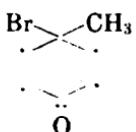


Mittheilungen.

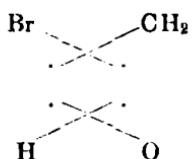
450. K. Auwers: Weitere Untersuchungen über die alkali-unlöslichen Phenolbromide.

(Eingegangen am 31. October.)

In einer zusammenfassenden Abhandlung¹⁾ habe ich vor ungefähr einem Jahre die Gründe dargelegt, welche meines Erachtens gegen das von Zincke für die alkaliunlöslichen Phenolbromide aufgestellte Schema



sprechen²⁾. Gleichzeitig suchte ich darzuthun, dass die zahlreichen Umsetzungen jener Verbindungen verständlich werden, wenn man diese Körper als Abkömmlinge aromatischer Oxyde auffasst und ihnen die allgemeine Formel



ertheilt.

Weitere Untersuchungen haben neue Argumente gegen die Zincke'sche Formel erbracht. Namentlich die Beobachtungen, die an den Oxydationsproducten der Phenolbromide gemacht wurden³⁾, sind mit jenem Schema nicht vereinbar, und ich glaube es daher als endgültig widerlegt betrachten zu dürfen.

Ich befinde mich damit insofern mit Zincke in Uebereinstimmung, als auch dieser Forscher in seinen letzten Veröffentlichungen⁴⁾ nicht

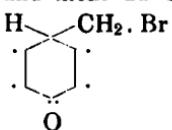
¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 203.

²⁾ Der Kürze halber soll im Folgenden nur von den Para-Verbindungen die Rede sein, doch gilt alles Gesagte in gleicher Weise für die analogen Ortho-derivate.

³⁾ Ueber diese Versuche wird in einem der nächsten Hefte berichtet werden.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 58, 441; 59, 228.

mehr unbedingt an seiner ursprünglichen Auffassung von jenen Körpern festhält, sondern sich mehr und mehr zu Gunsten des Symbols

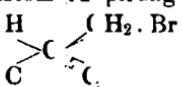


ausspricht.

Diese Formel ist auch von mir in Betracht gezogen worden, doch schien mir die Auffassung der fraglichen Körper als Oxyde den Vorzug zu verdienen.

Nimmt man in den Phenolbromiden eine Oxydbindung an, die durch Anlagerung der Elemente verschiedener Substanzen leicht gesprengt werden kann, so gelangt man, wie ich früher ausführlich dargelegt habe, zu einer Erklärung für die ausserordentliche Reactionsfähigkeit dieser Verbindungen gegenüber Wasser, Alkoholen, organischen Basen u. s. w. Die analogen Reactionen sind zum grossen Theil bei den Oxyden der Fettreihe bekannt, nur dass bei den aromatischen Körpern besondere, durch den Bau des Benzolmoleküls bedingte Nebenreactionen hinzutreten.

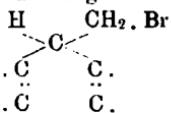
Nach der jetzt von Zincke vertretenen Formulirung muss entweder ein überraschend leichter Austausch des Halogenatoms in der Seitenkette gegen die Reste der oben genannten Reagentien erfolgen, eine Annahme, die nicht ernstlich in Betracht gezogen werden kann, oder in der Atomverteilung



muss eine starke Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff bestehen, welche schon bei leisen Anregungen erfolgt und dadurch die verschiedensten Additionsreactionen ermöglicht.

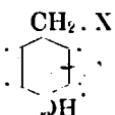
Nun sind allerdings erfahrungsgemäss tertiäre Wasserstoffatome durch besondere Beweglichkeit ausgezeichnet, aber die bisher in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen lassen doch eine derartige gesteigerte Reactionsfähigkeit, wie sie im vorliegenden Falle angenommen werden müsste, nicht vermuten. Besonders die unter dem Einfluss von wässrigem Aceton und Alkoholen bei vielen Phenolbromiden augenblicklich in der Kälte erfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff bleibt eine überraschende Thatsache¹⁾.

¹⁾ Ausgeschlossen erscheint die Möglichkeit, dass der Atomcomplex



besonders leicht Bromwasserstoff abspaltet, freilich nicht, da neuerdings von verschiedenen Seiten, besonders von Henrich (diese Berichte 31, 2108; 32,

Indessen ist nicht zu verkennen, dass die jetzt von Zincke befürwortete Formel gegenüber der früher von ihm aufgestellten grossen Vorzüge bietet und ernstlich in Betracht zu ziehen ist. Ein grosser Theil der Einwände, die gegen die ältere Formel zu erheben waren, trifft für die neuere nicht zu. Dies gilt besonders für die Erklärung der einzelnen Bildungsweisen der Phenolbromide mit Hülfe der verschiedenen Formeln. Bei Benutzung der älteren Zincke'schen Formel war man gezwungen, vielfach wenig wahrscheinliche Zwischenreactionen anzunehmen; auch musste beispielsweise die Entstehung der Phenolbromide durch Bromirung von Phenolen auf einem wesentlich andersartigen Process zurückgeführt werden, als ihre Bildung bei der Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole. Dagegen konnte ich zeigen, dass sämmtliche Bildungsweisen der Phenolbromide einheitlich erklärt werden können durch primäre Bildung von Phenolen des Typus



die dann durch molekulare Umlagerung in die alkaliunlöslichen Verbindungen übergehen. Die jetzt von Zincke vertretene Formel leistet natürlich dasselbe, da sie ja nicht anderes als die desmotrope Nebenform jener Phenole darstellt.

Wenn ich die Ausführungen Zincke's in seiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand recht verstehe, nimmt that'sächlich auch er jetzt bei allen Bildungsprocessen der Phenolbromide wie ich die intermediäre Entstehung der obigen formulirten Phenole an.

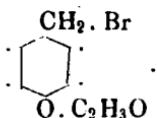
Ferner verschwinden bei der neueren Zincke'schen Formel die Schwierigkeiten, welche die ältere bei der Formulirung der den Phenolbromiden entsprechenden Acetate bot, — ein Punkt, auf den in einer späteren Mittheilung ausführlicher eingegangen werden soll.

Es darf weiter nicht verschwiegen werden, dass gewisse That-sachen mit dem jetzt von Zincke befürworteten Schema leichter in Einklang zu bringen sind, als mit der Oxydformel. So wurde beobachtet, dass die Phenolbromide bei andauerndem Erhitzen mit Phenylcyanat Urethane liefern, allerdings in schlechter Ausbeute. Wenn auch die Bildung dieser Urethane der Oxydformel nicht direct wider-

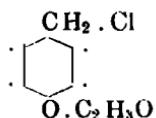
668), darauf hingewiesen worden ist, dass eine doppelte Bindung ähnlich wie ein negativer Substituent die Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen erhöhen kann, und in jener Atomgruppierung das tertiäre Wasserstoffatom sich unter dem Einfluss von zwei ungesättigten Bindungen befinden würde. Es soll daher versucht werden, ähnlich constituirte aliphatische Substanzen herzustellen und ihr chemisches Verhalten, besonders ihre Fähigkeit, Bromwasserstoff abzuspalten, zu prüfen.

spricht, so ist ihre Entstehung doch leichter verständlich, wenn man bei dieser Umsetzung die nach Zincke formulirten Ketone als Phenole reagiren lässt.

Aehnlich scheint es auf den ersten Blick mit der Einwirkung von Säureanhydriden auf die Phenolbromide zu stehen. Bekanntlich liefern diese Verbindungen beim Kochen beispielsweise mit Essigsäureanhydrid Acetate von dem allgemeinen Schema



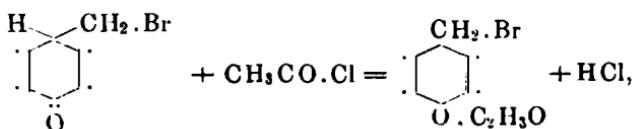
Auch diese Reaction leuchtet ohne Weiteres ein, wenn man sich jene Ketone als Phenole reagirend denkt. Es ist jedoch nicht zu vergessen, dass bei dieser Reaction gleichzeitig regelmässig unter den Reactionsproducten Halogenwasserstoff auftritt, die Reaction also nicht eine einfache Acetylierung eines Phenols darstellt. Bei den entsprechenden Chlorverbindungen erreicht die Abspaltung von Chlorwasserstoff sogar mitunter einen derart hohen Betrag, dass es nicht gelingt, aus dem Reactionsgemisch die erwartete gechlortre Acetylverbindung



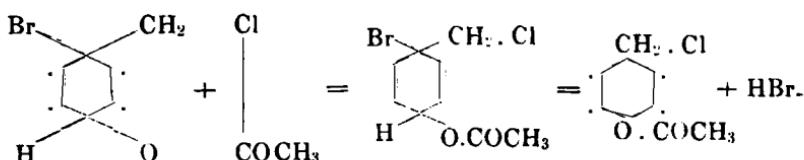
in reinem Zustand zu isoliren. Quantitative Versuche, die den Verlauf derartiger Reactionen aufklären sollen, sind bereits begonnen worden.

Auch die Reaction zwischen Phenolhaloïden und Säurehaloïden gehört hierher. Es hat sich nämlich neuerdings herausgestellt, dass, entgegen früheren Annahmen, auch Acetylchlorid und ähnliche Verbindungen auf die fraglichen Phenolderivate unter Bildung von Acylverbindungen einwirken. Die Leichtigkeit der Umsetzung ist bei den einzelnen Körpern verschieden: manche werden schon bei Zimmertemperatur fast vollständig acetyliert, andere müssen längere Zeit mit dem Säurehaloïd digerirt werden.

Bei normalem Verlauf könnte diese Reaction zur Entscheidung zwischen Keton- und Oxyd-Formel dienen, da sie bei geeigneter Auswahl der reagirenden Stoffe zu verschiedenen Endproducten führen müsste, je nachdem die eine oder die andere Formel richtig ist, z. B.:



oder

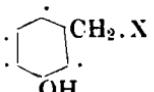


Der abgespaltene Halogenwasserstoff kann jedoch secundäre Reactionen bewirken, indem ein Halogen durch ein anderes verdrängt wird. Die bisherigen Versuche haben in der That fast regelmässig zu Gemischen geführt, und es bedarf der Anstellung einer grösseren Anzahl derartiger Versuche, die mit wechselnden Componenten und nach Möglichkeit quantitativ durchgeführt werden müssen, um bestimmte Schlüsse aus dieser Reaction ziehen zu können.

Auch in dieser Richtung sind Arbeiten im Gange.

Während die eben erwähnten Reactionen bis jetzt weder die eine noch die andere Formel ausschliessen, sind bei den Nitroverbindungen, die durch Umsetzung der Phenolbromide mit Silbernitrit entstehen, Beobachtungen gemacht worden, nach denen diese Substanzen kaum oxydartige Verbindungen sein können. Da auch diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, erwähne ich nur, dass diese Nitrokörper analog den von Hantzsch und Holloman untersuchten Phenylnitromethanen in zwei Modificationen zu existiren scheinen, von denen die eine durch Eisenchlorid gefärbt wird, die andere nicht. Diese Thatsache würde für das Vorhandensein der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ in diesen Verbindungen und damit gegen eine Oxydformel sprechen. Durch Reductionsversuche wird sich dies entscheiden lassen. Fraglich bleibt dabei noch, ob diese Nitrokörper und die Phenolbromide eine analoge Constitution besitzen, doch ist dies wahrscheinlich.

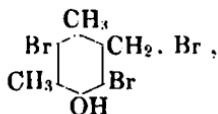
Abgesehen von diesen Einzelbeobachtungen ist jedoch inzwischen die Frage nach der Constitution der Phenolbromide durch das nähere Studium der in einer metaständigen Seitenkette halogenirten Phenole in ein neues Licht gerückt worden. Ich nahm früher an — und aus den Zincke'schen Mittheilungen schien dasselbe hervorzugehen —, dass, im Gegensatz zu den nicht existenzfähigen Ortho- und Para-Derivaten, die dem Schema



($\text{X} = \text{Halogen}$) entsprechenden Verbindungen echte Phenole seien und in jeder Beziehung sich wie gewöhnliche Phenole verhalten. Dies trifft unzweifelhaft für viele derartige Substanzen zu; es hat sich aber her-

ausgestellt, dass auch bei solchen Körpern abnorme Erscheinungen auftreten können.

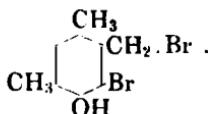
Besonders wichtig ist in dieser Beziehung die nähere Erforschung des vor einiger Zeit¹⁾ von mir kurz angekündigten isomeren Pseudocumenoltribromids gewesen. Es ist inzwischen mit Sicherheit festgestellt worden, dass dieses Bromid eine Metaverbindung ist, dem nicht wohl eine andere Formel als die folgende:



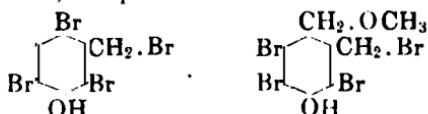
gegeben werden kann²⁾.

Das gesammte chemische Verhalten des Körpers entspricht dieser Formel, doch löst er sich nicht in Alkalien auf, sondern wird von ihnen sofort unter Braunkärbung und Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt. Nur wenn man die Substanz in stark verdünntem Alkohol sehr fein vertheilt, entsteht bei Anwendung kleiner Mengen auf Zusatz von einem Tropfen Natronlauge eine klare Lösung, aus der sich jedoch sofort das alkaliunlösliche Zersetzungsprouduct ausscheiden beginnt.

Genau dasselbe Verhalten zeigt die um ein Bromatom ärmere Verbindung:



Weitere Untersuchungen haben gelehrt, dass es wesentlich von der Art der übrigen Substituenten abhängt, ob ein Meta-Phenolbromid löslich oder unlöslich in Alkalien ist. Nach den bisherigen Versuchen sind diejenigen Verbindungen am empfindlichsten gegen Alkali, welche in Para-Stellung zum Phenolhydroxyl, also in Ortho-Stellung zur $\text{CH}_2\text{-Br}$ -Gruppe ein Methyl enthalten, wie die beiden erwähnten Substanzen. Befindet sich dagegen an dieser Stelle ein negativer Substituent, etwa ein Bromatom, oder ist in das paraständige Methyl eine negative Gruppe, etwa OH oder OCH_3 , eingetreten, so sind die betreffenden Substanzen klar in Alkali löslich; Körper wie



und ähnliche, unterscheiden sich bei flüchtiger Prüfung in nichts von gewöhnlichen Phenolen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 17.

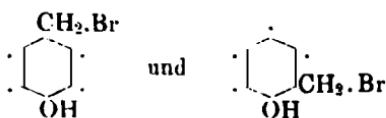
²⁾ Die Untersuchung wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte mitgetheilt werden.

Im Einzelnen weisen die Meta-Phenolbromide recht verschiedene Grade der Beständigkeit gegen Alkali auf. Manche, wie die oben angeführten, werden augenblicklich zerstört, andere lösen sich in gewöhnlicher verdünnter Natronlauge fast klar auf, doch nach wenigen Secunden trübt sich die Lösung und die Zersetzung beginnt. Bei anderen tritt diese Erscheinung später ein, und die beständigsten endlich setzen sich erst bei längerem Stehen mit dem Alkali vollständig um. In vielen Fällen sind die Reactionsproducte amorphe, hochschmelzende Substanzen, die wohl durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff und Polymerisirung der gebildeten Reste entstanden sind. Genauer erforscht sind diese Körper noch nicht.

Abgesehen von diesen Unterschieden Alkalien gegenüber, verhalten sich nach den bisherigen Versuchen die verschiedensten Meta-Phenolbromide gleich: in allen lässt sich das Bromatom der Seitenkette in normaler Weise gegen die Reste von Alkoholen, Wasser, organischen Säuren u. s. w. austauschen, doch muss bei all' diesen Reactionen längere Zeit, d. h. mehrere Stunden, gekocht werden; keine dieser Verbindungen besitzt auch nur entfernt die Reactionsfähigkeit der Ortho- und Para-Phenolbromide.

Daraus geht meines Erachtens hervor, dass alle Meta-Phenolbromide echte Phenole sind, deren graduell verschiedene Empfindlichkeit gegen Alkalien lediglich durch Art und Stellung der übrigen Substituenten, nicht aber durch eine verschiedene Constitution bedingt wird.

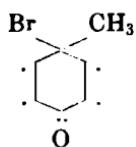
Sind aber die alkaliunlöslichen Meta-Phenolbromide Phenole, dann drängt sich die Frage auf, ob dies nicht auch für die Ortho- und Para-Verbindungen gilt, die Substanzen des Typus



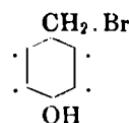
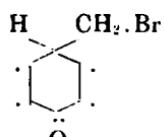
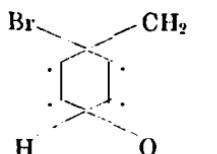
also nicht nur, wie bisher angenommen, Zwischenproducte, sondern Endproducte sind, die ihre eigenthümliche Reactionsfähigkeit der räumlichen Anordnung ihrer Atome im Molekül verdanken. Die Unlöslichkeit dieser Phenole in Alkalien wäre dann ebenso wie bei verschiedenen Metaderivaten darauf zurückzuführen, dass bei beginnender Auflösung sofort Abspaltung von Halogenwasserstoff eintritt. Die zahlreichen Umsetzungen der Ortho- und Meta-Phenolbromide würden ähnlich wie bei Benutzung der neueren Zincke'schen Ketonformel durch die Annahme erklärt werden, dass diese Verbindungen eine grosse Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff besitzen und darauf die verschiedenen Stoffe sich an die entstandenen Oxyde oder Methylengchinone anlagern.

Auf die neueren Untersuchungen Zincke's (a. a. O.), die an ziemlich complicirten Verbindungen angestellt sind, kann ich noch nicht eingehen, da das zu ihrer Beurtheilung und Verwerthung nöthige experimentelle Material von Zincke leider noch nicht veröffentlicht worden ist. Nur sei erwähnt, dass einzelne von Zincke beobachtete Reactionen principiell neu und ohne Analogie in den niederen Reihen zu sein scheinen.

Die Frage nach der Constitution der reactionsfähigen Phenolbromide steht somit zur Zeit so, dass nach meinem Dafürhalten das ältere Zincke'sche Schema:

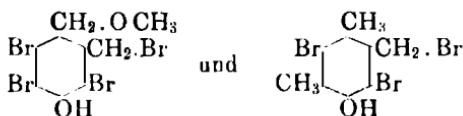


nicht mehr in Betracht kommt, zwischen den drei Symbolen



aber vorläufig eine Entscheidung nicht möglich ist. Nach neueren Erfahrungen wird voraussichtlich zwischen den letzten beiden Formeln eine sichere Wahl auf chemischem Wege überhaupt nur dann zu treffen sein, wenn es gelingt, einzelne dieser Verbindungen in den beiden desmotropen Formen zu isoliren und ihr Verhalten zu vergleichen. Wie weit physikalisch-chemische Methoden zur Constitutionsbestimmung in diesem Fall verwerthbar sein würden, ist fraglich, da derartige Verbindungen noch nicht nach dieser Richtung hin untersucht worden sind.

Wahrscheinlich wird freilich keines unserer heutigen Formelbilder im Stande sein, das gesamme chemische Verhalten der Phenolbromide zum klaren Ausdruck zu bringen, gerade so wie beispielsweise die beiden Formeln:



nicht erkennen lassen, dass die erstere Substanz sich wie ein echtes Phenol in verdünnten Laugen löst, die letztere dagegen momentan von Alkalien zerstört wird. Der Kern dieser Untersuchungen liegt darum nicht in der Aufstellung eines bestimmten Formelbildes, son-

dern in der Feststellung der Thatsache, dass Verbindungen, die aus ortho- und para-methylirten Phenolen durch Eintritt bestimmter negativer Substituenten in die Seitenketten entstehen, eine charakteristische Reactionsfähigkeit besitzen, die nach den bisherigen Erfahrungen nicht vorauszusehen war und nach unseren heutigen Anschauungen auf stereochemische Gründe zurückzuführen ist.

Die Natur dieser negativen Substituenten festzustellen und den Einfluss zu ermitteln, den, wie schon jetzt ersichtlich, in hohem Maasse die übrigen, am Kern haftenden Substituenten auf das chemische Verhalten dieser Verbindungen ausüben, wird die Aufgabe weiterer Forschung sein.

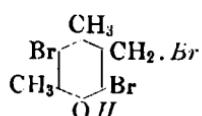
Derartige Arbeiten sind im hiesigen Laboratorium im Gange; einen Theil der Untersuchungen, die in den letzten Semestern ausgeführt worden sind, veröffentliche ich in den folgenden Mittheilungen.

Um viel Raum beanspruchende Formeln und lange Namen zu vermeiden, werde ich in diesen Arbeiten sämmtliche Phenolbromide als Phenole formuliren und durch den Druck andeuten, zu welcher Gruppe die einzelnen Verbindungen gehören. In den reactionsfähigen Ortho- und Para-Phenolhaloïden sind die leicht abspaltbaren Halogenatome und das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch fetten Druck hervorgehoben, um zu kennzeichnen, dass diese Elemente leicht in Form von Halogenwasserstoff abgespalten werden. So zeigen beispielsweise die Formeln



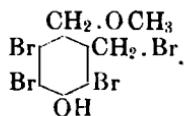
an, dass die erstere Verbindung ein besonders reactionsfähiges Chloratom, die letztere zwei solche Bromatome besitzt.

Dagegen soll durch cursiven Druck andeutedet werden, dass das betreffende Phenolhaloïd zwar unter dem Einfluss von Alkalien leicht Halogenwasserstoff verliert, aber nicht zu der Klasse der abnorm reactionsfähigen Verbindungen gehört. Dennoch wäre z. B. die Constitution des isomeren Pseudocumenoltribromids durch das Symbol



wiederzugeben.

Eine Formel endlich, in der die Halogenatome der Seitenkette gewöhnlichen Druck aufweisen, wie z. B.



zeigt an, dass die Verbindung sich wie ein gewöhnliches Phenol verhält, d. h. sich klar in Alkali löst und erst allmählich in dieser Lösung Halogenwasserstoff verliert.

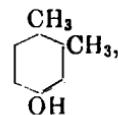
In gleicher Weise sind auch die verschiedenen Acetylverbindungen und andere Derivate, die in abnorm reactionsfähigem und gewöhnlichem Zustande vorkommen können, durch den Druck unterschieden.

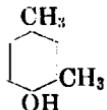
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

451. K. Auwers: Ueber Phenolbromide aus as. *o*-Xylenol und as. *m*-Xylenol.

(Eingegangen am 31. October.)

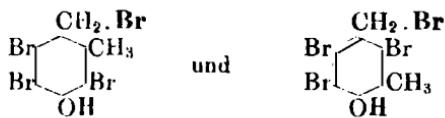
Meine bisher mitgetheilten Untersuchungen über Phenolbromide beziehen sich fast ausschliesslich auf solche Verbindungen, welche nur ein leicht bewegliches Bromatom besitzen. Um zu prüfen, ob die an diesen Substanzen festgestellten Gesetzmässigkeiten auch für höher bromirte Phenolderivate ihre Gültigkeit behalten, schien es

zweckmässig, die Bromirungsproducte des as. *o*-Xylenols, 

und des as. *m*-Xylenols, 

einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, da in dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen charakteristische Unterschiede zu erwarten waren.

Lässt man auf die normalen Trisubstitutionsproducte der beiden Phenole weiter Brom einwirken, so sollen nach der Regel, dass para-ständige Methylgruppen zuerst bromirt werden, die isomeren Tetra-bromide



entstehen.