

Über Bromnitrophenole, Bromnitrophenetole und deren Amidoderivate.

Mit der Darstellung der Brom-o-nitrophenole und der Brom-p-nitrophenole beschäftigte sich in neuerer Zeit namentlich Brunk. Die Äther und deren Amidoderivate dieser Verbindungen wurden von Damm und Wassmann näher untersucht, während die analogen Verbindungen der Metareihe bisher noch unbekannt waren. Aus diesem Grunde unternahm ich es die Verbindungen der Metareihe darzustellen.

Bevor ich mich jedoch der Beschreibung der von mir dargestellten Verbindungen zuwende, will ich eine kurze Zusammenstellung der hierher gehörigen Verbindungen, die bis jetzt bekannt sind, vorhergehen lassen.

Schmidt und Cook erhielten durch direktes Nitrieren des Phenols zwei Nitrophenole. Das eine, das o-Nitrophenol ist mit Wasserdämpfen flüchtig, das andere, das p-Nitrophenol ist nicht flüchtig. Infolge dieser beiden verschiedenen Eigenschaften können beide sehr leicht getrennt werden. Die Bromsubstitutionsprodukte stellte Brunk¹⁾ durch Behandeln des Nitrophenols mit Brom dar, indem er jedesmal die berechnete Menge langsam hinzufliessen liess. Auf diese Weise erhielt er aus dem o-Nitrophenol

Mono- und Dibrom-o-nitrophenol,
aus dem p-Nitrophenol

Mono- und Dibrom-p-nitrophenol.

Das Monobrom-o-nitrophenol krystallisiert in gelben, glänzenden Blättchen, die bei 88° schmelzen. Sein Kaliumsalz wird durch Neutralisieren von kohlen-saurem Kalium erhalten, und stellt in Wasser ziemlich leicht lösliche, lange, zugespitzte, vierseitige Nadeln dar, die zwei Moleküle Krystallwasser besitzen. Es ist luftbeständig, verliert sein Krystallwasser aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure. Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium, so erhält man einen dunkelroten Niederschlag, bestehend aus dem Bariumsalz, das aus heissem Wasser beim langsamen Abkühlen in prachtvollen roten Schuppen krystallisiert und wasserfrei ist. Analog erhielt Brunk durch Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit salpetersaurem Silber das Silbersalz, als voluminösen roten Niederschlag von ganz geringer

¹⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1867.

Löslichkeit in Wasser. Auch dieses Salz ist wasserfrei. Hieraus erhielt Damm¹⁾ durch Erhitzen mit Jodmethyl am Rückflusskühler bei Gegenwart von Methylalkohol den Methyläther oder das Monobrom-*o*-nitranisol. In Äther und heissem Alkohol ist es leicht löslich, in Wasser dagegen fast nicht löslich. Aus Äther kann man es in fast zolllangen Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 88°. Durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure geht es in das entsprechende Anisidin über. Zunächst erhält man das salzsaure Salz des Monobrom-*o*-anisidin, das durch Zersetzen mittelst konzentrierter Kalilauge und Ausschütteln mit Äther die freie Base liefert. Das Monobrom-*o*-anisidin ist in Äther, heissem Alkohol und Benzol leicht löslich. In Wasser aber ist es unlöslich und schmilzt bei 97–98°. Sein salzsaures, schwefelsaures und oxalsaures Salz krystallisieren in kleinen, weissen Nadeln, die sich schon mit reinem Wasser zersetzen und nur aus Alkohol oder säurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden können.

Die entsprechenden Äthylverbindungen sind von Wassmann²⁾ dargestellt. Gleichzeitig mit ihm beschäftigte ich mich mit diesem Gegenstande und will hieran anschliessend meine Resultate mitteilen. Wassmann erhielt den Monobrom-*o*-nitrophenoläthyläther oder Monobrom-*o*-nitrophenetol durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz des Monobrom-*o*-nitrophenols in alkoholischer Lösung und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von 100°. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich, krystallisiert in schwach gelblich gefärbten Nadeln und schmilzt nach Wassmann bei 43°. Ich erhielt es aus dem Silbersalz und Jodäthyl und fand, dass es fähig ist, in zwei verschiedenen Krystallformen zu existieren, die einen verschiedenen Schmelzpunkt besitzen. Wurde als Lösungsmittel absoluter Alkohol angewandt, so erhielt ich es in Nadeln, die bei 58° schmelzen; wählte ich dagegen verdünnten Alkohol, so krystallisierte es in schönen, grossen Blättern, deren Schmelzpunkt ich bei 57° fand. Wassmann erhielt hieraus durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure das Monobrom-*o*-phenetidid. Er trug das Monobrom-*o*-phenetol in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure und leitete darauf in die vom nicht gelösten Zinn abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Nachdem sämtliches Zinn gefällt war, filtrirte er die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefelzinn ab und dampfte sie bis zur Krystallisation ein. Nach dem Erkalten krystallisierte das salzsaure Salz der Base heraus. Dasselbe zersetzte er mit konzentrierter Kalilauge und zog aus der erhaltenen Flüssigkeit die freie Base mit Äther aus.

Das Monobrom-*o*-phenetidid krystallisiert in Nadeln, ist in Alkohol und Äther leicht löslich und schmilzt bei 57°. Auch ich stellte das Monobrom-*o*-phenetidid auf dieselbe Weise dar und bemerkte hierbei, dass die heisse Lösung, die ich durch Reduktion des Monobrom-*o*-phenetols erhielt, beim Erkalten fast vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Da die Krystalle ein anderes Aussehen als das des Zinnchlorürs zeigten, trotzdem aber zinnhaltig waren, kam ich auf den Gedanken, dass ich es mit einem Zinndoppelsalze zu thun hätte. Die mit dem aus Alkohol mehrmals umkrystallisiertem Salze ausgeführte Zinbestimmung bestätigte meine Vermutung vollkommen.

¹⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1879.

²⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1881.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	0,3766 gr. Substanz ergaben	
	0,1265 gr. Sn =	26,84% Sn.
die Formel	$C_6 H_5 \begin{cases} O C_2 H_5 \\ NH_2 H Cl, Sn Cl_2 \text{ verlangt} \\ Br \end{cases}$	26,73% Sn.

Das Zinnchlorürdoppelsalz krystallisiert in kurzen, fast farblosen, wohl ausgebildeten Prismen. Aus der Lösung desselben stellte ich, wie oben angegeben, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erst das salzsaure Salz dar, aus dem durch Behandeln mit Kalilauge die freie Base gewonnen wurde. Löst man die Base in Alkohol und versetzt die Lösung mit Säuren, so krystallisieren nach einiger Zeit die entsprechenden Salze heraus. Das Salzsaure-, Schwefelsaure- und Oxalsäure-Monobrom-*o*-phenetid, die auf diese Weise dargestellt wurden, krystallisieren in kleinen, weissen Nadeln. In Alkohol sind sie leicht löslich, werden dagegen durch Wasser zersetzt.

Bibrom-*o*-nitrophenol wurde von Körner¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bibromphenol, von Brunk²⁾ durch Bromieren des *o*-Nitrophenols erhalten. Beide Chemiker geben übereinstimmend den Schmelzpunkt 117,5° hierfür an. Es krystallisiert aus heissem Weingeist in grossen, gelben Prismen. Sein Kaliumsalz stellt schöne, scharlachrote Nadeln dar, die in kaltem Wasser schwerer, in heissem Wasser leichter löslich sind. Das Bariumsalz, aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit Chlorbarium erhalten, bildet feine, orangerote Nadeln. In der beim Monobrom-*o*-nitrophenol angegebenen Weise wurde auch das Silbersalz als braunroter Niederschlag erhalten. Aus diesem stellte Damm³⁾ nach früheren Angaben von Körner den Methyläther oder das Bibrom-*o*-nitranisol dar, und fand wie jener für dasselbe den Schmelzpunkt bei 76,7°. Aus Äther umkrystallisiert bildet es lange, gelbliche Nadeln, die durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure das salzsaure Bibrom-*o*-anisidin liefern. Aus diesem Chlorhydrat stellte Damm das freie Bibrom-*o*-anisidin dar, indem er es durch Kalilauge zersetzte und die Flüssigkeit mehrmals mit Äther auszog; nach dem Verdunsten desselben blieb es als bräunliches Öl zurück, das auch selbst bei niedriger Temperatur nicht erstarrte. Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsäure Salz des Bibrom-*o*-anisidin krystallisieren in weissen Nadeln, sind in Alkohol leicht löslich und mit Wasser zersetzbar. Zur Darstellung des Bibrom-*o*-nitrophenetols bediente sich Wassmann⁴⁾ ebenfalls des Silbersalzes, indem er auf dasselbe Jodäthyl 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 100° einwirken liess. Es ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 46°. Reduziert mittelst Zinn und Salzsäure geht es über in das salzsaure Salz des Bibrom-*o*-phenetid. Zersetzt man dieses Salz durch Kalilauge, so wird die freie Base erhalten, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, quadratische Krystalle bildet und bei 92°

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 137 S. 207 u. 208.

²⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1867.

³⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1879.

⁴⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1881.

schmilzt. In der konzentrierten alkoholischen Lösung geben Säuren nach einiger Zeit Niederschläge von den entsprechenden Salzen. Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Dibrom-phenetidin krystallisieren in kleinen, weissen Nadeln und werden ebenfalls durch Wasser zersetzt.

Monobrom-p-nitrophenol, welches Brunk¹⁾ unter dem Namen Monobromisonitrophenol anführt, wurde von ihm durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf p-Nitrophenol (Isonitrophenol) auf dieselbe Weise wie die angegebenen Bromnitrophenole dargestellt. In heissem Wasser ist es löslich, woraus es beim Erkalten in farblosen Nadeln heraus krystallisiert. Es schmilzt bei 102°; unter Wasser aber schon weit unter der Siedehitze.

Monobrom-p-nitrophenolkalium ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim Eindampfen in roten Krystallkrusten zurück. Das Natriumsalz krystallisiert in kleinen, citronengelben Nadelchen, die über Schwefelsäure Wasser verlieren und rot werden. Durch Neutralisieren des in heissem Wasser gelösten Monobrom-p-nitrophenols mit kohlen-saurem Baryt erhielt er das Bariumsalz, das in orangegelben, büschelförmigen, kleinen Nadeln krystallisiert und 6 Moleküle Krystallwasser enthält, das es aber, über Schwefelsäure getrocknet, verliert. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Monobrom-p-Nitrophenolblei scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Kaliumsalzes mit essigsäurem Blei als unlösliches, gelbes Pulver ab. Ebenso wurde das Silbersalz durch Zusatz von Silbernitrat zur Bariumverbindung in gelben Flocken von geringer Löslichkeit in Wasser erhalten.

Zur Darstellung des Monobrom-p-nitranisol verwandte Damm²⁾ dieses Mal direkt das Kaliumsalz. Er erhitzte dasselbe mit Jodmethyl und Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 105—110° 12 Stunden lang. Nach dem Erkalten hatte sich das Monobrom-p-nitranisol in schönen, schwach gelblich gefärbten Nadeln abgeschieden, die einen Schmelzpunkt von 106° besitzen. Behandelt man dieselben mit Zinn und Salzsäure, so erhält man das Chlorhydrat des Monobrom-p-anisidin, das durch Kalihydrat die freie Base als rotbraunes Öl liefert. Dasselbe wird bei niederer Temperatur nicht fest, ist unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther; es lässt sich nicht unzersetzt aufbewahren, sondern geht bald in eine schwarze, teerige Masse über. Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Monobrom-p-anisidin krystallisieren in kleinen, weissen Blättchen. Monobrom-p-nitrophenol wurde von Wassmann³⁾ in hellgelben Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 98° durch Erhitzen von Monobrom-p-nitrophenolkalium mit Jodäthyl und Alkohol erhalten. Hieraus erhielt er durch Zusammenbringen mit Zinn und Salzsäure das salzsaure Salz der Base, die er durch Kalilauge in Freiheit setzte. Das Monobrom-p-phenetidin ist ein dickflüssiges, schwarzes Öl. Von ihm dargestellt sind das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz, die in weissen Nadeln krystallisieren.

Bibrom-p-nitrophenol, Brunk⁴⁾ bezeichnet es als Bibromisonitrophenol, wurde von demselben durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf p-nitrophenol (Isonitrophenol) erhalten.

¹⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1867.

²⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1879.

³⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1881.

⁴⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1867.

Es ist in Wasser schwer löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in deutlichen prismatischen Krystallen, die bei 141° schmelzen. Bibrom-p-nitrophenolkalium ist wasserfrei und bildet schöne, orangegelbe, büschelförmig gruppierte Nadeln. Das Bariumsalz dagegen krystallisiert mit 10 Molekülen Wasser in langen, glänzenden Nadeln. Durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat wurde das Silbersalz in feinen, gelblichen Nadeln erhalten, die geringe Löslichkeit in Wasser zeigten und wasserfrei waren.

Hieraus erhielt Körner¹⁾ das Bibrom-p-nitranisol durch Erhitzen mit Jodmethyl am Rückflusskühler. Damm²⁾ versuchte es aus dem Kaliumsalz darzustellen, doch ohne Erfolg. Beide geben für dasselbe den Schmelzpunkt $126-127^{\circ}$ an. Es krystallisiert in farblosen Nadeln, die in Äther und Alkohol löslich sind. Damm reduzierte das Bibrom-p-nitranisol mittelst Zinn und Salzsäure und erhielt das salzsaure Salz des Bibrom-p-anisidin. Um aus diesem die freie Base, das Bibrom-p-anisidin zu erhalten, versetzte er es mit konzentrierter Kalilauge und schüttelte mehrmals mit Äther aus. Nachdem man den Äther verdunstet hat, bleibt die Base als porzellanähnliche Masse zurück, die äusserst leicht in Äther, Benzol und Alkohol löslich ist. Ihre Salze, wie das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure krystallisieren in weissen Nadeln und zersetzen sich mit reinem Wasser. Auch Wassmann³⁾ bediente sich zur Darstellung des Bibrom-p-nitrophenetols des Silbersalzes, indem er auf dasselbe Jodäthyl 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 100° einwirken liess. Er erhielt es in schönen, grossen Nadeln, die den Schmelzpunkt 108° besitzen. Daraus stellte er das Bibrom-p-phenetidin, für das er den Schmelzpunkt 67° angiebt, dar. Es krystallisiert in Nadeln und ist in Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich. Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Dibrom-p-phenetidin wurden ebenfalls von ihm dargestellt und krystallisieren nach seinen Angaben in Nadeln und zersetzen sich mit Wasser.

Metanitrophenol wurde zuerst von Bantlin⁴⁾ erhalten. Vorher glaubte dasselbe J. Post neben Ortho- und Paranitrophenol gefunden zu haben, dass er aber eine andere Verbindung irrthümlicher Weise dafür hielt, geht daraus hervor, dass sie einen Schmelzpunkt von $7-9^{\circ}$ zeigte, während das Metanitrophenol bei 96° schmilzt. Bantlin erhielt es aus Metadinitrobenzol, indem er dasselbe durch Reduktion mit Schwefelammonium in m-Nitranilin überführte. Hieraus stellte er das salpetersaure Salz durch Übergiessen von konzentrierter Salpetersäure dar, das er mit wenig Wasser zu einem dicken Brei anrührte und unter beständigem Abkühlen so lange salpetrige Säure einleitete, bis er eine klare Lösung erhielt. Er versetzte dann dieselbe mit Äther und Alkohol, bis kein Niederschlag mehr entstand, filtrierte dann schnell ab, und löste die Diazoverbindung in wenig Wasser. Hierauf goss er die Lösung nach und nach in viel kochendes Wasser und erhielt dasselbe so lange im Sieden, bis die Stickstoffentwicklung vollständig aufgehört hatte. Die erkaltete Flüssigkeit filtrierte er vom abgeschiedenen Harz ab und schüttelte das Filtrat mehrmals mit Äther aus, destillierte den Äther ab und trocknete das

¹⁾ Gazz. chim. ital. 4. Chemical Soc. Journ. Ser. [2] 14. 1876. 228, 229.

²⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1879.

³⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1881.

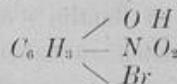
⁴⁾ Inauguraldissertation. Tübingen 1875.

dunkle Öl über Schwefelsäure. Nach einiger Zeit hatte dasselbe gelbe, kompakte Krystalle abgesetzt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren sich als reines Metanitrophenol erwiesen. Die Ausbeute war eine geringe, ergab nur 5–6% des angewandten Nitranilins. Bantlin¹⁾ schlug deshalb einen anderen Weg ein. Er stellte das schwefelsaure Salz des m-Nitranilins dar, löste dasselbe in heisser, verdünnter Schwefelsäure und setzte nach dem Erkalten unter Abkühlen soviel Kaliumnitrit hinzu, bis sich alles gelöst hatte und kochte die gebildete Diazoverbindung mit viel verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung des hieraus gebildeten m-Nitrophenols wurde wie vorher behandelt; er erhielt nach dieser Methode aus 100 gr. Nitranilin 70 gr. m-Nitrophenol. Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 96°, unter Wasser bei viel niedriger Temperatur. Aus Alkohol scheidet es sich immer flüssig ab und ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung giebt beim langsamen Verdunsten gelbe, gut ausgebildete Krystalle. Das Kaliumsalz erhielt Bantlin durch Neutralisieren der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kalium. Es krystallisiert aus Wasser in schönen, orangefarbigem Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser, die das letztere bei 100° verliert und dabei eine rote Farbe annimmt. Bei höherer Temperatur verpufft das Salz. Das Silbersalz wurde von ihm als schwer löslicher, gelber Niederschlag auf Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber zu der konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes erhalten.

Diese kurze Zusammenstellung enthält, die bis jetzt bekannten Bromnitrophenole, Bromnitrophenetole und deren Amidoderivate der Ortho- und Parareihe. Die analogen Verbindungen der Metareihe sind bis jetzt jedoch noch unbekannt.

Aus diesem Grunde unternahm ich die Darstellung dieser Verbindungen und soll das Ergebnis der Untersuchungen der Gegenstand dieser Arbeit sein.

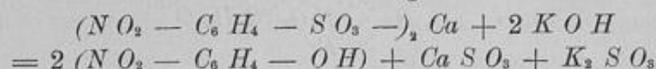
Monobrom-m-nitrophenol



Als Ausgangsmaterial diente mir das m-Nitrophenol, das ich nach den Angaben von Bantlin darstellte. Wie er, reduzierte ich m-Dinitrobenzol mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung und führte das erhaltene Nitranilin in das schwefelsaure Salz über, aus welchem ich durch Behandeln mit Kaliumnitrit in saurer Lösung die Diazoverbindung darstellte. Diese wurde mit viel schwefelsäurehaltigem Wasser zersetzt und die erhaltene Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillation des Äthers trocknete ich das zurückbleibende Öl über Schwefelsäure. Dasselbe wurde nach einiger Zeit fest. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhielt ich aus ihm reines m-Nitrophenol. Diese Darstellungsweise ist eine ungemein zeitraubende und können nach ihr nur kleine Mengen in Angriff genommen werden. Ich versuchte deshalb aus Benzol-m-nitrosulfosaurem Calcium und Kaliumhydrat das m-Nitrophenol darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 10 gr. Benzol-m-nitrosulfosaures Calcium mit 6 gr. Kaliumhydrat und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Nach 4 Stunden wurden die Röhren aus

¹⁾ Berl. Ber. 11. 2099.

dem Ofen herausgenommen. Doch hatten sich nur Spuren von m-Nitrophenol gebildet. Ich hatte gehofft, dass die Reaktion nach dieser Gleichung sich vollziehen würde:



Die Behandlung des m-Dinitrobenzols mit schmelzendem Kaliumhydrat gab ebenfalls negative Resultate, weswegen die Versuche nicht wiederholt wurden. Um nun aus dem m-Nitrophenol das Monobrom-m-nitrophenol zu erhalten, liess ich auf ersteres Brom einwirken, und zwar auf 1 Molekül m-Nitrophenol 1 Molekül Brom. Es entwickelt sich dabei Bromwasserstoffsäure, die in einem geeigneten Absorptionsapparat aufgefangen werden kann. Das trockene Nitrophenol wurde in einen Kolben gebracht und die berechnete Menge Brom aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Lässt man die Reaktion in der Kälte vor sich gehen, so erhält man vorzugsweise höhere Bromsubstitutionsprodukte, während ein grosser Teil des m-Nitrophenols unverändert bleibt. Die frei werdende Wärme ist jedenfalls nicht so gross, um die ganze Masse zu verflüssigen und dem Brom zu ermöglichen, mit jedem Teilchen in Berührung zu kommen. Deswegen erhitze ich den Kolben, bis alles geschmolzen war und erhielt die Masse auch so lange im Schmelzen, bis alles Brom unter beständigem Umschütteln zugesetzt war. Hierauf goss ich den Inhalt noch heiss in eine Schale und wusch die nach einiger Zeit erstarrte Krystallmasse mit kaltem Wasser ab, um das noch anhaftende Brom und die Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist nur wenig durch Dibrom-m-Nitrophenol und unverändertes m-Nitrophenol verunreinigt. Um dasselbe von letzterem zu trennen, wurde es in viel heisses Wasser gebracht, worin das Dibrom-m-nitrophenol ziemlich schwer, das Monobrom-m-nitrophenol dagegen leicht löslich ist. Nach dem Erkalten krystallisiert es in langen, feinen Nadeln aus, während das m-Nitrophenol in der Mutterlauge zurückbleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde es vollkommen rein erhalten. Die Mutterlauge enthält immer noch beträchtliche Mengen von m-Bromnitrophenol. Will man auch diese noch gewinnen, so neutralisiert man die Lösung mit kohlensaurem Kalium und dampft ab. Es bildet sich das Kaliumsalz unter Freiwerden von Kohlensäure. Die Lösung ohne Zusatz von Kaliumkarbonat einzudampfen, ist nicht zu raten, da das m-Nitrobromphenol mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die eingeengte Flüssigkeit versetzt man dann mit Salzsäure und krystallisiert das ausgeschiedene m-Bromnitrophenol aus heissem Wasser um.

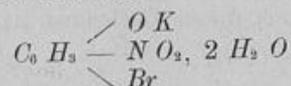
Das Monobrom-m-nitrophenol ist in Alkohol, Äther und heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°. Eine Brombestimmung nach Carius ergab folgende Zahlen:

0,3530 gr. Substanz ergaben	0,3034 gr. Bromsilber
hieraus ergibt sich	36,59% Brom
die Formel verlangt	36,69% „

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0,4152 gr. Substanz ergaben bei 21° C. und 746 mm Barometerstand	25,5 cc N
hieraus berechnet sich	6,86% N
die Formel verlangt	6,42% N

Monobrom-m-nitrophenolkalium

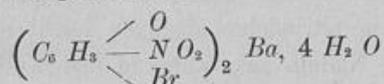


wird erhalten durch Neutralisieren von Bromnitrophenol mit Kaliumkarbonat. Das Kaliumsalz ist ungemein leicht in Wasser löslich und konnte deswegen nicht durch blosses Umkrystallisieren von dem überschüssig zugesetzten Kaliumkarbonat getrennt werden. Um es nun von diesem zu befreien, wurde die erhaltene Lösung vollkommen zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol behandelt, worin sich nur das Bromnitrophenolkalium löst. Wiederholt man dieses zweimal und krystallisiert dann aus Wasser um, so wird das Salz rein erhalten. Es krystallisiert in schönen, breiten, hellroten Tafeln, die 2 Moleküle Krystallwasser besitzen. Aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser und zerfällt in ein dunkelrotes Pulver.

Die Analyse ergab:

0,1154 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 100°	0,014 gr. $H_2 O$
hieraus ergibt sich	12,13% Wasser
obige Formel verlangt	12,32% „
0,3536 gr. bei 100° getrocknete Substanz ergaben	0,1193 gr. $K_2 S O_4$
hieraus ergibt sich	15,13% Kalium
die Formel verlangt	15,23% „

Monobrom-m-nitrophenolbarium

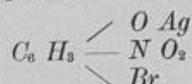


entsteht durch Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium. Ist die Lösung des Kaliumsalzes sehr konzentriert, so erstarrt oft die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, hat sie dagegen eine mässige Konzentration und ungefähr eine Temperatur von 60°, so erhält man das Bariumsalz beim Erkalten in schönen, zu Büscheln vereinigten, orangeroten Nadeln, die 4 Moleküle Krystallwasser besitzen. Über 100° verlieren sie dasselbe, indem sie eine hellere Farbe annehmen. In Wasser und Alkohol ist dieses Salz leicht löslich.

Die Analyse ergab:

0,3898 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 100°	0,0441 gr. $H_2 O$
hieraus ergibt sich	11,31% Wasser
die Formel verlangt	11,21% „
0,4387 gr. lufttrockene Substanz ergaben	0,1570 gr. $Ba S O_4$
hieraus ergibt sich	21,16% Barium
während die Formel verlangt	21,30% „

Monobrom-m-nitrophenolsilber

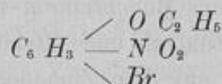


Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, so entsteht sogleich ein voluminöser, roter Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen, worin er sich nur wenig löst. Das Silbersalz ist wasserfrei und ziemlich beständig, so dass man es bei 100° trocknen kann, ohne befürchten zu müssen, dass Zersetzung eintritt.

Die Analyse ergab:

0,4283 gr. Substanz ergaben	0,1966 gr. Chlorsilber
hieraus ergibt sich	33,14% Silber
die Formel verlangt	33,23% „

Monobrom-m-nitrophenetol



Zur Darstellung des Äthyläthers benutzte ich das Silbersalz, da die Anwendung des Kaliumsalzes, obwohl unter Druck die Reaktion vor sich ging, keine gute Ausbeute gab.

30 gr. Silbersalz wurden in einem Kolben mit Äthylalkohol übergossen und etwas mehr als die berechnete Menge Jodäthyl zugesetzt. Die Reaktion begann schon in der Kälte, doch war die Zersetzung keine vollständige, weswegen die Masse am Rückflusskühler erhitzt werden musste. Nach Verlauf von einer Stunde war die rote Farbe des Silbersalzes vollständig verschwunden und alles Silber in Jodsilber übergeführt. Hierauf filtrierte ich das Jodsilber ab und wusch dasselbe mit warmem Alkohol aus. Die Filtrate wurden vereinigt und bis auf ein geringes Volumen abdestilliert. Nach einiger Zeit krystallisierte daraus das Monobrom-m-nitrophenetol in ziemlich unreinem Zustande. Um es zu reinigen, wurden die Krystalle zwischen Filtrierpapier abgepresst und mehreremals aus Alkohol umkrystallisiert, bis sie farblos geworden waren.

Das Monobrom-m-nitrophenetol krystallisiert in länglichen, schmalen, ganz schwach gelblich gefärbten Prismen, die bei 57° schmelzen. In Alkohol, Äther und Benzol ist das Monobrom-m-nitrophenetol sehr leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich; versetzt man die alkoholische Lösung mit viel Wasser, so fällt es als Öl heraus.

Die Brombestimmung ergab:

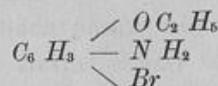
0,6780 gr. Substanz wurden angewandt und lieferten	0,5183 gr. Bromsilber
hieraus ergibt sich	32,68% Brom
die Formel verlangt	32,52% „

Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,2610 gr. Substanz lieferten 0,3734 gr. CO_2 und 0,0845 gr. H_2O ,

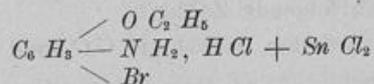
	berechnet	gefunden
$C_8 = 96$	39,03%	39,01%
$H_8 = 8$	3,25%	3,59%
$O_3 = 48$		
$N = 14$		
$Br = 80$	32,52%	32,68%
	246	

Monobrom - m - phenetidin



erhielt ich durch Reduktion des Monobrom-m-phenetols, indem ich letzteres in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure allmählich eintrug. Sobald das Monobromphenetol mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, tritt eine sehr lebhaftere Reaktion ein, die aber bald nachlässt, da dasselbe schmilzt und als Öl auf der Flüssigkeit schwimmt, somit also dem naszierenden Wasserstoffe nur wenige Angriffspunkte bietet. Öfteres Umschwenken des Kolbens erleichtert daher die Reaktion wesentlich. Ist alles Monobrom-m-nitrophenetol gelöst, so lässt man etwas abkühlen, giesst vom überschüssigen Zinn ab und filtriert. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus dem Zinndoppelsalz der Base besteht. Dieses löste ich in viel Wasser und leitete Schwefelwasserstoff ein, bis sämtliches Zinn als Zinnsulfür gefällt war, sammelte dasselbe auf einem Filter und wusch es öfters mit warmem Wasser aus, dampfte darauf die Flüssigkeit bis zur Krystallisation ein. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz der Base ab. Das Zinndoppelsalz ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Es enthält daher die Mutterlauge auch noch ziemliche Mengen von diesem Salze gelöst. Ich dampfte deshalb dieselbe stark ein, um sie von dem grössten Teil der Salzsäure zu befreien, verdünnte sie dann mit viel Wasser und leitete Schwefelwasserstoff ein. Aus dieser zinnfreien Lösung wurde immer noch eine beträchtliche Menge des salzsauren Salzes gewonnen. Um nun aus dem salzsauren Salz die freie Base darzustellen, wurde dasselbe in einem Stöpselglase mit Äther übergossen, eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydrat hinzugefügt und oft umgeschüttelt. Nachdem sich alles gelöst hatte, hob ich die ätherische Lösung ab und behandelte die zurückbleibende Flüssigkeit auf gleiche Weise mehrmals mit neuem Äther. Die ätherische Lösung wurde nun filtriert und dann der Äther verdampft. Das Monobrom-m-phenetidin bleibt als dunkel gefärbtes Öl zurück. Alle Versuche, es fest zu bekommen, schlugen fehl. In Alkohol und Äther ist es sehr leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Über Schwefelsäure verflüchtigt es sich etwas, was ich daran sehen konnte, dass sich kleine Krystalle, bestehend aus dem schwefelsauren Salze, an den Rändern des Glases, die mit Schwefelsäure benetzt waren, absetzten. Doch bei dem Versuche es zu sublimieren, zersetzte es sich unter Abscheidung von Kohle.

Salzsaures Monobrom - m - phenetidinzinnchlorürdoppelsalz



wird als Zwischenprodukt bei der Reduktion von Monobrom-m-nitrophenol erhalten. Die warme Lösung, welche man beim Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure erhält, erstarrt fast vollkommen zu einem aus diesem Salz bestehenden Krystallbrei. Um dasselbe zu reinigen, wurden die Krystalle auf einen Trichter gebracht, dessen Abflussrohr durch eine Glaskugel verschlossen war — Papierfilter ist wegen der grossen Konzentration der Salzsäure nicht anzu-

wenden — und mittelst der Wasserluftpumpe abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmer, konzentrierter Salzsäure wurden sie rein erhalten. Die Mutterlaugen vereinigte ich und verwandte sie zur Darstellung der freien Base.

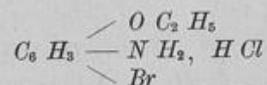
Hierbei möchte ich auf das eigentümliche Verhalten der Bromanisidine der Ortho- und Parareihe aufmerksam machen. Damm spricht sein Verwundern aus, dass bei der Reduktion der Bromnitranisole das Zinndoppelsalz der Base nicht gebildet würde, wie es bei derartigen Reduktionen zu geschehen pflege, sondern das salzsaure Salz direkt heraus krystallisiere. Die Frage, ob sich bei Darstellung der Bromphenetidine dieser beiden Reihen das Zinndoppelsalz der Base bilde, lässt Wassmann offen. Er leitete direkt in die Lösung, die er bei Behandlung der Brom-nitrophenetole mit Zinn und Salzsäure erhalten hatte, Schwefelwasserstoff ein und fällte daraus sämtliches Zinn. Ich möchte die Frage bejahen. Schon in der Einleitung dieser Abhandlung erwähnte ich, dass ich das Zinndoppelsalz des Monobrom-*o*-phenetidin erhalten habe. Da nun die Bromphenetidine der Ortho-, der Para-, und wie ich noch hinzufügen kann, auch die der Metareihe sich in ihrem chemischen Verhalten nur wenig von einander unterscheiden und dieselben analogen Reaktionen geben, so glaube ich mit Recht zu folgern, dass die übrigen Bromphenetidine der Ortho- und Parareihe ebenfalls das Zinndoppelsalz zu liefern imstande sind.

Das salzsaure Monobrom-*m*-phenetidinzinnchlorürdoppelsalz krystallisiert in schönen, weissen Blättern mit Perlmutterglanz, ist in Alkohol und verdünnter Salzsäure leicht löslich, in Äther und konzentrierter Salzsäure aber weniger löslich. Durch Auflösen in reinem Wasser wird es zersetzt, indem sich das Zinn ausscheidet.

Die Analyse ergab:

0,8835 gr. Substanz wurden angewandt und lieferten	0,2987 gr. $Sn O_2$
hieraus berechnet sich	26,59% Zinn
die Formel verlangt	26,73% „

Salzsaures Monobrom-*m*-phenetidin



wird, wie schon angegeben, bei der Darstellung der freien Base erhalten, kann aber auch durch Versetzen einer Lösung derselben mit Salzsäure gewonnen werden. Ich löste die freie Base in einem warmen Gemisch von Äther und Alkohol und fügte Salzsäure hinzu. Nach einiger Zeit schied sich das salzsaure Salz in schönen, weissen Blättern ab. In Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser ist es sehr leicht löslich, in Äther dagegen fast unlöslich. Von reinem Wasser wird es unter Abscheidung der freien Base zersetzt.

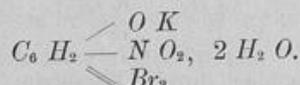
Die Analyse ergab:

0,3365 gr. Substanz wurden angewandt und lieferten	0,1867 gr. Chlorsilber
hieraus berechnet sich	14,14% Cl
die Formel verlangt	14,06% „

brom-m-nitrophenol löste, während das Bibrom-m-nitrophenol verunreinigt mit Tribrom-m-nitrophenol als dunkelgelb gefärbtes Öl auf dem Boden des Gefässes sich absetzte. Giesst man die warme Lösung ab und erneuert sie durch kaltes Wasser, so erstarrt das Öl und kann auf einem Filter gesammelt werden. Um nun das Bibromnitrophenol von dem Tribromnitrophenol zu trennen, führte ich beide durch Kochen mit Kaliumkarbonat in die Kaliumsalze über. Die heisse Lösung dieser beiden Salze schied beim Erkalten den grössten Teil des schwerer löslichen Tribromnitrophenolkaliums aus. Das Filtrat wurde hierauf mit Chlorbarium versetzt, wodurch der letzte Rest des Tribromnitrophenols als Bariumsalz gefällt wurde, während das Bibromnitrophenolbarium in Lösung blieb. Versetzt man die abfiltrirte Lösung mit Salzsäure, so fällt das Bibrom-m-nitrophenol vollständig aus. Zum Umkrystallisieren eignet sich Wasser nicht gut, da das Bibrom-m-nitrophenol in demselben nur wenig löslich ist. Am zweckmässigsten fand ich ganz verdünnten Alkohol, woraus ich es in schönen, schwach gelblich gefärbten Blättern erhielt. Das Bibrom-m-nitrophenol ist in Alkohol und Äther, aus welchem es in Nadeln krystallisiert, leicht löslich, in Wasser dagegen schwer löslich. Es schmilzt bei 91°.

0,4844 gr. Substanz liefern	0,6114 gr. <i>Br Ag</i>
hieraus berechnet sich	53,7% Brom
die Formel verlangt	53,8% „

Bibrom-m-nitrophenolkalium

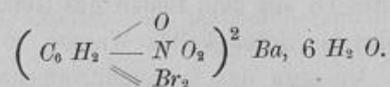


Das Bibrom-m-nitrophenol zersetzt Kaliumkarbonat in der Siedehitze unter Freiwerden von Kohlensäure mit der grössten Leichtigkeit. Zur Darstellung des Kaliumsalzes löste ich Kaliumkarbonat in siedendem Wasser und setzte allmählich beinahe die berechnete Menge Bibrom-m-nitrophenol hinzu, dampfte die Flüssigkeit auf dem Wasserbad vollständig zur Trockene ein und nahm den Rückstand in absolutem Alkohol, worin er sehr leicht löslich war, auf, während das überschüssige Kaliumkarbonat ungelöst blieb. Der Alkohol wurde dann verdampft und das abgeschiedene Salz aus Wasser umkrystallisiert. Wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser gelingt es nicht durch blosses Umkrystallisieren aus diesem es vollständig von den letzten Spuren Kaliumkarbonat zu befreien. Es krystallisiert in orangeroten Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser, die es aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure abgibt und eine dunkelrote Farbe annimmt.

Die Analyse ergab:

0,6468 gr. Substanz verloren bei 100°	0,0636 gr. $H_2 O$
hieraus ergibt sich	9,83% Wasser
die Formel verlangt	9,70% „
0,5832 gr. bei 100° getrockneter Substanz ergaben	0,1490 gr. $K_2 S O_4$
hieraus berechnet sich	11,45% Kalium*
die Formel verlangt	11,64% „

Bibrom-m-nitrophenolbarium

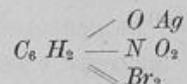


Chlorbarium giebt in einer konzentrierten warmen Lösung von dem Kaliumsalze nach einiger Zeit einen orangeroten Niederschlag, der aus dem Bariumsalz besteht. Dasselbe bildet orangerote Nadeln mit 6 Molekülen Krystallwasser. Ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure ebenfalls sein Krystallwasser, indem es eine dunklere Farbe annimmt. Seine Lösung ist rot.

Die Analyse ergab:

0,3520 gr. lufttrockener Substanz verloren bei 100°	0,0465 gr. Wasser
hieraus ergibt sich	13,21% Wasser
die Formel verlangt	12,90% „
0,3055 gr. bei 100° getrockneter Substanz ergaben	0,0970 gr. Ba S O ₄
hieraus berechnet sich	18,67% Barium
die Formel verlangt	18,79% „

Bibrom-m-nitrophenolsilber

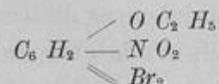


wird als voluminöser, roter Niederschlag durch Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es ist etwas löslich in Wasser, auch frisch gefällt nicht unbedeutend löslich in Alkohol. Bei einer Temperatur von 100° wird es nicht verändert.

Die Analyse ergab:

0,2404 gr. Substanz lieferten	0,1116 gr. Ag Br
hieraus berechnet sich	26,66% Silber
die Formel verlangt	26,73% „

Bibrom-m-nitrophenetol



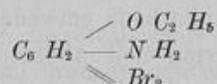
Den Äthyläther des Bibrom-m-nitrophenols stellte ich in ähnlicher Weise wie den des Monobromphenetols dar. Bibrom-m-nitrophenolsilber wurde mit überschüssigem Jodäthyl und Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, bis die rote Farbe des Silbersalzes vollständig verschwunden war. Hierauf filtrierte ich das ausgeschiedene Jodsilber ab und wusch es mit warmem Alkohol aus. Nach dem Abdampfen des Filtrats auf ein geringes Volumen schied sich das Bibrom-m-phenetol in schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die, nachdem sie von der Mutterlauge befreit waren, mehreremals aus warmem Alkohol umkrystallisiert wurden, bis sie einen konstanten Schmelzpunkt zeigten. Derselbe wurde bei 110° gefunden. In Äther und warmem Alkohol ist

das Bibrom-m-phenetol leicht löslich, weniger leicht löslich in kaltem Alkohol, weswegen gerade dieser sehr gut zur Reinigung desselben sich eignet. In Wasser dagegen ist es ganz unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

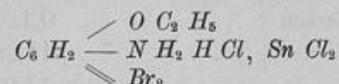
0,4372 gr. Substanz lieferten	0,5046 gr. <i>Ag Br</i>
hieraus berechnet sich	49,11% Brom
die Formel verlangt	49,23% „

Bibrom-m-phenetidin



Die Reduktion des Bibrom-m-nitrophenetols wurde mit Zinn und Salzsäure erreicht. Auch hierzu erhitzte ich das Gemisch von Zinn und Salzsäure und setzte das Bromnitrophenetol nur in kleinen Portionen zu. Öfteres Umschwenken des Kolbens erleichtert die Reaktion wesentlich. Ist alles Bromnitrophenetol gelöst, so lässt man etwas abkühlen, giesst vom nicht gelösten Zinn ab und filtriert die noch warme Lösung durch ein Faltenfilter. Nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Teil der Base als Zinnchlorürdoppelsalz aus. Dieses wurde in Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hat man sich überzeugt, dass sämtliches Zinn gefällt ist, so filtriert man dasselbe ab, wäscht es mit warmem Wasser aus und dunstet das Filtrat auf dem Wasserbad zum Krystallisieren ein. Nach dem Erkalten schied sich das salzsaure Salz der Base aus. Es wurde in einem Stöpselglase mit konzentrierter Kalilauge zersetzt und die erhaltene Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther liess nach dem Verdunsten die freie Base als ein dunkel gefärbtes Öl zurück, das selbst durch Abkühlen unter 0° und Trocknen über Schwefelsäure nicht fest wurde. In Äther und Alkohol ist die Base sehr leicht löslich, in Wasser jedoch nur sehr wenig löslich. Beim längeren Stehen an der Luft tritt Zersetzung ein, ebenso beim Erhitzen.

Salzsaures Bibrom-m-phenetidinzinnchlorürdoppelsalz



Dieses Doppelsalz wurde bei der Reduktion des Bibrom-m-nitrophenetols mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. Wie dort schon angegeben, krystallisiert es nach dem Erkalten aus der vom Zinn abfiltrierten Flüssigkeit heraus. Die Krystalle befreite ich durch Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge, krystallisierte sie mehrmals aus warmer konzentrierter Salzsäure um und trocknete dieselben über Schwefelsäure und Ätzkalk. In Alkohol und warmer Salzsäure ist das Zinndoppelsalz leicht löslich, weniger leicht löslich in Äther und konzentrierter kalter Salzsäure. Es krystallisiert in schönen, weissen, glänzenden Blättchen, die durch Wasser zersetzt werden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,4113 gr. Substanz lieferten	0,1191 gr. SrO_2
hieraus berechnet sich	22,77% Zinn
die Formel verlangt	22,67% „

Salzsaures Bibrom-m-phenetidin

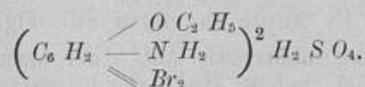


Das salzsaure Bibrom-m-phenetidin kann entweder aus dem Zinnchlorürdoppelsalz durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen bis zur Krystallisation, oder aus der Lösung der freien Base in Alkohol und Äther, der man etwas Salzsäure zusetzt, wodurch in einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, gewonnen werden. Dasselbe krystallisiert in Nadeln. Ist in Alkohol leicht löslich, in Äther dagegen so gut wie unlöslich. In Wasser löst es sich, bald aber tritt eine Trübung ein, die von der Abscheidung der freien Base herrührt.

Die Analyse ergab:

0,2543 gr. Substanz lieferten	0,1080 gr. $AgCl$
hieraus berechnet sich	10,46% Chlor
die Formel verlangt	10,70% „

Schwefelsaures Bibrom-m-phenetidin

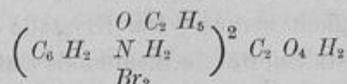


Versetzt man die alkoholische Lösung der freien Base, der man zweckmässig ihr gleiches Volumen Äther zugesetzt hat, mit Schwefelsäure, krystallisiert das schwefelsaure Salz in kleinen, fast farblosen Blättchen heraus. Dieselben sind in Alkohol leicht löslich. Reines Wasser bewirkt dieselbe Zersetzung wie bei den vorhergehenden Salzen.

Die Analyse ergab:

0,3545 gr. Substanz lieferten	0,1204 gr. $BaSO_4$
hieraus berechnet sich	14,28% Schwefelsäure
die Formel verlangt	14,24% „

Oxalsaures Bibrom-m-phenetidin

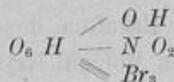


Dieses Salz wurde in ganz analoger Weise dargestellt. Auch seine Eigenschaften stimmen mit den beiden vorhergehenden Salzen vollständig überein. So ist es in Alkohol leicht löslich, während Wasser die Abscheidung der freien Base bewirkt.

Die Analyse ergab:

0,3702 gr. Substanz lieferten	0,0298 gr. <i>Ca O</i>
hieraus berechnet sich	12,94% Oxalsäure
die Formel verlangt	13,23% „

Tribrom-*m*-nitrophenol



Die Darstellung des Dibrom-*m*-nitrophenols ist eine ungemein zeitraubende. Zur Umwandlung von 10 gr. *m*-Nitrophenol brauchte ich eine Stunde. Aus diesem Grunde brachte ich 10 gr. Nitrophenol mit ebensoviel Wasser in eine Einschmelzröhre und setzte die zur Bildung von Dibromnitrophenol nötige Menge Brom (11,5 gr.) hinzu. Es trat sofort eine Reaktion ein; um dieselbe aber zu beendigen, schmolz ich die Röhre zu und erhitzte sie kurze Zeit auf 100°. Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse von dem Wasser, das mit Bromwasserstoffsäure gesättigt war, befreit und mit warmem Wasser behandelt, in dem sich ein Teil löste, während der andere, der grössere Teil, sich als gelbes Öl auf dem Boden des Gefässes angesammelt hatte. Hierauf goss ich das Wasser ab und behandelte nun das zurückbleibende Öl öfters mit kaltem Wasser, wobei es erstarrte und auf einem Filter gesammelt wurde. Eine nähere Untersuchung dieses erhaltenen Bromnitrophenols ergab, dass ich kein Bibromnitrophenol, sondern Tribromnitrophenol erhalten hatte, während ein Teil des Nitrophenols wegen der nicht genügend zugesetzten Menge Brom in Monobromnitrophenol übergegangen war, das ich von diesem durch Behandeln mit warmem Wasser schon getrennt hatte.

Grössere Mengen des Tribrom-*m*-nitrophenols stellte ich später auf diese Weise dar, nur mit dem Unterschiede, dass ich drei Moleküle Brom auf ein Molekül Nitrophenol einwirken liess. Die Ausbeute an erhaltenem Tribrom-*m*-nitrophenol war so fast quantitativ.

Das Tribrom-*m*-nitrophenol krystallisiert aus Äther in nur wenig gelb gefärbten Nadeln. Ist nur sehr schwierig in kaltem und warmem Wasser löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85°. Unter Wasser wird es schon weit unter 100° flüssig.

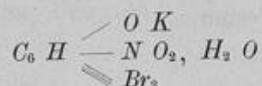
Die Analyse ergab:

0,5525 gr. Substanz lieferten	0,8268 gr. <i>Br Ag</i>
hieraus berechnet sich	63,68% Brom
die Formel verlangt	63,83% „

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0,3562 gr. Substanz ergaben bei 15°C. und 750 mm Barometerstand 12 cc <i>N</i>	
hieraus berechnet sich	3,89% <i>N</i>
die Formel verlangt	3,72% <i>N</i>

Tribrom-m-nitrophenolkalium

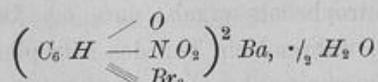


Trägt man das Tribrom-m-nitrophenol in eine heisse Lösung von Kaliumkarbonat ein, löst es sich unter Kohlensäureentwicklung leicht mit roter Farbe auf. Diese Lösung dampfte ich auf dem Wasserbad ein, woraus beim Erkalten das Kaliumsalz sich in kleinen, hellroten, warzenförmigen Krystallen abschied, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure verliert das Kaliumsalz sein Krystallwasser, indem es eine hellere Farbe annimmt.

Die Analyse ergab:

0,5137 gr. lufttrockener Substanz verloren bei 100°	0,0227 gr. $H_2 O$
hieraus berechnet sich	4,44% Wasser
die Formel verlangt	4,22% „
0,4910 gr. Substanz bei 100° getrocknet ergaben .	0,1060 gr. $K_2 S O_4$
hieraus berechnet sich	9,65% Kalium
die Formel verlangt	9,68% „

Tribrom-m-nitrophenolbarium

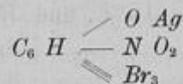


Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der aus dem Bariumsalz besteht. Dasselbe krystallisiert ebenfalls in kleinen, warzenförmigen Krystallen, die $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthalten und in Alkohol leichter als in Wasser löslich sind.

Die Analyse ergab:

0,4184 gr. lufttrockener Substanz lieferten . . .	0,0043 gr. $H_2 O$
hieraus berechnet sich	1,03% Wasser
die Formel verlangt	1,004% „
0,4846 gr. Substanz bei 100° getrocknet lieferten	0,1256 gr. $Ba S O_4$
hieraus berechnet sich	15,24% Barium
die Formel verlangt	15,45% „

Tribrom-m-nitrophenolsilber

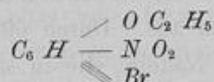


Aus dem Kaliumsalze wird das Silbersalz durch Versetzen seiner Lösung mit Silbernitrat als hellgelber Niederschlag erhalten, der in Wasser nur ganz wenig löslich ist.

Die Analyse ergab:

0,3725 gr. Substanz ergaben	0,1449 gr. <i>Br Ag</i>
hieraus berechnet sich	22,30% Silber
die Formel verlangt.	22,32% „

Tribrom-m-nitrophenetol

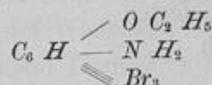


Der Äthyläther des Tribrom-m-nitrophenols wurde wie die beiden vorhergehenden Bromnitrophenetole durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt. Das Silbersalz übergoss ich mit Alkohol und setzte Jodäthyl im Überschuss zu. Nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler hatte die Reaktion sich vollzogen, was am Verschwinden der hellgelben Farbe zu erkennen war. Das ausgeschiedene Jodsilber filtrierte ich ab, wusch es mit warmem Alkohol aus und verdampfte den grössten Teil desselben. Nach einiger Zeit hatte sich alles Tribrom-m-nitrophenol in gelblich weissen Nadeln ausgeschieden, das aber namentlich aus Äther umkrystallisiert in schönen, grossen, wohl ausgebildeten Prismen erhalten werden kann. In Alkohol ist dasselbe weniger leicht löslich, in Äther aber sehr leicht löslich. Von Wasser wird es nicht gelöst. Sein Schmelzpunkt wurde bei 79° gefunden.

Die Analyse ergab:

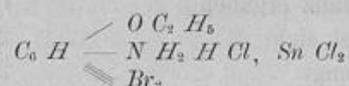
0,7785 gr. Substanz lieferten	1,0835 gr. <i>Ag Br</i>
hieraus berechnet sich	59,22% Brom
die Formel verlangt.	59,40% „

Tribrom-m-phenetidin



Da die Methode zur Darstellung der bereits beschriebenen Bromphenetidine befriedigende Resultate geliefert hatte, benutzte ich dieselbe auch zur Gewinnung des Tribromphenetidins, indem ich das Tribrom-m-phenetol allmählich in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure eintrug. Nachdem das Tribrom-m-nitrophenetol sich vollkommen gelöst hatte, wurde die etwas abgekühlte aber noch warme Lösung filtriert. Beim Erkalten erstarrte sie fast vollkommen zu einem Krystallbrei, der, wie sich vermuten liess, aus dem Zinndoppelsalz der Base bestand. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem das Schwefelzinn abfiltriert und das Filtrat eingedampft worden war, krystallisierte das salzsaure Salz der Base heraus. Dieses behandelte ich mit konzentrierter Kalilauge, wodurch die Base in Freiheit gesetzt wurde. Durch Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben blieb sie als ein dunkel gefärbtes Öl zurück, das weder beim Abkühlen noch beim längeren Stehen über Schwefelsäure fest wurde. Das Tribrom-m-phenetidin ist in Wasser nur wenig löslich, in Alkohol und Äther dagegen sehr leicht löslich. Bei dem Versuch es zu sublimieren, zersetzte es sich, was auch schon beim längeren Aufbewahren eintrat.

Salzsaures Tribrom-m-phenetidinzinnchlorürdoppelsalz

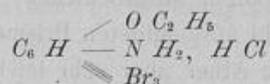


scheidet sich aus der Lösung, die man bei der Reduktion des Tribrom-m-nitrophenetols mittelst Zinn und Salzsäure erhält, beim Erkalten aus. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Salzsäure wird es rein erhalten und bildet weisse Nadeln, die in salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Lösen in reinem Wasser wird das Zinn gefällt.

Eine Zinnbestimmung ergab:

0,4795 gr. Substanz lieferten	0,1205 gr. <i>Sn O</i> ₂
hieraus berechnet sich	19,75% Zinn
die Formel verlangt	19,68% „

Salzsaures Tribrom-m-phenetidin

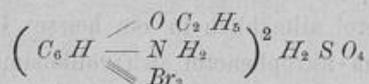


Das salzsaure Salz des Tribrom-m-phenetidin stellt kleine, weisse Nadeln dar, die entweder aus dem Zinndoppelsalz und Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, oder durch Versetzen der alkoholischen Lösung der freien Base mit Salzsäure erhalten werden können. In Alkohol ist dieses Salz ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab:

0,6754 gr. Substanz lieferten	0,2354 gr. <i>Ag Cl</i>
hieraus berechnet sich	8,86% Salzsäure
die Formel verlangt	8,89% „

Schwefelsaures Tribrom-m-phenetidin



Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so fällt nach einiger Zeit das schwefelsaure Salz in weissen Nadeln heraus. In Äther ist es so gut wie unlöslich.

Die Analyse ergab:

0,4654 gr. Substanz lieferten	0,1243 gr. <i>Ba S O</i> ₄
hieraus berechnet sich	11,24% Schwefelsäure
die Formel verlangt	11,58% „

Zum Schluss dieser Abhandlung lasse ich noch eine Zusammenstellung der dargestellten Bromnitrophenole und Bromamidosubstitutionsprodukte des Anisols und Phenetols folgen.

- Monobrom-*o*-nitrophenol Brunk¹⁾, Schmelzp. 88°
 Monobrom-*m*-nitrophenol Lindner²⁾, Schmelzp. 147°
 Monobrom-*p*-nitrophenol Brunk³⁾, Schmelzp. 102°
 Dibrom-*o*-nitrophenol Körner⁴⁾, Schmelzp. 117,5°
 " " " Brunk⁵⁾, Schmelzp. 117,5°
 Dibrom-*m*-nitrophenol Lindner⁶⁾, Schmelzp. 91°
 Dibrom-*p*-nitrophenol Brunk⁷⁾, Schmelzp. 141°
 Tribrom-*m*-nitrophenol Lindner⁸⁾, Schmelzp. 85°
 Monobrom-*o*-nitranisol Damm⁹⁾, Schmelzp. 88°
 Monobrom-*p*-nitranisol Damm¹⁰⁾, Schmelzp. 106°
 Dibrom-*o*-nitranisol Körner¹¹⁾, Schmelzp. 76,7°
 Dibrom-*p*-nitranisol Körner¹¹⁾, Schmelzp. 126—127°
 Monobrom-*o*-anisidin Damm¹²⁾, Schmelzp. 97—93°
 Monobrom-*p*-anisidin Damm¹³⁾, flüssig
 Dibrom-*o*-anisidin Damm¹⁴⁾, flüssig
 Dibrom-*p*-anisidin Damm¹⁵⁾, bei 0° fest
 Monobrom-*o*-nitrophenetol Wassmann¹⁶⁾, Schmelzp. 43°
 Monobrom-*m*-nitrophenetol Lindner¹⁷⁾, Schmelzp. 57°
 Monobrom-*p*-nitrophenetol Wassmann¹⁸⁾, Schmelzp. 98°
 Dibrom-*o*-nitrophenetol Wassmann¹⁹⁾, Schmelzp. 46°
 Dibrom-*m*-nitrophenetol Lindner²⁰⁾, Schmelzp. 110°
 Dibrom-*p*-nitrophenetol Wassmann²¹⁾, Schmelzp. 108°
 Tribrom-*m*-nitrophenetol Lindner²²⁾, Schmelzp. 79°
 Monobrom-*o*-phenetidin Wassmann²³⁾, Schmelzp. 57°
 Monobrom-*m*-phenetidin Lindner²⁴⁾, flüssig
 Monobrom-*p*-phenetidin Wassmann²⁵⁾ flüssig
 Dibrom-*o*-phenetidin Wassmann²⁶⁾, Schmelzp. 92°
 Dibrom-*m*-phenetidin Lindner²⁷⁾, flüssig
 Dibrom-*p*-phenetidin Wassmann²⁸⁾, Schmelzp. 67°
 Tribrom-*m*-phenetidin Lindner²⁹⁾, flüssig.

1) Inaugurald. Tüb. 67, pg. 11. 2) vide pg. 8. 3) a. a. O. 67, pg. 15. 4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, pg. 207 u. 208. 5) a. a. O. 67, pg. 14. 6) vide pg. 14. 7) a. a. O. 67, pg. 19. 8) vide pg. 19. 9) a. a. O. 79, pg. 13. 10) ibid. pg. 23. 11) Gazz. Chem. ital. 4, pg. 390; 392; Chem. Soc. Journ. 14, pg. 228. 12) a. a. O. 79, pg. 15. 13) ibid. pg. 24. 14) ibid. pg. 20. 15) ibid. pg. 26. 16) a. a. O. 81, pg. 16. 17) vide pg. 11. 18) a. a. O. 81, pg. 18. 19) ibid. pg. 15. 20) vide pg. 16. 21) a. a. O. 81, pg. 21. 22) vide pg. 21. 23) a. a. O. 81, pg. 12. 24) vide pg. 12. 25) a. a. O. 81, pg. 19. 26) ibid. pg. 16. 27) vide pg. 17. 28) a. a. O. pg. 22. 29) vide pg. 21.

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Main body of handwritten text, appearing to be a list or index of entries.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding remarks.