

247. C. Loring Jackson: Vergleich der Ersetzbarkeit des Broms in den drei Brombenzylbromiden.

(Eingegangen am 16. Juni.)

In Gemeinschaft mit Herrn Woodbury Lowery¹⁾ habe ich bereits das Parabrombenzylbromid beschrieben und kurz die Bereitung der entsprechenden Ortho- und Metaverbindung erwähnt. In der vorliegenden Mittheilung gedenke ich der Gesellschaft eine vollständigere Beschreibung jedes dieser drei Körper vorzulegen, sowie einen Vergleich zwischen ihnen zu ziehen, welcher Resultate von grossem theoretischen Interesse zu versprechen scheint.

Parabrombenzylbromid $C_6H_4^pBrCH_2Br$.

Diese Substanz kann direct erhalten werden aus dem Gemisch von Para- und Ortho-Bromtoluol, welches durch Einwirkung des Broms auf Toluol in der Kälte entsteht, durch Einleiten der Dämpfe eines gleichen Gewichts Brom in das siedende Gemisch; die besten Resultate werden erhalten bei Anwendung von nicht mehr als 15 Gr. des Gemisches zu jeder Operation, und langsame Leitung des Processes. Beim Abkühlen krystallisirt ein Theil des Parabrombenzylbromids und eine weitere Quantität kann durch Destillation der Mutterlauge mit Wasserdampf erhalten werden, wobei die Orthoverbindung vor der Paraverbindung übergeht.

Die Substanz wird durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt, indess, um sie vollkommen weiss zu erhalten, ist eine Destillation mit Wasserdampf nothwendig.

Die Analyse ergab	C	33.94	statt	33.6
	H	2.56	statt	2.4.

Eigenschaften. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Orthobrombenzylbromid in grossen rhombischen Prismen, welche die Beschaffenheit sublimirten Salmiaks haben; er hat einen angenehmen aromatischen Geruch, greift Augen, Nase und Hals an. Schmelzpunkt 61°.

Mit Wasserdampf kann die Verbindung destillirt werden, sie sublimirt in Nadeln und brennt mit einer rauchenden grünesäumten Flamme; sie ist wenig löslich in Wasser, woraus sie durch freiwillige Verdunstung in flachen Nadeln erhalten werden kann; wenig in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. Sie wird von einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure sehr energisch angegriffen, indem die Oxydation von Lichterscheinung begleitet ist; es entsteht auf diese Weise eine Säure vom Schmelzpunkt 239—240°; dies und

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1672.

die Thatsache, dass die Substanz aus dem krystallisirten Bromtoluol vom Schmelzpunkt $18^{\circ}.5$ gebildet ist, beweist, dass das Brom sich in der Parastellung befindet.

Metabrombenzylbromid $C_6H_4^m Br CH_2 Br$

wurde dargestellt durch Einleiten eines äquivalenten Gewichts Brom in Dampfform in 10 Gr. siedenden Metabromtoluols. Letzteres wurde bereitet durch Bromiren des Paraacetoluidins nach der Methode von Wroblevsky¹⁾; wenn die Operation langsam genug durchgeführt wird, so erstarrt das Oel beim Abkühlen mit Schnee; es wurde durch Auflösen in siedendem Alkohol und Abkühlen in einer verkorkten Flasche mit Schnee gereinigt; die Mutterlaugen wurden mit Schnee niedergeschlagen. Die Ausbeute war ausserordentlich gering, aber besser als bei irgend einem anderen Process der Reinigung.

Die Analyse ergab	C	33.63	statt	33.6
	H	2.66	statt	2.4
	Br ₂	63.96	statt	64.

Eigenschaften. Weisse Blätter oder blätterige Nadeln von angenehmem aromatischen Geruch, der indess deutlich verschieden von dem der Paraverbindung ist; er greift Augen, Nase und Mund an. Schmelzpunkt 41° . Die Substanz kann, obwohl schwierig, mit Wasserdampf destillirt werden, sublimirt in Oeltropfen und brennt mit einer russenden, grünesäumten Flamme; schwer löslich in Wasser, theilt ihm wenigstens ihren Geruch mit; ziemlich löslich in kaltem, noch mehr in heissem Alkohol; leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Vielleicht die bemerkenswertheste Eigenschaft der Verbindung ist die, dass sie, obwohl im trockenen Zustande verhältnissmässig nur wenig flüchtig, ausserordentlich leicht mit Aetherdampf, etwas weniger leicht mit Alkoholdampf übergeht, sie kann daher nicht aus einem dieser Lösungsmittel ohne grossen Verlust durch Abdampfen krystallisirt werden. Sie wird nicht von einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure angegriffen, aber der aus ihr gebildete Alkohol wird durch dies Gemisch oxydirt und liefert eine in flachen Nadeln krystallisirende Säure, die bei 151° schmilzt. Hierdurch und durch die Bildung aus Wroblevsky's Metabromtoluol ist die Metastellung des Broms erwiesen.

Orthobrombenzylbromid $C_6H_4^o Br CH_2 Br$.

Alle Versuche, diese Substanz frei von der Paraverbindung zu erhalten aus dem flüssigen Orthobromtoluol, welches durch Einwirkung des Broms auf Toluol in der Kälte entsteht, erwiesen sich als er-

¹⁾ Ann. Chem. 168, p. 153.

folglos; sie wurde daher bereitet durch Umwandlung des nach Wroblevsky's¹⁾ Methode gereinigten Orthotoluidins in das Diazoperbromid, welches sodann mit absolutem Alkohol gekocht wurde. Die Ausbeute bei diesem Process ist, wie schon Wroblevsky²⁾ beobachtete, ausserordentlich gering, — das resultirende Orthobromtoluol wurde mit dem gleichen Gewicht Brom in Dampfform bei Siedehitze behandelt. Es wurde dabei beobachtet, dass das Orthobromtoluol den Bromdampf viel weniger leicht aufnahm, als das Meta- und Parabromtoluol. Das Product wurde mit Wasserdampf destillirt, indem die ersten gefärbten Portionen, welche sehr schnell übergingen, zurückgegeben wurden, sodann im Vacuum getrocknet. In Folge des Umstands, dass die Substanz beim Fractioniren sich theilweise zersetzte, gelang es mir nicht, sie vollkommen rein zu erhalten.

Eine Brombestimmung ergab Br 63.50 statt 64.

Eigenschaften. Farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch; greift Augen, Nase und Mund sehr heftig an, ein Tropfen auf die Zunge gebracht, wirkt höchst schmerzvoll. Es erstarrt nicht bei -15° . Beim Kochen verliert es Bromwasserstoffsäure, es lässt sich mit Wasserdampf destilliren und brennt mit russender grüngerändeter Flamme. Es scheint etwas löslich im Wasser zu sein, da es ihm seinen Geruch ertheilt; es mischt sich in allen Verhältnissen mit absolutem Alkohol, nicht aber mit verdünntem Alkohol, obwohl es etwas löslich darin ist. Mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig mischt es sich leicht. Durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht an gegriffen.

Die Gründe, dem Brom die Orthostellung zuzuschreiben, sind, dass es sich vom Orthotoluidin ableitet und der aus ihm gebildete Alkohol durch Oxydation zerstört wird.

Um diese Ersetzbarkeit des Broms in der Seitenkette bei diesen drei Substanzen zu vergleichen, wurden etwa 4 Grm. von jeder in einem kleinen Kolben mit 2 Grm. Natriumacetat und 20 CC. absoluten Alkohols gemischt und für den gleichzeitigen Zusatz des Acetats zu allen drei Flaschen Sorge getragen. Die Flaschen wurden sodann mit Rückflusskühlern versehen und gleichzeitig in ein grosses Wasserbad getaucht. Sie wurden symmetrisch in dem Bade aufgestellt, letzteres zur Erhaltung einer durchaus gleichen Temperatur fortwährend umgerührt. Der Alkohol begann in allen drei Flaschen gleichzeitig zu sieden und bald nachher erschien auch das Bromnatrium gleichzeitig in allen dreien. Nach 29 Minuten wurden die Flaschen aus dem Bad entfernt, als beobachtet wurde, dass der Absatz von Bromnatrium, welcher auf dem Boden der Flasche mit der Paraver-

¹⁾ Ann. Chem. 168, p. 162.

²⁾ Ann. Chem. 168, p. 171.

bindung sich gebildet hatte, die Flüssigkeit verhinderte, so lebhaft wie in den andern Flaschen zu kochen.

Nach dem Erkalten wurden die Flüssigkeiten filtrirt und die Flaschen und Filter mit 10 CC. absoluten Aethers ausgewaschen. Hierauf wurde das Bromnatrium in Wasser gelöst, von der organischen Beimengung durch Filtriren und Kochen befreit, mit Silbernitrat gefällt und gewogen. Es wurde gefunden, dass

4 Grm. Parabrombenzylbromid	gaben	0.3927 Grm. Br,
4 - Metabrombenzylbromid	-	0.2884 - Br,
4 - Orthobrombenzylbromid	-	0.0907 - Br.

Bei diesem Versuch sind folgende Fehler zu bemerken:

Ein Theil Bromnatrium wurde durch den absoluten Aether gelöst; beim Kochen der wässrigen Lösungen zur Trennung der Benzabenzylbromide möchte die Reaction zwischen ihnen und dem Natriumacetat sich fortgesetzt haben. Indess ist es nicht wahrscheinlich, dass dies der Fall war, da die Lösungen sehr verdünnt gehalten wurden.

Das Orthobrombenzylbromid war nicht absolut rein, da die Brombestimmung 63.50 statt 64 ergab, was auf die Gegenwart von 3 pCt. Orthobromtoluol deutet. Indess wurde darauf bei dem Versuch Rücksicht genommen, so dass 4.12 Gr. dieser Substanz als Aequivalent den 4 Gr. der anderen isomeren angenommen wurden. Endlich, als das gebildete Orthobrombenzylacetat in den Alkohol verwandelt und oxydirt wurde, wurde es mit grosser Heftigkeit zersetzt, aber eine Spur einer Säure vom Schmelzpunkt 180° hatte sich gebildet. Der Betrag dieser Säure war so gering, dass die eine Hälfte der ganzen aus dem Alkohol erhaltenen Menge kaum zu einer Schmelzpunktsbestimmung ausreichte.

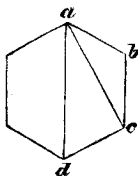
Da das Bromnatrium gleichzeitig in allen drei Flaschen erschien, so möchte es unnöthig erscheinen, auf Grund der Löslichkeit des Bromnatriums in absolutem Alkohol eine Correction anzubringen. Indess gedenke ich diesen Punkt sorgfältig durch den Versuch zu prüfen und hoffe auf diese Weise zu unserer Kenntniss der Reactionen von Salzen in Lösung beitragen zu können.

Wegen dieser scharf definirten Fehler wurde eine zweite Vergleichung unternommen; da ich indess nur 2 Grm. von jeder Substanz zu meiner Disposition hatte, so waren die Mengen des erhaltenen Bromsilbers zu gering, um genaue Resultate geben zu können. Allein sie bestätigten die Resultate der vorigen Vergleichung so nahezu, als es erwartet werden konnte.

Da es einige Zeit dauern wird, bevor ich Material zu einer neuen vergleichenden Bestimmung dieser Bromsubstitutionsprodukte beschaffen kann, so habe ich mich entschlossen, die Resultate der jetzigen zu veröffentlichen, in der Hoffnung, in nicht langer Zeit sie durch weitere Versuche zu bestätigen.

Endlich kann ich mich nicht enthalten, die Aufmerksamkeit auf eine höchst schlagende Coincidenz zu lenken. Die bei dem Vergleich resultirenden Gewichte Brom:

	^o 0.0907	^m 0.2884	^p 0.3927
stehen im Verhältniss	1	3.179	4.329
die Quadratwurzeln dieser Zahlen sind	1	1.783	2.081
die Distanzen in einem regulären Hexa- gon sind	^{ab} 1	^{ac} 1.732	^{ad} 2.000



Die Uebereinstimmung zwischen diesen Zahlen giebt den Hypothesen einiges Gewicht, dass die Differenz in der Ersetzbarkeit von den verschiedenen Entfernungen zwischen den zwei Bromatomen herührt, und dass diese Wirkung mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

Ich ziehe es indess vor, alle theoretischen Betrachtungen zurückzuhalten, bis ich wirklich die Genauigkeit dieser Zahlen bestätigt habe, nicht nur durch Vergleich der Bromverbindungen unter variirenden Bedingungen, sondern auch durch ähnliche Vergleiche anderer isomerer Benzylsubstitutionsderivate.

Ich bin gegenwärtig mit einem andern Theil dieser Untersuchung beschäftigt, mit dem Vergleich von Parabenzylverbindungen, in denen das substituierende Radical verschieden ist, und hoffe bald im Stande zu sein, die Resultate der Gesellschaft vorlegen zu können.

Harvard University, United States America, 4. May 1876.

248. Chichester A. Bell: Ueber ein Aethyl-Derivat des Pyrrols.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 16. Juni.)

In der Hoffnung zu Aethyl-Derivaten des Pyrrols zu gelangen, habe ich mich entschlossen, die schleimsauren Salze der drei Aethylbasen der trocknen Destillation zu unterwerfen. Voraussichtlich würden solche Körper sich beständiger wie Pyrrol zeigen und als Ausgangspunkte zur Darstellung einer ganzen Reihe anderer interessanten