

Die weitere Untersuchung des sehr interessanten Nitrohydrochinon-dimethyläthers, sowie die seiner Verseifungs- und seiner Reductions-Producte ist schon seit mehreren Monaten im Gange, und wir bitten um Ueberlassung dieses vielversprechenden Arbeitsgebietes.

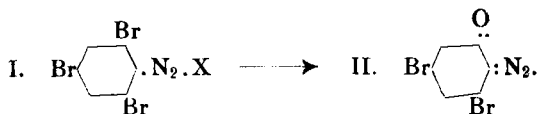
Stuttgart, den 17. November 1906. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

678. E. Bamberger und E. Kraus: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Tribromdiazobenzol.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Seit längerer Zeit an der Verfolgung der chemischen Literatur und an der experimentellen Arbeit aus gesundheitlichen Gründen verhindert, finde ich erst heute die Möglichkeit, auf frühere Versuche hinzuweisen, die sich mit neueren Veröffentlichungen von Orton¹⁾ über die Umwandlung von *symm.* Tribrombenzoldiazoniumsalzen (I) in Dibromdiazophenol bezw. Dibrom-*o*-chinonazid (II) theils decken, theils dieselben ergänzen:



Hantzsch²⁾ hat schon darauf hingewiesen, dass jene eigenthümliche Reaction mehrere Jahre vor Orton bereits von mir und Kraus ausführlich beschrieben worden ist³⁾. Die Veröffentlichung geschah auf Grund von Versuchen, die im Wintersemester 1895/96 ausgeführt und 1899 in der »Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich« publicirt worden sind⁴⁾. Da diese Zeitschrift nicht leicht zugänglich ist, theile ich hier unsere Versuche (in abgekürzter Form) mit. Dies erscheint mir schon deshalb berechtigt, weil wir seinerzeit die Zugehörigkeit des Dibromdiazophenols (Dibromchinondiazids) zur *o*-Reihe mit Sicherheit nachgewiesen haben; wir reducirten es nämlich

¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, I, 393, 401; 1903, II, 194, 425; 1905, I, 676. Journ. chem. Soc. 83, 796 [1903]; 87, 99 [1905]

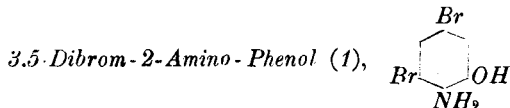
²⁾ Diese Berichte 36, 2075 [1903].

³⁾ In der ebenfalls von Hantzsch citirten Abhandlung Silberstein's (Journ. f. pract. Chem. [2] 27, 7 [1883]) handelt es sich indessen nicht um die Bildung eines dibromirten *o*-Chinondiazids, sondern um diejenige eines dibromirten *p*-Chinondiazids.

⁴⁾ 24, 257 [1899].

zu einem Dibrom-amino-phenol, das identisch war mit dem Verseifungsproduct des von Möhlau und Oehmichen¹⁾ durch Bromirung von *o*-Phenetidin erhaltenen Dibromphenetidins und demnach Amid und Hydroxyl in Ortho-Stellung enthalten muss.

Experimenteller Theil.



(aus diazotirtem Tribromanilin).

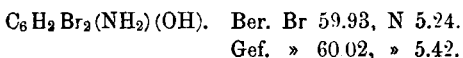
Eine Lösung von 1 g reinem (krystallisirtem) 2.4.6 Tribrombenzoldiazoniumnitrat in 40 cc Wasser wurde unter Eiskühlung mit doppeltnormaler Natronlauge versetzt. Der sofort ausfallende, eigelbe, sehr lichtempfindliche Niederschlag, welcher 60.5 pCt. Brom enthält, d. h. 3 pCt mehr als der Formel $C_6H_2Br_2 \leq \begin{matrix} N_2 \\ O \end{matrix}$ entspricht, war, obwohl zur Hauptsache aus Dibromchinondiazid bestehend, auf keine Weise in wohlkrystallisirte Form zu bringen; ebenso wenig liess sich ein einigermaassen scharfer Schmelzpunkt erzielen. Dass er im wesentlichen ein Chinondiazid darstellt, zeigt sein Verhalten gegenüber α -Naphtylamin, den beiden Naphtolen etc., sowie der Verlauf der Reduction:

Das noch filterfeuchte, aus 10 g Tribromanilin dargestellte Rohproduct wurde mit 20 cc Eisessig verrieben und in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 35 g krystallisirtem Zinnchlorür, 50 cc concentrirter Salzsäure und 40 cc Eisessig eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde über freier Flamme im Sieden erhalten, von einem darin suspendirten Harzklumpen abgessogen, auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne gebracht, mit 100 cc Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vollständig entzint. Das Dibromaminophenol befindet sich — theils als Chlorhydrat, theils als solches — sowohl beim Schwefelzinn als im Filtrat desselben. Letzteres wird mit Natriumacetat versetzt und erschöpfend ausgeäthert; der Aetherrückstand ist einmal aus kochendem Wasser umzukrystallisiren. Dem Zinnsulfid wird das beigemengte Dibromaminophenol durch siedendes Wasser entzogen, welches dasselbe beim Erkalten in der Regel sofort in reinem Zustande abscheidet; weitere Mengen lassen sich aus dem Filtrat durch Natriumacetat ausfällen; geringe, noch in Lösung verbleibende Antheile sind leicht mittels Aether gewinnbar.

3.5-Dibrom-2-aminophenol-(1), in Ligroin und in Wasser bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer löslich, krystallisirt aus ersterem in zolllangen, atlasglänzenden, breiten, farblosen Nadeln vom Schmp. 145°; die aus wässriger Lösung ausgeschiedenen Krystalle pflegen feiner und verfilzt zu sein.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 479 [1881].

In fixen Alkalien löst es sich leicht, schwer dagegen in Salzsäure. Wenn man beispielsweise die alkalische Lösung mit dieser Säure versetzt, so geht der reichlich entstehende Niederschlag in der Kälte auch bei grossem Ueberschuss nicht merklich in Lösung. Beim Kochen verschwindet er, um beim Abkühlen sehr reichlich in Form glasglänzender, dendritisch verzweigter, schwerer, am Boden sich sammelnder Nadeln auszukrystallisiren. Dieselben sind bei 190° noch nicht geschmolzen und stellen das in Wasser bezw. verdünnter Salzsäure schwerlösliche Chlorhydrat des Dibromaminophenols dar; im Kali-Exsiccator verlieren die Krystalle (vielleicht in Folge von Krystallwasserverlust) ihren Glanz.



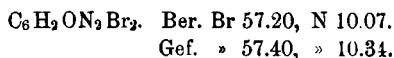
Das Chlorhydrat löst sich in ziemlich viel kochendem Wasser unter Dissociation auf; denn beim Abkühlen krystallisiren an Stelle der glänzenden Prismen des Salzes die haarfeinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln der freien Base vom Schmp. 145°.

Die alkoholische Lösung des Dibromaminophenols färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid zunächst violett, im nächsten Moment braunroth unter Abscheidung dunkler Flocken, welche sich durch Hinzufügen von Wasser unter gleichzeitiger Aufhellung der Flüssigkeit vermehren; ähnliche Erscheinungen beobachtet man an der wässrigen Lösung, nur ist dieselbe nach einigen Augenblicken, nachdem sie sich mit dunklen Flocken durchsetzt hat, graugrün gefärbt. Eine salzsaure Lösung des Dibromaminophenols wird durch Ferrichlorid nach wenigen Minuten unter Flockenabscheidung hell röthlichbraun.

Auf Zusatz von Chlorkalk zur wässrigen Lösung tritt eine braunrothe Farbe auf, nach wenigen Augenblicken eine rothbraune Abscheidung; führt man dieselbe Reaction in verdünnter Essigsäure aus, so beobachtet man im ersten Moment einen violetten, dann sofort einen missfarbig braunen Ton, und nach einigen weiteren Augenblicken setzt die trübe Flüssigkeit dunkle, braunschwarze Flocken ab, indem sie sich aufhellt.

3.5-Dibrom-1-chinon-2-diazid, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2(:\text{N}_2)(:\text{O})$.

0.3 g Dibromaminophenol wurden unter Zusatz von 1 ccm concentrirter Salzsäure in 40 ccm Wasser gelöst und mit 0.07 g Natriumnitrit diazotirt. Die sich sofort gelb färbende Flüssigkeit scheidet nach ganz kurzer Zeit einen nadligen, goldgelben Krystallniederschlag ab, welcher den in der Ueberschrift bezeichneten Körper im Zustande völliger Reinheit darstellt.



Das gegen Licht sehr empfindliche, nicht explosive Chinondiazid krystallisirt aus Aether in prächtig glasglänzenden, orangegelben Prismen, aus langsam erkaltendem Ligoïn in compacten, bräunlich-gelben Nadeln und schmilzt unter Aufschäumen bei 130°¹⁾. Es lässt sich auch aus heissem Wasser umkrystallisiren, doch verwende man in diesem Falle nur kleine Quantitäten, da bei länger andauerndem Kochen Zersetzung zu befürchten ist.

Alkalische Lösungen der beiden Naphtole, des Resorcins etc, ebenso essigsäures α Naphtylamin zeigen intensive Kuppelungserscheinungen.

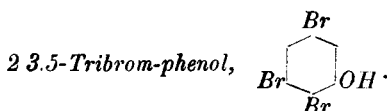
3.5-Dibrom-2-Amino Phenol-(1) aus Dibrom-o-phenetidin.

Das oben beschriebene Dibromaminophenol lässt sich auf bequeme Weise durch Verseifung des von Möhlau und Oehmichen beschriebenen Dibrom-o-phenetidins mittels Aluminiumchlorids bereiten.

Möhlau und Oehmichen reinigten ihr Rohproduct durch Dampfdestillation; wir fanden es vortheilhafter, es aus niedrig siedendem Petroläther unter Zusatz von Thierkohle umzukrystallisiren.

10 g dieses Phenetidins wurden mit dem gleichen Gewicht frisch bereiteten Chloraluminiums innig gemischt und auf dem Wasserbade langsam erwärmt. In dem Moment, in welchem die Mischung schmilzt (bei etwa 56°), tritt auch die Verseifung ein, kenntlich an der lebhaften Dampfentwicklung. Nachdem die Reaction nachgelassen hatte, wurde noch eine Viertelstunde auf 60–70° erwärmt. Der erkalteten Schmelze entzog man das Dibromaminophenol durch drei- bis viermalige Extraction mit siedendem Wasser; der ölige Rückstand enthielt nur noch geringe Mengen desselben, welche sich durch Ausziehen mit kochender Sodalösung und Ausäthern des mit Essigsäure übersättigten Filtrats gewinnen liessen. Ausbente 3.5 g.

Das Verseifungsproduct erwies sich in jeder Beziehung mit dem aus diazotirtem Tribromanilin hergestellten Präparat identisch.



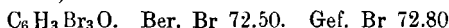
3 g Dibromchinondiazid wurden mit 15 cem constant siedender Bromwasserstoffsäure übergossen und mit 3 g Ullmann'schem Kupfer versetzt. Die schon in der Kälte beginnende Stickstoff-Entwicklung wurde beim Erwärmen sehr lebhaft. Man erhitze, bis dieselbe beendet war, und entzog alsdann dem Reactionsproduct das Tribromphenol durch einen Dampfstrom, welcher es in glänzend krystallinischen, weissen Flocken mit sich nahm. Durch Filtration des Condensats

¹⁾ Diese Zahl stellt einen Durchschnittswerth dar: je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit findet man den Schmelzpunkt einige Grade niedriger oder höher.

²⁾ Vergl. Hartmann und Gattermann, diese Berichte 25, 3531 [1892].

liessen sich 1.2 g, durch Ausäthern der abfiltrirten Flüssigkeit weitere 0.02 g gewinnen.

Aus erkaltendem Ligoïn krystallisirt es in bouquetartig gruppirten, glasglänzenden Nadeln, aus wässrigem Alkohol in haarfeinen, zolllangen Nadeln; langsam verdunstendes Ligoïn setzt es in prachtvollen, wasserhellen, stark lichtbrechenden Tafeln ab.



Es löst sich sehr leicht in Aetzalkalien, Alkohol, Aether, Aceton, kochendem Ligoïn, schwer in kaltem Ligoïn, sehr schwer in kochendem und noch viel schwerer in kaltem Wasser. Es schmilzt bei $91.5-92.5^\circ$ ist leicht mit Dampf flüchtig, riecht kresolartig und erzeugt, mit Wasser erhitzt, Hustenreiz und Kratzen im Schlund. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid bräunlich-violett, doch ist es zur Erzielung des richtigen Farbentons nothwendig, die Mengenverhältnisse der Ingredientien richtig zu bemessen.

In der wässrigen Lösung des Tribromphenols erzeugt Bromwasser trotz der starken Verdünnung einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus dem 2.3.4.5-Tetrabromphenol bestehen dürfte.

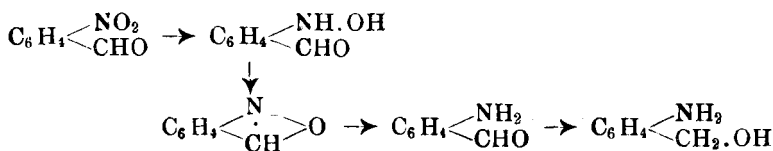
Zürich, Analyt.-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnicums, 1899.

679. Eug. Bamberger: Ueber ein neues Reductionsproduct des *o*-Nitro-benzaldehyds¹⁾.

[X. Mittheilung: Ueber Anthranil²⁾.]

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Die bisher bekannten Stufen der Reduction des *o* Nitrobenzaldehyds sind der *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd³⁾ und sein Anhydrid, das Anthranil, der *o*-Aminobenzaldehyd und der *o* Aminobenzylalkohol:



¹⁾ Nachstehende Arbeit ist als Dissertation (E. Remmert, Ueber Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd. Zürich 1902) bereits im Sommer 1902 erschienen und liegt als druckfertiges Manuscript seit August 1903 bereit. Die jetzige Publication wurde durch einen Fachgenossen veranlasst, der mich auf eine Arbeit ähnlichen Inhalts aufmerksam machte, über welche G. Heller unlängst (diese Berichte 39, 2339 [1904]) berichtet hat.

²⁾ IX. Mittheilung vergl. diese Berichte 37, 966 [1904].

³⁾ Bamberger und Demuth, diese Berichte 36, 3653 [1903].