

324. Gustav Heller: Über Derivate des 3,5-Dinitrophenols.

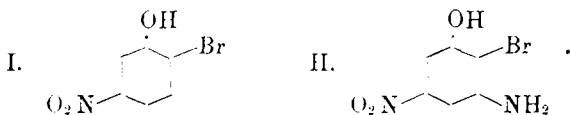
[Mitteilung aus dem Laborat. f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1909.)

Die Versuche, auf einfachem Wege zu *p*- und *o*-Dibrom-resorcin zu gelangen, sind bisher nicht gelungen, da R. Meyer und Conzetti¹⁾ gezeigt haben, daß die in der Literatur unter dem Namen α - und β -Dibromresorcin beschriebenen Verbindungen identisch sind und die beiden Bromatome in *m*-Stellung enthalten. Ferner muß das von J. Zehenter²⁾ beschriebene Dibromresorcin eine andere Konstitution besitzen, da schon beim Kochen mit Säuren Brom herausgelöst wird.

Ich habe es deshalb unternommen, die fehlenden Verbindungen auf einem Wege darzustellen, der zwar ein weiter ist, aber doch die beiden Substanzen mit einiger Sicherheit erwarten läßt. Es sollte das 3,5-Dinitrophenol partiell reduziert und dann ein Bromatom durch Substitution eingeführt werden; eine einfache Überlegung zeigt, daß es, unabhängig davon, an welcher Stelle das Bromatom eintritt, gelingen sollte, sowohl *o*- als *p*-Dibromresorcin aus dieser Verbindung darzustellen.

Das Nitro-amido-brom-phenol ließ sich in gewünschter Weise bereiten, allerdings nicht ohne Nebenreaktion; bei Anwendung eines Moleküls Brom wird nämlich ein Teil der Substanz in ein Tribromderivat übergeführt, während ein entsprechender Prozentsatz an Ausgangsmaterial unverändert bleibt. Die Konstitution der einfach bromierten Verbindung ließ sich in der Weise ermitteln, daß die Amidogruppe durch die Diazoniumverbindung hindurch eliminiert wurde; es gelang, das erhaltene Nitrobromphenol aus einem seiner Stellung nach bekannten Nitroamidophenol durch die Sandmeyersche Reaktion zu bereiten und mit der durch Abbau erhaltenen Verbindung zu identifizieren. Daraus ergibt sich für die beschriebene Substanz das Symbol I und gleichzeitig die Formeln für die übrigen erhaltenen Verbindungen, also für das Nitroamidobromphenol folgende Konstitution II:



¹⁾ Diese Berichte **32**, 2106 [1899].

²⁾ Monatsh. für Chem. **8**, 296 [1887].

Die noch versuchte Überführung des Nitrobromphenols in ein Bromphenol gelang nicht, da zwar die Reduktion keine Schwierigkeiten bereitete, aber bei der Eliminierung der Amidogruppe anscheinend eine anomale Reaktion erfolgte.

Einige weitere, zur Charakterisierung hergestellte Substanzen sind mit aufgeführt. Die Untersuchung wird fortgeführt.

Experimenteller Teil.

(Mit Max Kammann)

Das zu den Versuchen nötige 3.5-Dinitrophenol wurde nach der Vorschrift von L. de Bruyn¹⁾ durch Überführung des symmetrischen Trinitrobenzols in Dinitroanisol dargestellt, welches in einer Ausbeute von 80—85 % der Theorie erhalten wurde. Die Verseifung geschah nach Hantzsch²⁾ mit konzentrierter Schwefelsäure durch vierstündiges Erhitzen auf 140°; das Produkt wurde aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert und so zu 80 % der Theorie gewonnen.

Benzoyl-3.5-dinitrophenol.

Wird durch Benzoylieren in alkalischer Lösung gebildet und krystallisiert aus Alkohol in farblosen, gezackten Nadeln vom Schmp. 130—131°. Die Verbindung ist in Benzol und Aceton leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich.

0.1274 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{13}H_8O_6N_2$. Ber. N 9.72. Gef. N 9.79.

Acetyl-3.5-dinitrophenol.

Die Verbindung entsteht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Das mit verdünnter Natronlauge gewaschene Produkt wird aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert, ist leicht löslich in heißem Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin. Schmp. 126—127°.

0.1212 g Sbst.: 13.2 ccm N (16.3°, 744 mm).

$C_8H_6O_6N_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.43.

Die Substanz wird von Brom in Eisessiglösung nicht angegriffen.

5-Acetamino-3-nitrophenol.

9 g Dinitrophenol wurden in 27 g Eisessig gelöst und langsam innerhalb $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde die Auflösung von 35 g Zinnchlorür in der doppelten Menge Salzsäure hinzugegeben, wobei man die Temperatur nicht über Handwärme sich steigern läßt; zum Schluß wird noch ca. $\frac{1}{4}$ Stunde auf 45—50° erhitzt, nach dem Erkalten die überschüssige Säure mit gesättigter Natriumacetatlösung nahezu neutralisiert und

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **9**, 208. ²⁾ Diese Berichte **40**, 341 [1907].

30 g Essigsäureanhydrid zugefügt. Dasselbe wird bald gelöst, und es scheidet sich allmählich die Acetylverbindung ab. Ausbeute 6 g. Die Substanz ist in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich, sehr schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther. Sie wird auch von Soda aufgenommen und krystallisiert aus Essigäther oder 50-prozentiger Essigsäure in schwach gelben, mikroskopischen Prismen. Die Verbindung färbt sich gegen 240° , zersetzt sich um 260° und ist bei 270° völlig geschmolzen.

0.1598 g Sbst.: 0.2861 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1770 g Sbst.: 21.8 ccm N (15.5° , 740 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 48.9, H 4.1, N 14.3.

Gef. » 48.8, » 4.3, » 14.1.

5-Nitro-3-amino-phenol.

0.7 g Acetaminonitrophenol wurden mit der 20-fachen Menge konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung und dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde rückfließend erhitzt; die Salzsäure wurde auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit der doppelten Menge Wasser erwärmt und mit Natriumacetatlösung versetzt, worauf die Verbindung sich ausschied. Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Schmp. 165° . Die Substanz ist auf etwas anderem Wege, nämlich durch Reduktion von Dinitrophenol mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung, schon von Blanksma erhalten worden¹⁾. Das salzsaure Salz ist farblos, die Verbindung selbst gelb mit geringem Orangestich. Eisenchlorid gibt keine Färbung. Die Sodalösung ist rötlichgelb und wird vom Luftsauerstoff nicht verändert.

0.1582 g Sbst.: 0.2699 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.1151 g Sbst.: 18.3 ccm N (18.5° , 755 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 46.7, H 3.9, N 18.2.

Gef. » 46.5, » 4.1, » 18.1.

3-Acetamino-5-nitro-2-bromphenol.

1.96 g Acetaminonitrophenol wurden in 30 g Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen 1.6 g Brom in der doppelten Menge Eisessig zugegeben. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, worauf sich die Substanz allmählich ausscheidet. Sie ist in Aceton sehr leicht löslich, in Alkohol und Eisessig in der Hitze ebenfalls, in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin sehr schwer löslich und krystallisiert aus Essigester in gelben, spießigen Krystallen vom Schmp. $242-243^{\circ}$.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **21**, 254.

0.1540 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 754 mm).

$C_6H_7O_4N_2Br$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.3.

Die Ausbeute betrug nur 20 % der angewandten Substanz; sie wird besser, wenn man das Bromierungsgemisch längere Zeit in der Kälte stehen läßt, doch wurde kein einheitliches Produkt erhalten.

3-Amino-5-nitro-2-bromphenol.

Die Verbindung wurde gewonnen, als die Acetylverbindung mit der 12-fachen Menge 23-prozentiger Salzsäure im Rohr 4—5 Stunden auf 125—130° erhitzt wurde. Die Substanz scheidet sich aus heißem Wasser oder Essigsäure in rotbraunen Krystallen vom Schmp. 205° aus. Sie wird bequemer erhalten, wenn man einen Teil Nitroamidophenol in der 9-fachen Menge Eisessig löst und 5 Teile 20-prozentiger Brom-Eisessiglösung langsam unter Kühlung zugibt. Es scheidet sich das bromwasserstoffsäure Salz ab, welches filtriert und mit Eisessig nachgewaschen wird; durch Verrühren mit Wasser wird es zerlegt. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton und Äther sehr leicht, in Wasser und Eisessig in der Hitze löslich, schwer in Benzol und Ligroin.

0.1593 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 764 mm).

$C_6H_5O_3N_2Br$. Ber. N 12.02. Gef. N 11.82.

Aus dieser Substanz werden sich voraussichtlich sowohl *o*- als *p*-Dibromresorcin darstellen lassen.

Tribrom-1.3.5-nitro-amido-phenol.

Wenn man das Filtrat von dem bei der Bromierung des Nitroamidophenols entstehenden bromwasserstoffsäuren Salze mit Wasser bis zur Trübung versetzt, so scheidet sich die Verbindung allmählich ab. Zur Reinigung wird sie mit 4 Teilen Wasser übergossen und tropfenweise Kalilauge bis zur Lösung zugefügt. Durch weiteren Zusatz von Lauge scheidet sich das Salz ab. Dasselbe wird nach dem Trocknen in Aceton gelöst und mit Äther versetzt, wodurch das reine Kaliumsalz in kleinen, roten Nadelbüscheln zur langsamen Abscheidung gebracht wird. Aus diesem wird dann das Phenol in Freiheit gesetzt, welches aus Ligroin in gezackten, schwach gelben Blättchen erhalten wird, welche bei 147° schmelzen und von den meisten Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen werden.

0.2051 g Sbst.: 0.1402 g CO_2 , 0.0198 g H_2O . — 0.1346 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 745 mm).

$C_6H_3O_3N_2Br_3$. Ber. C 18.4, H 0.76, N 7.16.

Gef. » 18.6, » 1.08, » 7.12.

5-Nitro-2-brom-phenol.

Die Diazotierung der Amidogruppe im Nitroamidobromphenol ist begreiflicherweise in salzsaurer Lösung nicht möglich, gelingt aber nach folgender Vorschrift. 1.17 g Substanz werden in eine Mischung von 18 g konzentrierter Schwefelsäure und 2.5 g Wasser eingetragen und nach erfolgter Lösung mit 0.4 g Natriumnitrit in 2 g Wasser diazotiert. Darauf wird das Ganze in 75 g Alkohol eingegossen, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und nun der Alkohol nach Zugabe von Wasser abgedampft. Man schüttelt dann 3—4-mal mit Äther aus, versetzt die wäßrige Lösung mit festem Natriumacetat und extrahiert nochmals mit Äther. Das mit Natriumsulfat getrocknete Lösungsmittel hinterläßt ein Öl, welches auf Zusatz von etwas Wasser allmählich fest wird. Man zieht zunächst mit Ligroin aus und kristallisiert dann aus Wasser um, wodurch die Verbindung in nahezu farblosen Stäbchen vom Schmp. 118—119° erhalten wird. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz durchgängig leicht löslich. Petroläther ausgenommen.

0.1562 g Sbst.: 8.5 ccm N (14.5°, 749 mm).

$C_6H_4O_3NBr$. Ber. N 6.42. Gef. N 6.29.

5-Nitro-2-brom-phenolbenzoat.

Die Verbindung entsteht in alkalischer Lösung und kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 127—128°. Sie ist leicht löslich in Benzol, in der Hitze auch in Ligroin.

0.2122 g Sbst.: 7.7 ccm N (15.5°, 756 mm).

$C_{13}H_8O_4NBr$. Ber. N 4.35. Gef. N 4.25.

5-Nitro-3-brom-phenol.

1.5 g 3.5-Nitroaminophenol werden in 6 g Wasser und 6 g rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst und mit 0.7 g Natriumnitrit in 2.8 g Wasser diazotiert, wobei sich eine schwer lösliche Diazoverbindung abscheidet. Man setzt jetzt noch 6 g Bromwasserstoffsäure zu und allmählich Kupferpulver. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird filtriert und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt. Das wieder ausgefällte Phenol wird zunächst aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin und darauf aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 145°. Die Verbindung ist auf etwas anderem Wege von Blanksmä¹⁾ erhalten worden. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Essigäther sehr leicht, in Benzol schwer löslich.

0.1648 g Sbst.: 8.9 ccm N (15°, 752 mm).

$C_6H_4O_3NBr$. Ber. N 6.42. Gef. N 6.26.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas 21, 254.

5-Nitro-3-brom-phenolbenzoat.

Entsteht ebenfalls in alkalischer Lösung, ist in Aceton, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol und Ligroin in der Hitze löslich und krystallisiert aus letzterem Lösungsmittel in farblosen Nadeln vom Schmp. 93—95°.

0.2450 g Sbst.: 9.3 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{13}H_8O_4NBr$. Ber. N 4.35. Gef. N 4.40.

5-Acetamino-2-brom-phenol.

1 g 5-Nitro-2-bromphenol wird mit 5 g Wasser übergossen und mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür in 8 g konzentrierter Salzsäure so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Man setzt das Erwärmen noch $\frac{1}{4}$ Stunde fort, stumpft nach dem Erkalten nahezu mit Natriumacetatlösung ab und fügt 4 g Essigsäureanhydrid zu, worauf sich nach dem Umschütteln und Durchreiben die Verbindung allmählich abscheidet. Die Ausbeute betrug nur 10 % des angewandten Nitrobromphenols. Die Substanz ist in Alkohol und Aceton sehr leicht, in Eisessig in der Hitze löslich, in Chloroform, Benzol und Ligroin sehr schwer löslich; sie krystallisiert aus Eisessig nach Zusatz von Wasser in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 209—211° schmelzen.

0.1512 g Sbst.: 8.1 ccm N (16°, 756 mm).

$C_9H_9O_2NBr$. Ber. N 6.08. Gef. N 6.2.

5-Amino-2-brom-phenol.

1.5 g Acetaminobromphenol wurden in 7.5 g Wasser und 2 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt, bis Lösung eingetreten war und dann noch kurze Zeit weiter; auf Zusatz von festem Natriumacetat krystallisiert das Aminobromphenol aus. Dasselbe ist in Alkohol, Aceton, Eisessig sehr leicht löslich, in Benzol in der Hitze, in Ligroin sehr schwer. Aus Wasser erhält man Blättchen, welche gegen 150° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz wird von Eisenchlorid in der Hitze oxydiert.

0.1685 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 749 mm).

C_6H_6ONBr . Ber. N 7.44. Gef. N 7.46.

Der nur mit wenig Material durchgeführte Versuch, die Amidogruppe durch die Diazoverbindung hindurch zu eliminieren, mißlang. Die Versuchsbedingungen waren folgende. 1.5 g Acetaminobromphenol wurden mit 7.5 g Wasser und 2 g konzentrierter Salzsäure verseift und mit 0.5 g Natriumnitrit in wenig Wasser diazotiert. Die Lösung wurde in die $3\frac{1}{2}$ -fache Menge Alkohol gegossen, einige Zeit erwärmt und nach dem Alkalisieren der Alkohol abgeblasen, dann mit Salzsäure angesäuert und das Phenol mit Wasserdampf überdestilliert. Es krystallisierte nicht und gab in alkalischer Lösung eine krystallisierende Benzoylverbindung vom Schmp. 79—80° (Nadeln aus

Ligroin), die wegen Substanzmangel leider nicht vollständig analysiert werden konnte. Mit *p*-Bromphenolbenzoat, welches bei 103° schmilzt, war sie nicht identisch, während das Benzoat aus reinem *o*-Bromphenol stets ölig blieb. Es scheint demnach bei der Entfernung der Amidogruppe eine anomale Reaktion eingetreten zu sein.

3-Nitro-4-bromphenol.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung diente das von Nölting, Grandmougin und Michel¹⁾ dargestellte *o*-Nitrodiazobenzolimid. Hieraus wurde nach Friedländer und Zeitlin²⁾ 3-Nitro-4-amino-phenol erhalten. Bezüglich der Konstitution siehe die Bemerkung von Kehrmann und Gauhe³⁾. 1.5 g dieser Substanz wurden in 18 g Wasser und 2.3 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, diazotiert und darauf mit einer konzentrierten Lösung von 4.2 g Bromkalium versetzt. Es wurde nun Kupferpulver zugefügt, worauf alsbald lebhaft Stickstoffentwicklung erfolgte; nach Beendigung derselben wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das in der Kälte abgeschiedene Reaktionsprodukt lieferte nach dem Ausziehen mit Natronlauge und Ansäuern ein harziges Rohphenol. Es wurde mehrmals mit heißem Ligroin extrahiert, woraus sich die Substanz beim Erkalten abschied. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser resultierten gelbe Nadeln vom Schmp. 147°, welche also wahrscheinlich identisch sind mit dem von Lindner⁴⁾ beschriebenen Brom-3-nitrophenol.

5-Nitro-2-brom-phenol.

Die Darstellung der Verbindung gelang auf folgendem einwandfreiem Wege. Das der vorigen Darstellung analog erhaltene *p*-Nitrodiazobenzolimid wurde mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure (2 Vol. konzentrierte auf 1 Vol. Wasser) längere Zeit auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt⁵⁾, dann wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Zusatz von Natriumacetat wiederholt mit Äther extrahiert. Der ätherische Rückstand wurde mit Sodalösung neutralisiert, worauf sich das 5-Nitro-2-amino-phenol krystallisiert ausschied und aus heißem Wasser rein erhalten wurde. Die Einführung des Bromatoms geschah der vorigen Vorschrift entsprechend. Auch hier wurde mit Ligroin extrahiert und die Substanz so in

1) Diese Berichte **25**, 3338 [1892]. 2) Diese Berichte **27**, 195 [1894].

3) Diese Berichte **30**, 2137 [1897]; **31**, 2403 [1898].

4) Diese Berichte **18**, 612 [1885].

5) Vergl. diese Berichte **27**, 196 [1894].

schwach gelben Stäbchen vom Schmp. 118—119° erhalten. Der Vergleich durch Mischprobe und Eigenschaften ergab die Identität mit der durch Abbau erhaltenen Substanz.

0.1853 g Sbst.: 10.1 ccm N (13°, 744 mm).

$C_6H_4O_3NBr$. Ber. N 6.42. Gef. N 6.30.

325. C. F. Cross und E. J. Bevan: Das Molekular- und das Lösungsvolumen von kolloidalen Kohlehydraten.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Mai 1909.)

Das Problem, die molekulare Konstitution von komplexen Verbindungen, wie z. B. Stärke und Cellulose, aufzuklären, stellt, der allgemeinen Anschauung entsprechend, seiner Lösung ganz besondere Schwierigkeiten entgegen. Sieht man hierbei von jeglicher Hypothese ab, so muß man zugeben, daß hier die noch am ehesten Erfolg versprechenden Untersuchungsmethoden in der experimentellen Festlegung solcher Konstanten bestehen dürften, die sich in naher Beziehung zu Größen befinden, welche sicherlich molekularer Natur sind; Schlußfolgerungen in Bezug auf die exakte Definition der betreffenden Beziehung werden dagegen am besten noch bis auf weiteres verschoben.

Wir können es jetzt als bereits feststehend betrachten, daß solche fundamentalen Beziehungen, wie das spezifische Volumen, durch die Konstitution und den Molekularzustand bestimmt werden und auch in gewisser Verwandtschaft zu derjenigen Größe stehen, die wir als die »reagierende Einheit« auffassen, nämlich das chemische Molekül.

In der Stärke und der Cellulose haben wir als »reagierende Einheit« den Komplex $C_6H_{10}O_5$ — bzw. im Sinne der herrschenden Anschauung ein Multiplum oder Polymeres dieses »Einheits-Moleküls« — anzusehen.

Wenn man die Grenzen des experimentell Festgestellten streng innehält, lassen sich die synthetischen Reaktionen der in Rede stehenden Substanzen sämtlich gut mit dieser Formel in Einklang bringen. Zieht man aber andererseits die Hydrolyse der Stärke und im logischen Zusammenhang hiermit auch die Vorgänge in Betracht, die sich abspielen, wenn man die Cellulose durch hydrolytisch wirkende Mittel in Lösung bringt, so scheint es, als ob man es hierbei mit hochkomplexen Molekülen zu tun hätte, und dementsprechend sind dann auch Formeln von so extremen Dimensionen wie $(C_6H_{10}O_5)_{36}$ vorgeschlagen worden, mit deren Hilfe man die Gesamtheit der sich