

Werthe liefern, weil diese Körper, und besonders wohl die Thonerde, auch in schwach essigsaurer Lösung etwas löslich sind und dann mit dem Kalkoxalat mit ausfallen.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass nach der Citratmethode nicht genau so gearbeitet wurde, wie 1898 Heft 34 angegeben ist. Anstatt 10 proc. Citronensäure wurde einfach dünne Wagner'sche Lösung (2 proc. Citronensäure) genommen und der durch Neutralisiren mit Ammoniak entstehende Niederschlag mit dieser Lösung erst bis zum Eintritt der alten Farbe versetzt und nachher noch etwa 20 cc hinzugesetzt, worauf nach Zusatz von Wasser die Fällung mit Ammonoxalat (und zwar in grossem Überschuss) direct und im Sieden vorgenommen wurde.

Über die Bromaufnahme der Phenole.

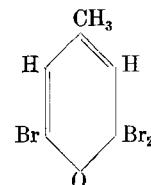
Von
Hugo Ditz.

In No. 43 der Zft. bringt W. Vaubel unter obigem Titel einige Bemerkungen über meine mit F. Cedivoda No. 37 und 38 d. Zft. publicirte Arbeit. Da mein Mitarbeiter wegen Antritts einer Stellung seinen Aufenthaltsort veränderte, sehe ich mich veranlasst, allein auf einige von Vaubel angeführte Punkte zurückzukommen.

Bei den Angaben von Stockmeier und Thurnauer fehlt, wie wir schon angaben und worauf sich auch Vaubel beruft, die Art der Ausführung, aber nur, wie wir noch ausdrücklich hervorhoben, bei der „Herstellung der Tribromderivate“. Die ursprüngliche Titration der Carbolöle erfolgte aber mit einer unwesentlichen Abänderung nach dem von Toth modifizirten Koppeschauerschen Verfahren, also mit der Einwirkung von überschüssigem Brom (durch 10 Minuten) und nachherigem Zusatz von Jodkalium. Hierbei wird, wie wir feststellten, das dritte Bromatom vom p-Kresol wieder zum grossen Theile, aber nicht vollständig abgegeben, nimmt also das p-Kresol mehr als 2 Brom auf. Wenn man noch den Umstand berücksichtigt, dass bei dem von Keppler eingeschlagenen Wege das p-Kresol 3 Atome Brom glatt aufnimmt, dass es endlich nach Wagner¹⁾ leicht gelingt, durch Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem in Eisessig oder Chloroform gelösten p-Kresol ein Tribrom-p-Kresol darzustellen, so erscheint wohl unsere Bemerkung gerechtfertigt, dass die Behauptung Vaubel's, dass das p-Kresol

nur 2 Brom aufnimmt, nur von bedingter Richtigkeit ist. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass der Hinweis Vaubel's auf die Thatsache, dass das p-Kresol (aber nur unter gewissen Umständen) nur 2 Brom aufnehme, zu damaliger Zeit vollkommen gerechtfertigt erscheint, und haben wir seine Resultate bezüglich der Bromaufnahme von o-, m- und p-Kresol auch insofern bestätigt, als wir fanden, dass unter den gewählten, ganz bestimmten Bedingungen o- und p-Kresol je 2, m-Kresol 3 Brom aufnimmt, welche Bromaufnahme Vaubel unter wesentlich anderen Bedingungen constatirte.

Es ist also zweifellos das Verdienst Vaubel's, darauf hingewiesen zu haben, dass der Eintritt des Broms in den Benzolkern bei den isomeren Kresolen ein verschiedener ist. Weniger zweifellos ist aber das von ihm in Anspruch genommene Verdienst, die Sachlage über den verschiedenen Bromwerth der Phenole vollständig aufgeklärt zu haben. Denn unter Bromwerth ist doch nicht hier die Menge Brom verstanden, die in den Benzolkern eintritt, sondern die Menge Brom, welche bei den Titrationsmethoden zur Bestimmung der Phenole unter den gewählten, speciellen Bedingungen (Einwirkung von überschüssigem Brom durch längere Zeit mit nachherigem Zusatz von Jodkalium) überhaupt von den Phenolen, also im Kern und in der Hydroxylgruppe (bei der Annahme der Bromoxylformel) aufgenommen werden. Bezuglich dieses verschiedenen Bromwerths der Phenole bringt wohl unsere Arbeit auch einige Aufklärungen, wenn ich auch dieselben in mancher Beziehung für noch nicht vollständig halte. So z. B. bin ich mir noch nicht ganz klar, warum bei unseren Versuchen das Tribromphenolbrom und Tribrom-m-Kresolbrom leicht mit Jodkalium reagiren, das Dibrom-o- und p-Kresolbrom dagegen schwer. Der Einfluss der Stellung der Methylgruppe, welche, wie dies Vaubel annimmt, in o- und p-Stellung die Einwirkung auf die Gruppe O Br erschwert, hat manches für sich. Bei der Annahme der Zinke'schen Ketobromidformel



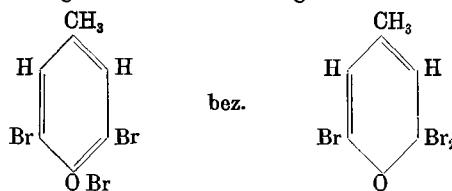
müsste der Einfluss der CH₃-Gruppe auf Br₂ ausgeübt werden, den man sich indirect erklären müsste, indem der Ketonsauerstoff durch JK reducirt und die Regenerirung des Hydroxyls die Wiederherstellung der Doppel-

¹⁾ Dissertation, Marburg 1899.

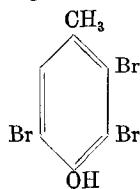
bindung unter Abspaltung eines Bromatoms zur Folge haben müsste, im Falle eben die Methylgruppe nicht in o- oder p-Stellung zum Ketonsauerstoff steht.

Nicht erklärt wäre hierbei der Umstand, dass die mit überschüssigem Brom $\frac{1}{4}$ Stunde stehengelassene p-Kresollösung (Versuch 1) nach einstündiger Einwirkung von Jodkalium bedeutend mehr von dem 3. Bromatom abgibt, als wenn das Dibrom-p-Kresolbrom nach der Einwirkung von $\frac{1}{4}$ Stunde filtrirt und gewaschen wird und dann erst mit Jodkalium durch 12 Stunden stehengelassen wird. Der Unterschied der Bromabgabe kann wohl nicht ohne Weiteres dem Umstände zugeschrieben werden, dass in einem Falle saure, im zweiten neutrale Flüssigkeit vorhanden ist.

Es ist meines Erachtens, wie wir dies schon andeuteten, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass eine theilweise Umlagerung der anfangs gebildeten Dibromkresolbromverbindung in eine Tribromverbindung erfolgt, welch' letztere aus Jodkalium kein Jod mehr ausscheiden kann. Es würde also die primär gebildete Verbindung



in eine Verbindung



übergehen, d. h. es würde die OBr-Gruppe bez. der Chinonsauerstoff nicht mehr den orientirenden Einfluss auf den Eintritt der Substituenten in den Benzolkern ausüben, sondern die CH₃-Gruppe, welche den Eintritt des Broms in die o-Stellung gestattet, und wird das labil gebundene dritte Bromatom in die o-Stellung (beim o-Kresol in die p- oder o-Stellung) zur Methylgruppe, also in die meta-Stellung zur OBr- bez. O- bez. OH-Gruppe kommen. (Dieser Vorgang könnte verglichen werden mit der Verringerung des orientirenden Einflusses bei alkylirten oder acetylirten Hydroxylgruppen) (J. prakt. 52, 423). Beim Tribromphenolbrom und beim Tribrommetakresolbrom ist eine solche Umlagerung unter normalen Verhältnissen ausgeschlossen, da bei ersterem die Methylgruppe nicht vorhanden ist, bei letzterem

die Ortho- und Parastellung zur Methylgruppe schon besetzt ist²⁾). Natürlich erklärung, wie schon erwähnt, denkbar, aber keineswegs sicher, und ist die Ausführung einer weiteren experimentellen Untersuchung noch nothwendig und will ich mit der Anführung derselben nur zeigen, dass bezüglich der Bromaufnahme bez. des Bromwerthes der Phenole noch jetzt manches unaufgeklärt ist.

Was endlich den von Vaubel gemachten Vorschlag betrifft, so würde, falls das von ihm unter allem Vorbehalte für das Phenol angegebene Resultat sich bei den Kresolen wiederholen würde, die Titration insoweit vereinfacht werden, als man das Zurücktitriren mit Thiosulfat ersparen würde, und würde man es dann ebenso wie nach unserem Verfahren (Einwirkung von überschüssigem Brom in der Zeit von einer Minute bei nachherigem Zusatz von Jodkalium) mit Tribromphenol bez. m-Kresol, sowie Dibromo- bez. p-Kresol zu thun haben.

Ohne den erforderlichen Versuchen voreignen zu wollen, möchte ich nur auf eine Bemerkung in der jüngst erschienenen Wagner'schen (a. a. O. S. 20) Arbeit hinweisen, welche lautet: „Auf Zusatz von 2 Br₂ zu dem in Wasser gelösten p-Kresol bildet sich eine Emulsion, die sich nach einiger Zeit zu Flocken zusammenballt. — Die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit ist durch im Überschuss zugesetztes Bromwasser weiter fällbar; die so erhaltene Substanz ist scheinbar mit dem später zu beschreibenden, mit 4 Br₂ erhaltenen Producte identisch.“ (Dibrom-p-Kresol-o-Ketobromid.)

Es ist also durch Zusatz von 2 Br₂ nicht alles p-Kresol bromirt und gefällt worden, hat also das bisher bromirte Kresol mehr als 2 Br-Atome aufgenommen. Ist dies der Fall, so wird das gleich entstehende Product aus JK-Lösung Jod ausscheiden, also die zur Erkennung des Endpunktes dienende Reaction verursachen.

Die Wagner'sche Angabe bezieht sich auf eine wässrige neutrale Lösung von p-Kresol, und ist es natürlich nicht ausgeschlossen, dass in stark saurer Lösung die Verhältnisse sich etwas anders gestalten.

²⁾ Beim Erhitzen des Tribromphenolbroms unter engl. Schwefelsäure bis zum Schmelzen tritt nach Benedikt (Ann. 199, 132) eine vollständige Umlagerung zu Tetrabromphenol ein ohne jeden Bromverlust.