlorid reducirt.

Analyse Ber. Procente C 44.49, H 4.63.
 Gef. » » 44.19, » 4.65.

Aus der freien Base ist das schwefelsaure Salz dargestellt worden. Es ist weiss, in Wasser und Alkohol leicht, in Schwefelsäure schwer löslich.

¹⁾ Ann. d. Chem. **217**, 69. ²⁾ Ann. d. Chem. **217**, 69.

Analyse Ber. Procente H_2SO_4 18.50.

Gef. • • 18.51.

Auch ein Quecksilberdoppelsalz



ist erhalten worden. Es ist in Wasser schwer löslich und färbt sich beim Kochen mit Wasser und an der Luft gelblich.

Analyse Ber. Procente Cl 20.30.

Gef. • • 20.01.

Das *o*-Br-*p*-Phenetidin wurde in das Bromphenetol übergeführt. Die Abspaltung der Amidgruppe wurde durch Diazotiren in folgender Weise erreicht:

In die alkoholische Lösung des Brom-Phenetidins wurde salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Die stark gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbade langsam erwärmt, und das Aethylnitrit zum grossen Theil abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, und das abgeschiedene dunkle Oel im Wasserdampfstrom destillirt. Das in der Vorlage angesammelte schwach gefärbte Oel wurde mit Aether ausgezogen, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt war 222—226°, während Geisler¹⁾ 218° angiebt.

Das *o*-Bromphenetol ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, hat schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

Ber. Procente: C 47.81, H 4.48, Br 39.72.

Gef. » » 47.75, 47.76, » 4.70, 4.68, » 39.61.

Aus dem Bromphenetol wurde das Bromphenol dargestellt; die Abspaltung des Aethyls wurde bewirkt durch Erhitzen mit verdünnter HCl im zugeschmolzenen Rohr auf 180—190°. Dabei ging allerdings nur der kleinere Theil des Bromphenetols in Bromphenol über, der grössere Theil blieb unverändert, konnte aber ohne Schwierigkeiten wiedergewonnen werden. Eine Erhöhung der angegebenen Temperatur oder Anwendung von conc. Salzsäure vermehrten nicht die Ausbeute, die 20—30 pCt. der theoretischen Menge betrug.

10 g Bromphenetol wurden mit 10 g 50procentiger Salzsäure 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 180—190° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde in Kalilauge gelöst und die alkalische Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von dem unzeretzten Bromphenetol befreit. Das beim Ansäuern der alkalischen Lösung abgeschiedene Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt und aus der Vorlageflüssigkeit mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das sich durch den Siedepunkt von 195° als *o*-Bromphenol erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 41.67, H 2.89, Br 46.16.

Gef. » » 41.48, » 3.14, » 46.29.

¹⁾ Diese Berichte 27, 261.



10 g Brom-Phenacetin werden mit 20 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Röhreninhalt wird in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach kurzer Zeit fest wird. Es wird abgesaugt und abgepresst, und in kaltem Alkohol gelöst. Der filtrirten alkoholischen Lösung wird Wasser zugesetzt, worauf die Diacetverbindung als amorphes Pulver ausfällt, das nach einiger Zeit krystallinisch wird. Sie wird im Vacuum getrocknet. Sie ist weiss, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich. Längeres Kochen mit Natronlauge führt sie wieder in die Monoacetverbindung über, von der sie sich durch die leichtere Löslichkeit in Aether und den niedrigeren Schmelzpunkt von 90° unterscheidet. Die Analyse ergab, dass das Bromphenacetin nur zu etwa 90 pCt. diacetylirt worden war.

Analyse: Ber. für die Diacetylverbindung Proc.: Br 26.60, C 48.03, H 4.67.

Ber. für die Monoacetylverbindung » » 30.94, » 46.55, » 4.65.

Gef. » » 27.19, » 47.62, » 4.97.

Brom-Phenacetin wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in das jodwasserstoffsäure Salz des *o*-Br-*p*-Aminophenols übergeführt. Man erhitzt im Siedekölbchen 20 g Brom-Phenacetin mit 50 g HJ vom spec. Gew. 1.70 im Metallbade auf 130—140°. Es destillirt zugleich mit HJ ein Oel über, das, abgeschieden, sich durch seinen Siedepunkt als Aethyljodid erweist. Nach 5—10 Minuten langem Erhitzen wird die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit ausgegossen, worauf die Masse erstarrt. Durch starkes Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das jodwasserstoffsäure Salz des *o*-Br-*p*-Aminophenols in gelblichen Blättchen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Die wässrige oder alkoholische Lösung besitzt stark reducirende Eigenschaften.

Analyse: Ber. Procente: J 40.13.

Gef. » » 39.96.

Durch Umsetzung des jodwasserstoffsäuren Salzes mit Quecksilberchlorid erhält man das salzsäure Salz des *o*-Br-*p*-Aminophenols. Es ist ein sehr unbeständiger Körper, der sich in trockenem Zustande sowie in Lösung leicht oxydirt. Er giebt die Indophenolreaction; mit Eisenchlorid, Chlorwasser etc. treten Farbenscheinungen auf. Aus dem salzsäuren Salze wurde das *o*-Br-*p*-Aminophenol dargestellt, das einen Schmelzpunkt von 155° hatte, während Otto Hölz¹⁾ 158° angiebt. Das *o*-Br-*p*-Acetaminophenol schmolz bei 155°; Otto Hölz giebt 157° an.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 32, 65.