

Ein Beitrag zur Kenntnis der Pseudophenole

XV. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

In der vierten Abhandlung ist über die Beweglichkeit der Halogenatome im Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) von dem einen von uns in Gemeinschaft mit M. Jawetz², in der fünften Abhandlung über die Beweglichkeit der Halogenatome im Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) von dem einen von uns in Gemeinschaft mit J. Wiesen³ Mitteilung gemacht worden.

Wir haben unterdessen unsere Untersuchungen über die genannten Pseudophenole fortgesetzt.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) erhält man durch Umsetzung zweier Moleküle des Kryptophenols⁴ mit einem Molekül Hydrazin durch Austritt zweier



Moleküle Bromwasserstoff das symmetrische Bisdibrom-*o*-oxybenzylhydrazin (III). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe Benzylbromid (I), wie auch auf das *p*-Isomer (II) entstehen das

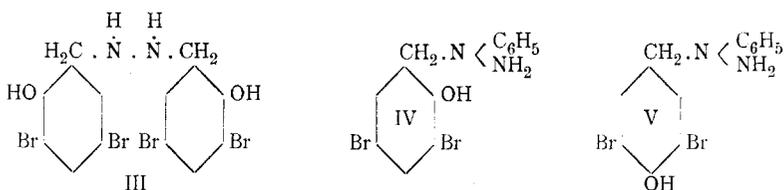
¹ XIV. Mitteilung: Moritz Kohn und Arthur Rosenfeld, Neue Beobachtungen über Halogenphenole.

² Monatshefte 44, 183 (1923).

³ Monatshefte 45, 251 (1924).

⁴ Auwers, von dem die Bezeichnung »Pseudophenole« stammt, hat diese später zurückgezogen (Ber. 39, 3167), weil die Eigenschaften dieser Körper nicht mit den von Hantzsch (Ber. 38, 998) für die Verwendung des Präfixes »Pseudo« aufgestellten Grundsätzen übereinstimmten. Auf Anregung von P. Jacobson (Ber. 39, 3168) hat er für sie nun den Namen »Kryptophenole« eingeführt.

Dibrom-*o*-oxybenzylphenylhydrazin (IV) sowie das Dibrom-*p*-oxybenzylphenylhydrazin (V).



Da das Studium der Einwirkung von einfachen Halogenverbindungen auf Phenylhydrazin ergeben hat, daß stets asymmetrische Phenylhydrazine entstehen, sind wir genötigt, unseren Phenylhydrazinen ebenfalls die asymmetrische Struktur zuzuerkennen.

Wir haben ferner Versuche über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Kryptophenole (I, II) ausgeführt.

Th. Zincke¹ hat in einer langen Reihe von Abhandlungen in Gemeinschaft mit seinen Schülern mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessiglösung auf verschiedene Bromphenole *o*-ständige Bromatome gegen die Nitrogruppe ausgetauscht werden können. Später haben sich Raiford und Heyl² mit dem Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Bromphenole beschäftigt. Diese Autoren haben Zinckes Angaben vollauf bestätigt, haben sie aber doch durch den wichtigen Nachweis erweitert, daß auch ein zum Hydroxyl *p*-ständiges Bromatom durch die Nitrogruppe austauschbar ist.

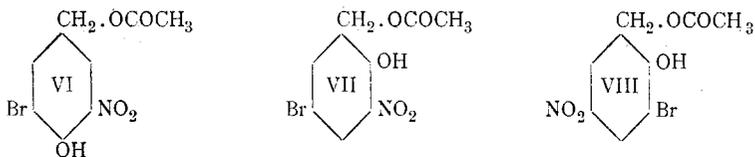
Trotz des erwähnten, auf diesem Gebiete vorhandenen reichen Beobachtungsmaterialies haben wir aus der Literatur über die Einwirkung von Nitrit in Eisessiglösung auf die beiden Benzylbromide (I, II) nichts entnehmen können. Da es außerdem völlig ungewiß erscheinen mußte, wie sich der $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Rest bei dieser Reaktion verhalten wird, haben wir Versuche auf diesem Gebiete für wünschenswert gehalten.

Wir haben festgestellt, daß bei der Einwirkung von Kaliumnitrit in Eisessiglösung auf die *p*-Verbindung (II) ein durchaus einheitliches Produkt entsteht, während bei der *o*-Verbindung (I) ein Gemisch zweier Substanzen erhalten wird. Wir hielten letzteres ursprünglich auch für einheitlich und haben uns erst später vom Gegenteil überzeugt. Die Trennung dieses Gemisches hat uns wohl viel Mühe gemacht und große Substanzmengen erfordert, aber doch schließlich dazu geführt, ein einfaches, gut reproduzierbares

¹ Journal f. pr. Ch. 61, 561 (1900). (Erste Abhandlung über diesen Gegenstand.)

² Am. 43, 393 (1910); Zentr. 1910, II., 153; Am. 44, 209; Zentr. 1910, II., 1216.

Trennungsverfahren auszuarbeiten, wie im experimentellen Teile des näheren ausgeführt ist. Die vollständigen Analysen der einheitlichen *p*-Verbindung haben Zahlen geliefert, aus denen hervorgeht, daß ein am Benzolkern haftendes Bromatom gegen die Nitrogruppe ausgetauscht worden ist, während das aliphatisch gebundene Bromatom mit dem aus dem Kaliumnitrit und dem Eisessig entstandenen Kaliumazetat unter Bildung des Benzylazetats neben Bromkalium reagiert hat, so daß das 1-Azetat des 5-Brom-3-nitro-4-oxy-1-oxymethylbenzols (VI) aus der Reaktion hervorgegangen ist. Aber auch die Analysen und die Eigenschaften der beiden Reaktionsprodukte aus dem Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) lassen keinen Zweifel, daß auch hier zwei derartige isomere Azetate entstanden sind. Die beiden Isomeren können sich in ihrer Struktur nur dadurch voneinander unterscheiden, daß bei dem einen das zur Hydroxylgruppe *o*-ständige, bei dem anderen das zur Hydroxylgruppe *p*-ständige Bromatom durch die Nitrogruppe ausgetauscht worden ist. In dem einen Falle muß das 1-Azetat des 5-Brom-3-nitro-2-oxy-1-oxymethylbenzols (VII), in dem anderen Falle das 1-Azetat des 3-Brom-5-nitro-2-oxy-1-oxymethylbenzols (VIII) vorliegen.



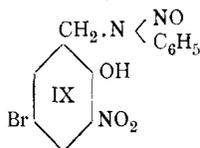
Da nun das eine der beiden Isomeren gelb gefärbt ist, während das andere weiß ist und bekanntlich die *o*-Nitrophenole gelb sind, müssen wir dem gelben Isomer vom Schmelzpunkt 134.5° die Struktur der *o*-Nitroverbindung (VII), dem weißen vom Schmelzpunkt 132° die der *p*-Nitroverbindung (VIII) zuschreiben. Die Feststellung, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) zwei isomere Nitrokörper entstanden sind, steht übrigens im besten Einklange mit den vorher (p. 2) erwähnten Beobachtungen von Raiford und Heyl, nach denen auch das zum Hydroxyl *p*-ständige Bromatom durch die Nitrogruppe ausgetauscht werden kann.

Das aus dem Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) durch Einwirkung von Kaliumnitrit und Eisessig entstandene Reaktionsprodukt (VI) war bereits vollständig analysiert und seine Struktur von uns aufgeklärt, als wir beim Studium der einschlägigen Literatur bemerkt hatten, daß es schon früher von Auwers¹, allerdings auf wesentlich umständlicherem Wege, dargestellt worden ist. Er hat nämlich den

¹ Ann. 344, 266.

von Stoermer und Behn¹ beschriebenen *m*-Nitro-*p*-oxybenzylalkohol bromiert und das Reaktionsprodukt azetyliert.

Ferner haben wir auch das von Auwers und Büttner² durch Einwirkung von Anilin auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) erhaltene Produkt, das Dibrom-*o*-oxybenzylanilin, in Eisessiglösung mit Kaliumnitrit in Reaktion gebracht. Die vollständigen Analysen des hiebei entstandenen Körpers lehren, daß hier ebenfalls ein Kernbromatom durch die Nitrogruppe



ausgetauscht worden ist, während gleichzeitig bei dem am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatom Ersatz durch die Nitrosogruppe erfolgt ist.

Mit Rücksicht darauf, daß diese Substanz die gelbe Farbe der *o*-Nitrophenole besitzt und das einzige Reaktionsprodukt darstellt, betrachten wir sie auch als ein *o*-Nitrophenol. Sie ist demnach das *N*-Nitrosoderivat des *o*-Oxy-*m*-nitro-*m*-brombenzylanilins (IX).

m, *m*-Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I).

Für die Darstellung dieses Präparates haben wir die Vorschrift von Auwers³ benutzt. Der noch heiße, flüssige Inhalt des Bromierungskolbens wird vorteilhaft in eine trockene Porzellanschale gegossen, die man über Nacht unter dem Abzuge offen stehen läßt; wobei das Reaktionsprodukt krystallinisch erstarrt. Zum Umkrystallisieren größerer Mengen haben wir es jedoch vorgezogen, statt des von Auwers empfohlenen Ligroins, um mit kleineren Flüssigkeitsmengen das Auslangen zu finden, das Rohprodukt in Benzol zu lösen, durch ein Faltenfilter zu gießen und mit Petroläther (K. P. 50—70°) zu fällen. Die Substanz wird mit Petroläther gewaschen und zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 115—118° (korr.)⁴.

Will man kleinere Mengen ganz rein haben, so krystallisiert man das so erhaltene Präparat aus sehr wenig Benzol um. Bei

¹ Ber. 34, 2458.

² Ann. 302, 149.

³ Ann. 344, 342.

⁴ Auwers und Schröter (a. a. O.) geben den Schmelzpunkt 116 bis 118° an.

ruhigem Stehen schießen prachtvolle, große Krystalle vom Schmelzpunkt $117-118^\circ$ (korr.) an.

Herr Dr. C. Hlawatsch teilt über deren Form folgendes mit:

Bei langsamem Abkühlen einer warmen Lösung in Benzol erhält man farblose, bisweilen durch Oxydation schwach bräunliche Nadeln von starker Doppelbrechung, mit a' in der Längsrichtung. Spaltblättchen nach einer ungefähr senkrecht zu letzterer stehenden Fläche ($c=001$) lassen eine spitze Bisektrix α erkennen, die nicht senkrecht auf die Spaltfläche steht. Die Achsenebene liegt im spitzen Prismenwinkel (also $\perp 010$). Der Achsenwinkel $2E$ beträgt zirka 50° . (Mittels Bertrand'schen Mikrometerokulars beiläufig bestimmt).

Daraus ist bereits auf die Zugehörigkeit zum monoklinen System zu schließen, was durch die Messung bestätigt wurde. Leider gestatten die Krystalle keine sehr genaue Messung, da namentlich die Prismenwinkel häufig durch Vicinale ersetzt sind und nicht genau in der Zone liegen. Die Krystalle laufen demgemäß auch meist etwas spitz zu.

Meistens sind sie Zwillinge nach (100), wobei aber häufig das eine Individuum kleiner entwickelt ist und z. B. die Flächen c und p nicht erkennen läßt, welche am Hauptindividuum auftreten; nicht selten fehlen jedoch diese Flächen ganz, so daß eine disymmetrische Endung vorgetäuscht wird, der monokline Charakter gibt sich aber in der Verschiedenheit des Winkels φ bei Prisma und Pyramide zu erkennen.

Achsenystem: $a : b : c = 0.79994 : 1 : 0.56812$, $\beta = 96^\circ 58' 52''$, $p_0 = 0.71020$, $q_0 = 0.56391$.

Dichte (mittels Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung bestimmt) 2.5066 , Mol. Gew. 341.19 , Mol. Vol. 136.12 . Bei Annahme eines schiefen, rhombischen, prismatischen Raumgitters resultieren die topischen Achsen (da für das pinakoidale Gitter die doppelte Volumzahl genommen werden muß): $\chi = 6.7600$, $\psi = 8.4572$, $\omega = 4.801$.

Außer nach c scheinen die Krystalle nach m spaltbar zu sein.

Winkeltabelle.

Ebe	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet	
			φ	ρ	φ	ρ
b	010	2	$0^\circ 38'$	$90^\circ 08'$	0°	90°
m	110	56	51 34.3	89 48.5	51 33	90
p	111	10	55 36	45 24.4	55 51.8	45 21.2
o	$\bar{1}11$	34	46 21.9	39 35.3	46 13.8	39 23.7
c	001	7	88 31.7	6 48.9	90	6 58' 52''
d	011	2	10 36	30 26	12 07.8	30 09.8
δ	18	1	11 14	67 22	11 56	66 42.5
?	?	1	40 30	26 10		
?	?	1	93 27	59 53		

Berechnete Winkel an den Kanten:

$m : c$	84 32' 17"	$p : o$	49 34·3
$p : p'$	47 03·6	$o : c$	52 24·3
$o : o'$	52 05	$p : c$	49 43·5
$d : d'$	58 50·2	$p : o'$	8 47·9
$d : m$	67 08·9	$p : c$	58 15' 45"
$p : m$	44 48·6	$o : c$	45 07·5
$o : m''$	50 48·6		

Fig. 1 gibt ein schematisches Bild eines Zwillings mit ungleicher Entwicklung der beiden Individuen.

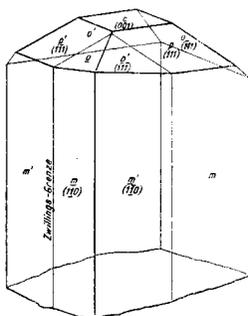


Fig. 1.

m, m-Dibrom-*o*-oxybenzylbromid.

Zu den folgenden Umsetzungen konnte aber die, wie vorhin beschrieben wurde, aus Benzol-Petroläther krystallisierte Substanz ohneweiters direkt verwendet werden.

Symmetrisches Bisdibrom-*o*-oxybenzylhydrazin (III).

10 g Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) werden in 100 cm^3 Äther gelöst und die Lösung zur Entfernung einer geringen bräunlichen Verunreinigung durch ein Faltenfilter gegossen. Die klare Flüssigkeit wird mit 6 g Hydrazinhydrat tropfenweise unter Umschwenken versetzt. Jeder Tropfen fällt einen weißen, flockigen Niederschlag. Gegen Ende der Reaktion tritt geringe Erwärmung ein, man braucht jedoch nicht zu kühlen, sondern läßt eine halbe Stunde ruhig stehen. Erst dann verjagt man den Äther möglichst vollständig und digeriert zur Entfernung des mitausgefallenen bromwasserstoffsäuren Hydrazins den festen Rückstand in einer Reibschale gründlich mit Wasser. Mitunter ist die Substanz zunächst ölig, wird aber beim Verreiben mit Wasser bald fest. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach, trocknet und krystallisiert aus Alkohol um. Nach

dem zweiten Umkrystallisieren ist die Mutterlauge bereits farblos und die stark lichtbrechenden Krystallblättchen zeigen den Schmelzpunkt 176° .

1. $0\cdot2117\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot2320\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0392\text{ g H}_2\text{O}$.
2. $4\cdot488\text{ mg}$ » » $4\cdot96\text{ mg CO}_2$ » $0\cdot95\text{ mg H}_2\text{O}$.
3. $0\cdot1751\text{ g}$ » » $7\cdot75\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 753 mm und 17° (über $33\frac{0}{10}$ iger KOH).
4. $7\cdot995\text{ mg}$ » » $0\cdot392\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 719 mm und 18° .
5. $5\cdot126\text{ mg}$ » » $0\cdot231\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 733 mm und 18° .
6. $0\cdot1837\text{ g}$ » » nach Carius $0\cdot2471\text{ g AgBr}$.

Gefunden: 1. $29\cdot89\frac{0}{10}\text{ C}$; $2\cdot07\frac{0}{10}\text{ H}$;
 2. $30\cdot14\frac{0}{10}\text{ C}$; $2\cdot37\frac{0}{10}\text{ H}$;
 3. $5\cdot16\frac{0}{10}\text{ N}$;
 4. $5\cdot44\frac{0}{10}\text{ N}$;
 5. $5\cdot1\frac{0}{10}\text{ N}$;
 6. $57\cdot24\frac{0}{10}\text{ Br}$.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$: $30\cdot00\frac{0}{10}\text{ C}$; $2\cdot14\frac{0}{10}\text{ H}$; $5\cdot0\frac{0}{10}\text{ N}$; $57\cdot14\frac{0}{10}\text{ Br}$.

Asymmetrisches Dibrom-*o*-oxybenzylphenylhydrazin (IV).

7 g Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) werden in 100 cm^3 Äther gelöst und hierauf mit 5 g Phenylhydrazin, das mit dem doppelten Volumen Äthers verdünnt war, versetzt. Es fällt ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, der bald zu einer weißen Masse erstarrt. Er wird abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und zur Entfernung des mitausgefallenen bromwasserstoffsäuren Phenylhydrazins in der Reibschale gründlich mit Wasser verrieben. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol oder Benzol um. Man erhält in ausgezeichneter Ausbeute feine, weiße Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 159° . Beim Behandeln mit starker Kalilauge scheidet sich das Kaliumsalz in glänzenden, farblosen Krystallen ab, in verdünnten Laugen hingegen ist die Substanz löslich und läßt sich durch Säuren wieder unverändert ausfällen. Man kann zu dieser Verbindung auch gelangen, wenn man bei der Reaktion statt des Äthers Benzol als Lösungsmittel verwendet. Die Analysen ergaben:

1. $0\cdot2078\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot3192\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0648\text{ g H}_2\text{O}$.
2. $0\cdot2022\text{ g}$ » » $0\cdot3117\text{ g CO}_2$ » $0\cdot0603\text{ g H}_2\text{O}$.
3. $0\cdot1091\text{ g}$ » » $7\cdot45\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 713 mm und 21° (über $33\frac{0}{10}$ iger KOH).
4. $0\cdot1942\text{ g}$ » » nach Carius $0\cdot1973\text{ g AgBr}$.

Gefunden: 1. $41\cdot9\frac{0}{10}\text{ C}$; $3\cdot49\frac{0}{10}\text{ H}$;
 2. $42\cdot05\frac{0}{10}\text{ C}$; $3\cdot34\frac{0}{10}\text{ H}$;
 3. $7\cdot55\frac{0}{10}\text{ N}$;
 4. $43\cdot24\frac{0}{10}\text{ Br}$.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2$: $41\cdot93\frac{0}{10}\text{ C}$; $3\cdot23\frac{0}{10}\text{ H}$; $7\cdot53\frac{0}{10}\text{ N}$; $43\cdot01\frac{0}{10}\text{ Br}$.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dibrom-*o*-oxybenzylbromid.

20 g Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I) werden in 200 cm^3 Eisessig unter Erwärmen gelöst und auf einmal mit 20 g Kaliumnitrit in Stücken versetzt. Es tritt sofort unter Gelbfärbung lebhaftere Reaktion ein. Man stellt das Reaktionsgefäß auf einige Minuten in kaltes Wasser, um zu verhindern, daß die Einwirkung zu heftig vor sich geht. Dann läßt man das Gemisch unter häufigem Umschütteln bis zum völligen Erkalten stehen, was ungefähr zwei Stunden dauert. Nun schüttelt man um und gießt in mehreren Anteilen unter gutem Umrühren in zirka 800 cm^3 kaltes Wasser. Es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wird, bis er nicht mehr nach Eisessig riecht.

a) *o*-Isomer (gelb VII, schwer löslich in Alkohol).

Man trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und kristallisiert erst dann mehrmals aus Alkohol um. Man erhält goldglänzende, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 134, 5° (korr.). Beim Übergießen mit starker Kalilauge bildet sich das hochrote Kaliumsalz, das in Wasser leicht löslich ist.

1. 20·690 mg Substanz lieferten 28·535 mg CO₂ und 4·920 mg H₂O.
2. 3·610 mg > > 4·91 mg CO₂ und 0·97 mg H₂O.
3. 6·828 mg > > 0·311 cm^3 N bei 732 mm und 25°.
4. 5·993 mg > > 0·278 cm^3 N bei 731 mm > 24°.
5. 0·2000 g > > nach Carius 0·1293 g AgBr.

Gefunden: 1. 37·61 $\frac{0}{0}$ C; 2·66 $\frac{0}{0}$ H;
 2. 37·09 $\frac{0}{0}$ C; 3·01 $\frac{0}{0}$ H;
 3. 5·03 $\frac{0}{0}$ N;
 4. 5·13 $\frac{0}{0}$ N;
 5. 27·51 $\frac{0}{0}$ Br.

b) *p*-Isomer (weiß VIII, leicht löslich in Alkohol).

Die alkoholische Mutterlauge der vorhin beschriebenen Substanz wird mit einem Überschuß von Wasser versetzt, worauf sofort ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Absitzen wird er abgesaugt, in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und bis zum Erkalten stehen gelassen, dann durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat neuerlich mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure gut getrocknet. Nun kristallisiert man mehrmals aus Tetrachlorkohlenstoff um und erhält schließlich weiße, stark glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 132°. Der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem vorhin beschriebenen *o*-Isomer vom Schmelzpunkt 134·5° gibt

eine beträchtliche Depression. Beim Übergießen mit starker Kalilauge gibt das *p*-Isomer ein gelbes Kaliumsalz. Es empfiehlt sich, die Bestimmung des Schmelzpunktes dieser wie auch der vorhin beschriebenen Substanz im Schmelzpunktsröhrchen aus Jenaer Glas vorzunehmen, weil in denen aus gewöhnlichem Glase sich stets Kalium-, beziehungsweise Natriumsalz bildet, welches den Körper leicht verunreinigt und so den Schmelzpunkt drückt. Man erhält ungefähr drei Viertel an gelbem und ein Viertel von dem isomeren, weißen Azetat. Die Analysen des *p*-Isomers ergaben:

1. 0·2041 g Substanz lieferten 0·2768 g CO₂ und 0·0511 g H₂O.
2. 4·340 mg > > 5·995 mg CO₂ und 1·118 mg H₂O.
3. 3·268 mg > > 0·138 cm³ N bei 732 mm und 16°.
4. 8·470 mg > > 0·397 cm³ N bei 720 mm > 22°.
5. 10·370 mg > > 0·485 cm³ N bei 721 mm > 26°.
6. 3·576 mg > > 1·008 mg Br.

Gefunden: 1. 36·99₀ C; 2·8₀ H;

2. 37·67₀ C; 2·88₀ H;

3. 4·80₀ N;

4. 5·14₀ N;

5. 5·07₀ N;

6. 28·19₀ Br.

Berechnet für C₉H₈O₅NBr: 37·24₀ C; 2·76₀ H; 4·82₀ N; 27·6₀ Br.

Will man rasch das *p*-Isomer gewinnen, so kann man die Trennung der Isomere auch umgekehrt vornehmen, indem man das gelbe Rohprodukt aus der Einwirkung der salpetrigen Säure nicht aus Alkohol, sondern nach dem Trocknen gleich aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Das in diesem schwer lösliche *o*-Isomer (gelb) bleibt am Faltenfilter, aus dem es dann mittelst heißen Alkohols gewonnen werden kann, während das *p*-Isomer (weiß) aus dem Tetrachlorkohlenstoff nach etwa dreimaligem Umkrystallisieren rein erhalten wird.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure kann auch in der Kälte vorgenommen werden, doch muß man da mehrere Stunden, am besten über Nacht stehen lassen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibrom-*o*-oxybenzylanilin.

3 g des Dibrom-*o*-oxybenzylanilins vom Schmelzpunkt 100 bis 101° (Auwers und Büttner geben den Schmelzpunkt mit 98 bis 99° an) werden mit 50 cm³ Eisessig bis zur Lösung erwärmt und dann 3 g Kaliumnitrit in Stücken hinzugefügt. Es tritt sofort unter Rotfärbung Reaktion ein. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich das Gemisch zu trüben und die Reaktion läßt nach. Man gießt nach

dem Erkalten unter Umrühren in 200 cm^3 kaltes Wasser. Es scheidet sich ein schwefelgelber, flockiger Niederschlag ab, der aus Alkohol in sehr schönen, gelben, lanzettartigen Blättchen vom Schmelzpunkt $139\text{--}140^\circ$ (korr.) kristallisiert. Die Substanz liefert beim Übergießen mit Kalilauge ein feuerrotes Kaliumsalz, das in Wasser schwer löslich ist.

1. $0\cdot2031\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot3287\text{ g}$ CO_2 und $0\cdot0502\text{ g}$ H_2O .
2. $3\cdot797\text{ mg}$ » » $6\cdot210\text{ mg}$ CO_2 und $1\cdot03\text{ mg}$ H_2O .
3. $10\cdot585\text{ mg}$ » » $1\cdot135\text{ cm}^3$ N bei 720 mm und 18° .
4. $3\cdot134\text{ mg}$ » » $0\cdot319\text{ cm}^3$ N bei 730 mm » 16° .
5. $3\cdot970\text{ mg}$ » » $0\cdot910\text{ mg}$ Br.

Gefunden: 1. $44\cdot14\%$ C; $2\cdot77\%$ H;
 2. $44\cdot60\%$ C; $3\cdot04\%$ H;
 3. $11\cdot92\%$ N;
 4. $11\cdot55\%$ N;
 5. $22\cdot92\%$ Br.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$: $44\cdot32\%$ C; $2\cdot84\%$ H; $11\cdot93\%$ N; $22\cdot72\%$ Br.

Asymmetrisches Dibrom-*p*-oxybenzylphenylhydrazin (V).

Das für die folgende Umsetzung benötigte Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II) wurde genau nach der bewährten Vorschrift von Auwers¹ dargestellt und konnte, wie auch dieser es empfiehlt, ohne weiteres roh verwendet werden.

20 g des Benzylbromids werden in 400 cm^3 Äther gelöst und 20 g Phenylhydrazin in kleineren Anteilen unter Umschütteln hinzugefügt. Die sich hierbei bildende weiße Masse wird abgesaugt, mit Äther gut nachgewaschen, um überschüssiges Phenylhydrazin zu entfernen, dann zur Befreiung von bromwasserstoffsauerm Phenylhydrazin in der Reibschale gründlich mit Wasser verrieben und neuerlich abgesaugt. Das Produkt wird mehrmals aus Alkohol — wenn nötig, unter Anwendung von Tierkohle — umkristallisiert. Es liefert schöne, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 141° .

1. $20\cdot590\text{ mg}$ Substanz lieferten $32\cdot005\text{ mg}$ CO_2 und $6\cdot090\text{ mg}$ H_2O .
2. $21\cdot155\text{ mg}$ » » $32\cdot730\text{ mg}$ CO_2 » $6\cdot095\text{ mg}$ H_2O .
3. $9\cdot800\text{ mg}$ » » $0\cdot715\text{ cm}^3$ N bei 713 mm und 21° .
4. $4\cdot166\text{ mg}$ » » $1\cdot784\text{ mg}$ Br.

Gefunden: 1. $42\cdot42\%$ C; $3\cdot31\%$ H;
 2. $42\cdot2\%$ C; $3\cdot22\%$ H;
 3. $7\cdot95\%$ N;
 4. $42\cdot82\%$ Br.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_2$: $41\cdot93\%$ C; $3\cdot23\%$ H; $7\cdot53\%$ N; $43\cdot01\%$ Br.

¹ Ber. 36, 1883 (1903).

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II).

30 g des rohen Benzylbromids (siehe oben) werden in 300 cm^3 Eisessig bis zur Lösung erwärmt und nun 30 g Kaliumnitrit in Stücken hinzugefügt. Es tritt sofort unter Dunkelfärbung lebhaftere Reaktion ein. Man läßt unter Umschütteln langsam erkalten und gießt dann das Gemisch unter gutem Umrühren in mehreren Anteilen in zirka 1 l kalten Wassers. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt und sofort aus Alkohol umkrystallisiert wird. Nach mehrmaligem Umlösen erhält man gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 112—114° (korr.).¹ Die Schmelzpunktbestimmung erfolge im Röhrchen aus Jenaer Glas (siehe oben). In der Mutterlauge dieser Substanz konnte, der Theorie entsprechend, kein Isomer gefunden werden. Der Körper liefert, mit Kalilauge übergossen, ein rotes Kaliumsalz. Die Analysen ergaben:

1. 20·095 mg Substanz lieferten 27·785 mg CO_2 und 5·725 mg H_2O .
2. 0·3849 g „ „ 0·5290 g CO_2 und 0·1060 g H_2O .
3. 4·603 mg „ „ 6·305 mg CO_2 und 1·210 mg H_2O .
4. 4·332 mg „ „ 0·198 cm^3 N bei 729 mm und 25°.
5. 4·704 mg „ „ 0·219 cm^3 N bei 730 mm „ 25°.
6. 0·1803 g „ „ nach Carius 0·1175 g AgBr.

Gefunden: 1. 37·719% C; 3·190% H;
 2. 37·480% C; 3·080% H;
 3. 37·360% C; 2·940% H;
 4. 5·020% N;
 5. 5·120% N;
 6. 27·730% Br.

Berechnet für $C_9H_8O_5NBr$: 37·240% C; 2·760% H; 4·820% N; 27·600% Br.

Herr Dr. C. Hlawatsch untersuchte auch diese Substanz und teilt darüber Folgendes mit:

Leider ergeben alle Krystallisationsversuche aus warmer, alkoholischer Lösung nur mangelhaft meßbare Krystalle, anscheinend aber zweierlei Modifikationen, von denen die eine (aus verdünnterer Lösung) nur einmal erhalten wurde. Es sind dies dünne gelbe Nadeln, begrenzt von Prismenflächen, deren eine Prismenkante von einer sehr schmalen Fläche (010) annähernd symmetrisch abgestumpft wird. Dieselbe bildet mit dem Prisma ungefähr 64°, die Reflexe erstrecken sich aber über Intervalle von mehr als 6°, so daß eine genauere Messung und eine Entscheidung über das Krystallsystem unmöglich ist. Die Kopffläche steht ungefähr senkrecht auf die Längsrichtung.

Die zweite, gewöhnlich erhaltene Modifikation bildet sehr dünne rechtwinklige Blättchen, durch die im konvergenten Lichte eine optische Normale oder eine stumpfe Bisektrix erkennbar ist, die anscheinend in einer zur Längsrichtung

¹ Auwers gibt den Schmelzpunkt 112—113° an (Ann. 344, 266).

senkrechten Ebene geneigt gegen die Blättchenebene liegt. Dies deutet auf monoklinen Charakter bei Längserstreckung nach der Orthodomenezone, was auch durch die Messung bestätigt wurde. Die Enden sind entweder nur von 010 gebildet oder von Flächen, die keinen brauchbaren Reflex gaben. Darum konnte nur das Verhältnis $c:a=0.9019$, $\beta=105.19'$ annähernd bestimmt werden. $a(100):c(001)=74.41$, $a:d(\bar{1}01)=56.31.5$.

Die Krystalle sind sehr stark doppelbrechend, in der Längsrichtung liegt a' , Strahlen mit dieser Schwingungsrichtung werden schwächer (mit gelblichweißer Farbe) absorbiert, senkrecht dazu schwingende schwefelgelb.

Durch langsames Verdunsten erhält man spindelartige Krystalle mit gleicher optischer Orientierung wie die obigen.

Ob die erste und zweite Modifikation nur auf ungleiche Entwicklung von Zonen zurückführbar ist, läßt sich bei der schlechten Beschaffenheit des Krystalls nicht sagen, erscheint dem Untersucher aber unwahrscheinlich.

Es ist beabsichtigt, die im Vorangehenden beschriebenen, aus den Pseudophenolen darstellbaren Verbindungen zum Gegenstande weiterer Studien zu machen.
