

304. Gustav Heller: Über Derivate des 3,5-Dinitro-phenols (II.).

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1923.)

Der früher¹⁾ beschrittene Weg zur Darstellung von 4,5- und 2,5-Dibrom-resorcin ist fortgesetzt worden, führte aber bisher infolge geringer Ausbeute der Zwischenprodukte und anomaler Reaktionen nicht vollständig zum Ziele. Aus der Beschreibung ergibt sich der Zusammenhang der einzelnen Verbindungen. Weitere Versuche sollten zur Darstellung von Phthaleinen unternommen werden, um die isomeren Eosine zu erhalten, können aber unter den jetzigen Verhältnissen nicht begonnen werden.

Beschreibung der Versuche.

(Nach Arbeiten von Hans Georg i.)

5-Nitro-2,3-dibrom-phenol.

5-Nitro-3-amino-2-brom-phenol²⁾ wird in mäßig konz. Schwefelsäure gelöst und diazotiert, wobei sich eine schwer lösliche Diazoverbindung abscheidet. Man versetzt mit konz. Bromkalium-Lösung und trägt allmählich Kupferpulver ein, worauf eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung eintritt. Die abgeschiedene Substanz wird in wenig verd. Natronlauge gelöst und durch das mit 20-proz. Natronlauge ausfallende, goldgelbe Blättchen bildende Salz gereinigt. Essigsäure scheidet die freie Substanz als rötlich braunen Krystallbrei ab. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Petroläther. Aus Benzol erhält man Nadeln vom Schmp. 106°.

0.1835 g Sbst.: 0.1621 g CO₂, 0.0179 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 4.3 ccm N (19°, 764 mm).C₆H₃O₃NBr₂. Ber. C 24.24, H 1.01, N 4.71. Gef. C 24.08, H 1.06, N 4.91.

5-Amino-2,3-dibrom-phenol.

Die Reduktion erfolgt am besten mit Eisenvitriol und Ammoniak. Nach 1/2-stdg. Erhitzen wird heiß filtriert und die ammoniakalische Lösung im Vakuum eingedampft, wobei die Substanz sich krystallisiert abscheidet. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Benzol. Aus Ligroin erhält man blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 133°.

0.1534 g Sbst.: 0.1522 g CO₂, 0.0241 g H₂O. — 0.104 g Sbst.: 4.8 ccm N (24°, 754 mm). — 0.1823 g Sbst.: 0.2559 g Ag Br.C₆H₅ONBr₂. Ber. C 26.96, H 1.87, N 5.24, Br 59.92. Gef. C 27.07, H 1.76, N 5.26, Br 59.75.

Ein Versuch, die Substanz durch Diazotieren der Aminogruppe in schwefelsaurer Lösung und Verköchen in Dibrom-resorcin überzuführen, ergab ein harziges Produkt. Für weitere Proben reichte die Substanz nicht mehr aus.

2,4,6-Tribrom-3,5-diamino-phenol.

Die entsprechende Nitro-amino-Verbindung¹⁾ wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit ammoniakalischem Ferrohydroxyd reduziert. Die filtrierte Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern die Substanz aus. Sie ist in Salzsäure nur langsam löslich und krystallisiert aus Ligroin in hellgelben Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1072 g Sbst.: 7.0 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1797 g Sbst.: 0.2793 g Ag Br.

C₆H₅ON₂Br₃. Ber. N 7.75, Br 66.42. Gef. N 7.59, Br 66.13.¹⁾ B. 42, 2191 [1909].²⁾ B. 42, 2194 [1909].

2,5-Dinitro-3-acetamino-phenol.

1 g fein gepulvertes 5-Nitro-3-acetamino-phenol wurde in 4 g Eisessig eingetragen und mit 0.5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) versetzt; man erwärmt schließlich auf 35—40°; dabei findet Umsetzung ohne Lösung statt. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 223° (unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung).

0.1536 g Sbst.: 0.2237 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 753 mm).
C₈H₇O₆N₂. Ber. C 39.83, H 2.9, N 17.4. Gef. C 39.73, H 2.94, N 17.26.

Die Acetylgruppe ließ sich nicht glatt abspalten.

5-Acetamino-3-nitro-anisol.

Die Verbindung lässt sich analog dem Acetamino-nitro-phenol³⁾ in guter Ausbeute aus 3,5-Dinitro-anisol erhalten; sie ist leicht löslich in heißem Alkohol und Essigester, schwer in Äther, Chloroform, Ligroin und krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 201°.

0.1091 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 753 mm).

C₉H₁₀O₄N₂. Ber. N 13.33. Gef. N 13.23.

Durch Erhitzen mit Salzsäure geht die Substanz in das von Vermeulen⁴⁾ erhaltene 3-Nitro-5-amino-anisol über.

5-Nitro-3-amino-2-brom-anisol.

1 g Nitro-amino-anisol wurde in 5 g Eisessig gelöst und mit 1 g Brom in 4 g Eisessig langsam versetzt. Das abgeschiedene bromwasserstoffsaure Salz (Filtrat A) wird mit Natriumacetat zerlegt und nochmals in Eisessig durch die bromwasserstoffsaure Verbindung gereinigt. (Farblose Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 204°.) Die freie Substanz ist in Aceton, Eisessig, Alkohol, Benzol gut löslich und krystallisiert aus Wasser in hellgelben Nadeln vom Schmp. 156—157°. Ausbeute 50—60% der Theorie.

0.0934 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 762 mm). — 0.1943 g Sbst.: 0.1470 g Ag Br.

C₇H₇O₃N₂Br. Ber. N 11.34, Br 32.39. Gef. N 11.38, Br 32.21.

Man darf annehmen, daß das Brom in die gleiche Stelle eintritt, wie beim 5-Nitro-3-amino-phenol, wobei sich auch das analoge Nebenprodukt bildet.

2.4.6-Tribrom-5-nitro-2-amino-anisol.

Beim Verdunsten des Filtrates A scheidet sich das nebenher entstandene Tribromderivat allmählich ab. Man extrahiert mit heißem Chloroform, aus dem die Substanz sich nach dem Konzentrieren absetzt. Aus Eisessig erhält man lange, hellbraune Nadeln vom Schmp. 113°.

0.1629 g Sbst.: 0.2275 g Ag Br.

C₇H₅O₃N₂Br₃. Ber. Br 59.26. Gef. Br 59.43.

5-Nitro-2,3-dibrom-anisol.

1 g 5-Nitro-3-amino-2-brom-anisol wurde mit einer Mischung von 10 g konz. Schwefelsäure und 3 g Wasser bis zur Lösung geschüttelt; auf Zusatz von 5 ccm Wasser scheidet sich das schwefelsaure Salz ab, welches diazotiert wird. Die erhaltene Lösung kuppelt nicht direkt mit alkalischer β-Naphthol-Lösung. Man fügt dann eine konz. Lösung von 50 g Bromkalium hinzu und allmählich Kupferpulver. Nach beendigter Stickstoff-Entwicklung wird in Eis gestellt. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und krystallisiert aus Alkohol in hellbraunen Nadeln, die bei 121° schmelzen. 0.4 g Ausbeute.

³⁾ B. 42, 2192 [1909].

⁴⁾ C. 1906, I 834.

0.1149 g Sbst.: 4.5 ccm N (22°, 747 mm). — 0.1565 g Sbst.: 0.1889 g Ag Br.
 $C_7H_5O_3NBr_2$. Ber. N 4.5, Br 51.45. Gef. N 4.45, Br 51.37.

5 - Amino - 2,3 - dibrom - anisol.

Man löst 1 g Nitro-dibrom-anisol in 5 Tln. Eisessig, setzt 1 g konz. Bromwasserstoffsäure zu und reduziert vorsichtig mit Zinkstaub, wobei die Substanz in der Wärme sich löst und die Farbe in hellgelb übergeht. Es wird filtriert und der beim Erkalten sich ausscheidende Niederschlag (0.5 g) aus Essigsäure umkristallisiert; schwach gelbe Nadeln, die in Wasser und Ligroin kaum löslich sind, sonst im allgemeinen leicht; Schmp. 244—245°.

0.2035 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1726 g Sbst.: 0.2299 g Ag Br.
 $C_7H_7ONBr_2$. Ber. N 4.98, Br 56.9. Gef. N 4.82, Br 56.7.

5,6 - Dibrom - resorcin - 1 - methyläther.

Man löst 1 g Dibrom-amino-anisol in 15 g 70-proz. Schwefelsäure und diazotiert mit konz. Nitrit-Lösung. Die klare Flüssigkeit wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt; die teilweise krystallinische Ausscheidung wird aus Aceton krystallisiert, wobei man braune Krystalle vom Schmp. 108° erhält.

0.1988 g Sbst.: 0.2649 g Ag Br.
 $C_7H_6O_2Br_2$. Ber. Br 56.74. Gef. Br 56.71.

Durch Kochen mit Bromwasserstoff wird der Äther nicht verseift, ebenso wenig wie die vorhin beschriebenen Anisol-Derivate. Mit Jodwasserstoffsäure trat Verharzung ein.

5 - Nitro - anisol - 2,3 - chinon - 3 - diazid.

Das wie vorhin erhaltene Diazotierungsgemisch aus Nitro-amino-brom-anisol wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. In Eis scheiden sich Nadeln ab, welche sich erst beim Erwärmen in Alkali mit blutroter Farbe lösen. Von Eisessig, Chloroform und Essigester wird die Substanz leicht aufgenommen, schwerer von Aceton und Benzol. Man reinigt durch Übergießen mit heißem Alkohol, Digerieren, ohne zu kochen, und Stehenlassen der filtrierten Lösung im Dunkeln, wobei ockerfarbige Nadeln erhalten werden, welche bei 172—173° verpuffen. Die Verbindung kuppelt an und für sich nicht, lagert sich aber mit konz. Salzsäure unter Lösung in eine Diazoniumverbindung um, welche beim Eingleßen in alkalische β-Naphthol-Lösung einen violettblauen Farbstoff bildet. Brom enthält die Substanz nicht.

0.1937 g Sbst.: 0.3043 g CO₂. — 0.1027 g Sbst.: 18.7 ccm N (20°, 758 mm).
 $C_7H_5O_4N_3$. Ber. C 43.1, N 21.5. Gef. C 42.85, N 21.16.

Die Entstehung der Verbindung erfolgt so, daß die Diazoverbindung des Nitro-amino-brom-anisols beim Erwärmen nicht zerfällt, sondern Brom gegen Hydroxyl austauscht, worauf sich das o-Chinon-diazid bildet⁵⁾.

5 - Nitro - 2 - brom - resorcin (Max Kammann).

4 g 5 - Nitro - 3 - amino - 2 - brom - phenol wurden in einer Mischung von 8.5 g Wasser und 60 g konz. Schwefelsäure gelöst und mit 20-proz. Nitrit-Lösung diazotiert. Nach Verdünnen mit 350 ccm Wasser wurde bis

⁵⁾ Die Verbindung ist durch Diazotieren von Nitro-amino-guajacol von Meldola, Woolcott und Wray erhalten worden. Soc. 69, 1321 [1896].

zur beendigten Gasentwicklung erwärmt. Das beim Erkalten sich ausscheidende harzige Produkt wurde abfiltriert, das Filtrat mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verblieben Krystalle, welche auf Tom abgepreßt wurden. Die Substanz ist in Benzol und Chloroform schwer, in Ligroin kaum, sonst im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus Essigester nach Zusatz von Petroläther in orangegelben Nadelbüscheln, welche bei 201° unter schwacher Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen. Eisenchlorid gibt eine vorübergehende Violettfärbung.

0.1464 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 760 mm).

$C_6H_4O_4N$ Br. Ber. N 5.98. Gef. N 5.83.

Auffallend ist der normale Verlauf dieser Reaktion gegenüber der vorhergehenden. Wegen zu geringer Ausbeute ließ sich der Weg zum 2,5-Dibrom-resorcin nicht fortsetzen.

305. M. Nierenstein: Über ein allem Anscheine nach zuckerfreies Tannin.

(Eingegangen am 30. Mai 1923.)

C. A. Mitchell¹⁾ hat vor kurzem ein Handels-Tannin in Händen gehabt, das zwar in wäßriger Lösung $[\alpha]_D = 51.8^\circ$ drehte, doch weder bei der Säure-Hydrolyse noch bei der Schimmelpilz-Gärung Zucker zu geben schien. Ich verdanke Hrn. Mitchell eine größere Menge dieses Tannins, mit dessen näherer Untersuchung ich zurzeit beschäftigt bin, doch möchte ich schon jetzt mitteilen, daß ich den Ergebnissen des Hrn. Mitchell beipflichten kann, wie es aus den folgenden Hydrolysen von je 10 g dieses Tannins zu entnehmen ist.

I, II und III: Säure-Hydrolyse nach Fischer und Freudenberg²⁾. Gef. Glucose³⁾ = 0, 0.3, 0.2% (polariskopisch); 3.2, 1.8, 2.6% (maßanalytisch⁴⁾). — IV, V und VI: Säure-Hydrolyse nach Feist und Haun⁵⁾. Gef. Glucose = 0, 0.2% (polariskopisch); 0.7, 1.2, 1.1% (maßanalytisch). VII, VIII und IX: 14-tägige Hydrolyse mittels 0.5 g Tannase aus *Aspergillus Luchuensis* (Inui⁶⁾). Gef. Glucose = 0.6, 0.4, 0.5% (polariskopisch); 0.5, 0.4, 0.6% (maßanalytisch).

Den maßanalytischen Bestimmungen der Säure-Hydrolyse lege ich wenig Wert bei, da unter diesen Versuchsbedingungen die Gallussäure eine Substanz liefert, die die Fehlingsche Lösung reduziert, wie ich es vor einiger Zeit gefunden habe⁷⁾.

Diese Resultate lassen sich nicht mit dem gegenwärtigen Stand der Tannin-Chemie vereinbaren. Das optische Verhalten dieses Tannins läßt sich nicht lediglich auf seinen kleinen Zuckergehalt beziehen. Vielleicht handelt es sich hier um ein zuckerfreies Tannin, dem nur optisch-aktive Leukodigallussäure⁸⁾ zugrunde liegt. Mit der Lösung dieser Frage bin ich zurzeit beschäftigt, doch möchte ich einstweilen noch hinzufügen, daß ich gern dazu bereit bin, kleinere Mengen dieses Tannins einem jeden, der sich für diese Frage interessiert, zur Verfügung zu stellen.

Bristol, den 24. Mai 1923.

¹⁾ Analyst 48, 2 [1923]. ²⁾ B. 45, 923 [1912].

³⁾ auf wasserfreies Tannin berechnet.

⁴⁾ nach der Reduktionsmethode von Bertrand, Bl. [3] 35, 1285 [1906].

⁵⁾ Ar. 251, 500 [1913]. ⁶⁾ Biochem. Journ. 16, 1 [1922].

⁷⁾ B. 47, 891 [1914]. ⁸⁾ Nierenstein, A. 388, 223 [1912].