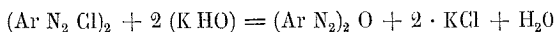


Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Tribromdiazobenzol¹⁾.

Von

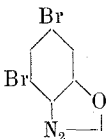
Eugen Bamberger und Emil Kraus.

Diazoniumsalze werden im allgemeinen durch Alkalien im Sinne der Gleichung:

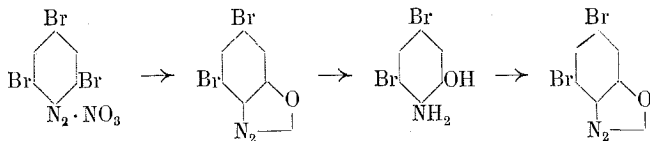


in äusserst explosive „Diazooanhydride“ verwandelt²⁾. Eine Ausnahme machen die orthomethylirten Vertreter jener Körperklasse, welche durch Ätzlauge in eigentümlicher, kürzlich in Liebigs Annalen³⁾ ausführlich dargelegter Weise verändert werden.

Wir teilen im Folgenden eine weitere Ausnahme mit. Versetzt man eine Lösung des diazotierten 2, 4, 6 Tribromanilins mit Natriumhydroxyd, so scheidet sich ein unexplodiver, gelber Niederschlag aus, welcher zur Hauptsache aus einem Dibromdiazophenol von der Formel



besteht. Es gelang indess auf keine Weise, dieses Anhydrid aus dem Niederschlag auf direkte Weise — etwa unter Anwendung von Krystallisationsmitteln — in reinem Zustand zu isolieren. Erst ein etwas weitläufiger Umweg führte zum Ziel: wir reduzierten das Rohprodukt zu dem entsprechenden, bisher unbekanntem Dibromamidphenol und unterwarfen dieses der Diazotierung.



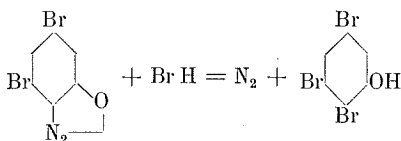
¹⁾ Die Untersuchung wurde im Winter Sem. 1895-96 ausgeführt.

²⁾ Berl. Ber. **29**, 446.

³⁾ **305**, 289--370.

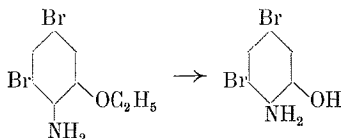
So dargestellt, krystallisierte das Diazophenol leicht und in tadelloser Reinheit.

Der Einwirkung konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kupferpulver überlassen, verwandelt es sich in ein dreifach gebromtes Phenol



welches mit dem längst bekannten, durch Bromierung des Phenols zu erhaltenden isomer ist.

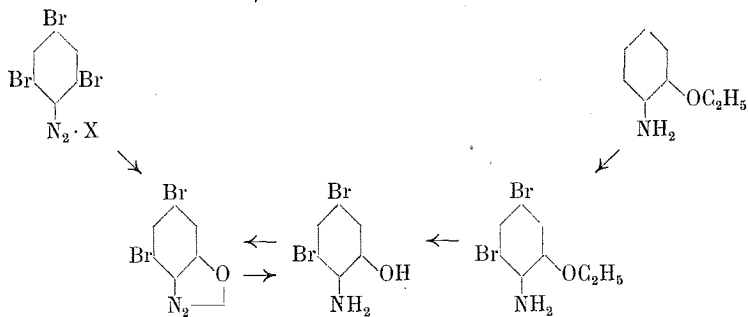
Das zur Reindarstellung des zweifach gebromten Diazophenols benützte Dibromamidophenol haben wir noch auf einem andern Weg, nämlich durch Verseifung des von Möhlau und Öhmichen beschriebenen Dibromorthophenetidins¹⁾ dargestellt:



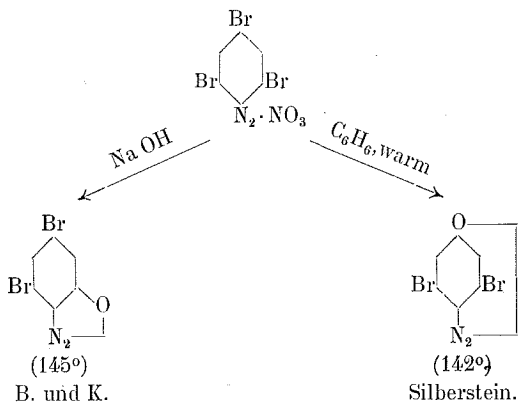
Die Identität beider Amidophenole beweist, dass die von den genannten Forschern ihrem Dibromphenetidins vermutungsweise zugewiesene Konstitution in der That zutreffend ist. Der Konstitutionsbeweis ist durch kombinatorische Verwertung der Möhlau-Öhmichen'schen und unserer Versuche leicht zu führen:

Das von Möhlau-Öhmichen als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dibromphenetidins benützte Orthophenetidin bürgt für die Orthostellung der Amido und der Hydroxylgruppe nicht nur des Dibromphenetidins, sondern auch des von uns daraus gewonnenen Dibromamidophenols; die oben erörterten genetischen Beziehungen des letzteren zum diazotierten 2, 4, 6 Tribromanilin, welches den Ausgangspunkt unserer Versuchsreihe bildete, sind andererseits beweisend für die relative Stellung der Bromatome. Damit ist die Formel des Dibromamidophenols und zugleich diejenige seines Diazotierungsproduktes, des Dibromdiazophenols eindeutig bestimmt:

¹⁾ J. pr. Ch. 24, 479.



Erwärmt man die Lösung des 2, 4, 6 Tribromdiazobenzolnitrats in einem sog. indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol, so verwandelt sich dasselbe, wie Silberstein¹⁾ nachwies, ebenfalls in ein Dibromdiazophenol (F. P. 142°), welches indes mit dem unsrigen nicht identisch, sondern isomer ist; es hängt also ganz von den Versuchsbedingungen ab, welches der drei Bromatome des Tribromdiazobenzols sich an der Erzeugung der Diazooxydgruppe (N_2O) beteiligt:

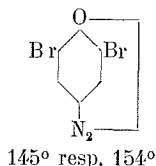
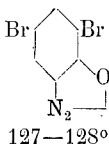


Isomer mit diesen beiden sind zwei von Böhmer²⁾ aus Ortho- bzw. Paradiazophenol durch Bromierung erhaltene Dibromdiazophenole, welchen nach Mertens³⁾ die Symbole

¹⁾ J. pr. Ch. 27 108.

²⁾ J. pr. Ch. 24 460 und 453. Bez. des F. P. der Paraverbindung vgl. Kraus, Diese Zeitschr. 1897, 147.

³⁾ Inaug. Dissertation Marburg, 1895.



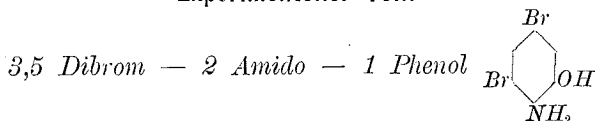
zuzuweisen sind.

Was die Struktur der Atomgruppe (N_2O) in unserem neuen Dibromdiazophenol und in den analogen, namentlich von Peter Griess und R. Schmitt dargestellten Substanzen betrifft, so lässt sich ein abschliessendes Urteil darüber nicht fällen. Wir halten es auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften für wahrscheinlich, dass diese Körper — ähnlich wie Diazosulfanilsäure C_6H_4 $\begin{matrix} N \equiv N \\ \diagdown \quad \diagup \\ SO_2 \cdot O \end{matrix}$ — betainartige Diazoniumsalze sind, dass also der Atomkomplex (N_2O) in

die Zeichen $\begin{matrix} | & | \\ N & - & O \\ | & \\ N & \end{matrix}$ aufzulösen ist; dafür spricht nach unserm Dafürhalten auch der Umstand, dass sich Paradiazophenole nicht minder leicht herstellen lassen wie die isomeren Orthokörper¹⁾.

Ob die beiden Naphtalendiazoxyde den übrigen Diazophenolen structurell entsprechen, erscheint uns in Anbetracht ihres in mancher Beziehung abweichenden Verhaltens zweifelhaft²⁾.

Experimenteller Teil.



Eine Lösung von 1 gr reinem (krystallisiertem) 2, 4, 6 Tribromdiazobenzolnitrat im 40 cm³ Wasser wurde unter Eiskühlung mit doppelt normaler Natronlauge versetzt. Der sofort ausfallende eigelbe, sehr lichtempfindliche Niederschlag, welcher 60,5% Brom enthält, d. h. 3% mehr als der Formel $C_6H_2Br_2$ $\begin{matrix} N_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix}$ entspricht, war auf keine Weise in wohlkrystallisierte Form zu bringen;

¹⁾ In Bezug auf diese Strukturfrage vgl. auch Hantzsch und Davidson, Berl. Ber. **29**, 1522.

²⁾ s. D. Zeitschrift. **1897** 136 und **1898**, 327.

ebenso wenig liess sich ein einigermaßen scharfer Schmelzpunkt erzielen. Dass er im Wesentlichen ein Diazophenol darstellt, zeigt sein Verhalten gegenüber α -Naphthylamin, den beiden Naphtolen etc., sowie der Verlauf der Reduktion:

Das noch filterfeuchte, aus 10 gr Tribromanilin dargestellte Rohprodukt wurde mit 20 cm³ Eisessig verrieben und in eine auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von 35 gr krystallisiertem Zinnchlorür, 50 cm³ konc. Salzsäure und 40 cm³ Eisessig eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde über freier Flamme im Sieden erhalten, von einem darin suspendierten Harzklumpen abgegossen, auf dem Wasserbad nahezu zur Trockne gebracht, mit 100 cm³ Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vollständig entzimmt. Das Dibromamidophenol befindet sich — teils als Chlorhydrat, teils als solches — sowohl beim Schwefelzinn als im Filtrat desselben. Letzteres wird mit Natriumacetat versetzt und erschöpfend ausgeäthert; der Ätherrückstand ist einmal aus kochendem Wasser umzukrystallisieren. Dem Zinnsulfid wird das beigemengte Dibromamidophenol durch siedendes Wasser entzogen, welches dasselbe beim Erkalten in der Regel sofort in reinem Zustand abscheidet; weitere Mengen lassen sich aus dem Filtrat durch Natriumacetat ausfällen; geringe, noch in Lösung verbleibende Anteile sind leicht mittels Äther gewinnbar.

Dibromamidophenol, in Ligroin und im Wasser bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer löslich, krystallisiert aus ersterem in zollangen, atlasglänzenden, breiten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°; die aus wässriger Lösung ausgeschiedenen Krystalle pflegen feiner und verfilzt zu sein.

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

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

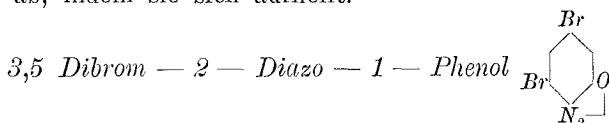
0,1086 gr — 0,1532 gr Ag Br

0,1328 gr — 6,8 cm³ N. 26°. 725 mm.

Ber. für $C_6H_2 \cdot Br_2 \cdot NH_2 \cdot OH$ Proz.: Br = 59,93 N = 5,24
 Gef.: Br = 60,02 N = 5,42

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

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



0,3 gr Dibromamidophenol wurden unter Zusatz von 1 cm³ konc. Salzsäure in 40 cm³ Wasser gelöst und mit 0,07 gr Natriumnitrit diazotiert. Die sich sofort gelb färbende Flüssigkeit scheidet nach ganz kurzer Zeit einen nadligen goldgelben Krystallniederschlag ab, welcher den in der Überschrift bezeichneten Körper im Zustande völliger Reinheit darstellt.

0,0998 gr — 0,1346 gr Ag Br

0,1240 gr — 11,7 cm³ N. 17°. 720 mm.

Ber. für $C_6H_2Br_2 \begin{array}{c} N_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$. Proz.: Br = 57,20 N = 10,07
 Gef.: Br = 57,40 N = 10,34

Das gegen Licht sehr empfindliche, nicht explosive Diazoxyd krystallisiert aus Äther in prächtig glasglänzenden, orange gelben Prismen, aus langsam erkaltendem Ligroin in kompakten, bräunlich gelben Nadeln und schmilzt unter Aufschäumen bei 130°¹⁾. Es lässt sich auch aus heissem Wasser umkrystallisieren, doch verwende man in diesem Falle nur kleine Quantitäten, da bei länger andauerndem Kochen Zersetzung zu befürchten ist.

Alkalische Lösungen der beiden Naphtole, des Resoreins etc., ebenso essigsäures α -Naphtylamin zeigen intensive Kupplungserscheinungen.

3,5 Dibrom — 2 Amido — 1 Phenol aus Dibromorthophenetidin.

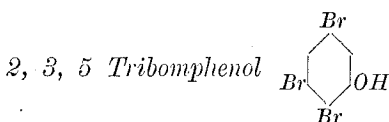
Das oben beschriebene Dibromamidophenol lässt sich auf bequeme Weise durch Verseifung des von Möhlau und Öhmichen beschriebenen Dibrom-Orthophenetidins mittels Aluminiumchlorids bereiten. Möhlau und Öhmichen reinigten ihr Rohprodukt durch Dampfdestillation; wir fanden es vorteilhafter, es aus niedrig siedendem Petroläther unter Zusatz von Tierkohle unzukrystallisieren.

10 gr dieses Phenetidins wurden mit dem gleichen Gewicht frisch bereiteten Chloraluminiums innig gemischt und auf dem Wasserbad langsam erwärmt. In dem Moment, in welchem die Mischung schmilzt (bei etwa 56°), tritt auch die Verseifung ein, kenntlich an der lebhaften Dampfentwicklung. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch eine Viertelstunde auf 60—70° erwärmt. Der erkalteten Schmelze entzog man das Dibromamidophenol durch drei- bis viermalige Extraktion mit siedendem Wasser; der ölige Rückstand enthielt nur noch geringe Mengen desselben, welche sich durch Ausziehen mit kochender Sodalösung und Ausäthern des mit Essigsäure übersättigten Filtrats gewinnen liessen. Ausbeute 3,5 gr.

Das Verseifungsprodukt erwies sich in jeder Beziehung mit dem aus diazotiertem Tribromanilin hergestellten Präparat identisch.

¹⁾ Diese Zahl stellt einen Durchschnittswert dar; je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit findet man den F. P. einige Grade niedriger oder höher.

s) vgl. Hartmann und Gattermann, Berl. Ber. 25, 3531.



3 gr. Dibromdiazophenol wurden mit 15 cm³ konstant siedender Bromwasserstoffsäure übergossen und mit 3 gr Ullmann'schem Kupfer versetzt. Die schon in der Kälte beginnende Stickstoffentwicklung wurde beim Erwärmen sehr lebhaft. Man erhitzte, bis dieselbe beendet war, und entzog alsdann dem Reaktionsprodukt das Tribromphenol durch einen Dampfstrom, welcher es in glänzend krystallinischen, weissen Flocken mit sich nahm. Durch Filtration des Kondensats liessen sich 1, 2 gr, durch Ausäthern der abfiltrierten Flüssigkeit weitere 0,02 gr gewinnen.

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

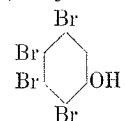
0,2280 gr geben 0,3912 gr Ag Br

C₆ H₃ Br₃ O. Br. Ber = 72,50 Gef. 72,80.

Es löst sich sehr leicht in Ätzalkalien, Alkohol, Äther, Aceton, kochendem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin, sehr schwer in kochendem und noch viel schwerer in kaltem Wasser. Es schmilzt bei 91,5—92,5°, ist leicht mit Dampf flüchtig, riecht kresolartig und erzeugt, mit Wasser erhitzt, Hustenreiz und Kratzen im Schlund. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid brännlich-violett, doch ist es zur Erzielung des richtigen Farbentons notwendig, die Mengenverhältnisse der Ingredienzien richtig zu bemessen.

In der wässrigen Lösung des Tribromphenols erzeugt Bromwasser trotz der starken Verdünnung einen voluminösen, krystal-

linischen Niederschlag, welcher aus dem Tetrabromphenol



bestehen dürfte.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.