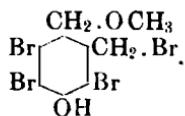


Eine Formel endlich, in der die Halogenatome der Seitenkette gewöhnlichen Druck aufweisen, wie z. B.



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.

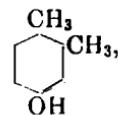
In gleicher Weise sind auch die verschiedenen Acetylverbindungen und andere Derivate, die in abnorm reactionsfähigem und gewöhnlichem Zustande vorkommen können, durch den Druck unterschieden.

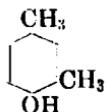
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

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, 

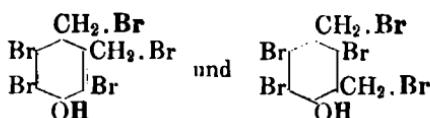
einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, da in dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen charakteristische Unterschiede zu erwarten waren.

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

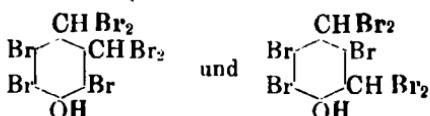


entstehen.

Bei Fortsetzung der Bromirung ist es zunächst fraglich, ob die in erster Linie angegriffene Methylgruppe weiter bromirt wird, oder ob die Bromatome sich gleichmässig auf die Seitenketten vertheilen. Nach Analogien war Letzteres zu erwarten, und die Versuche haben, wie vorweg bemerkt sein möge, ergeben, dass in der That diese Annahme zutrifft. Demnach musste die verstärkte Bromirung zur Bildung der isomeren Pentabromide



führen, denen sich die Heptabromide



anschliessen würden.

Nach der Regel, dass nur solche Bromatome, die sich in einer ortho- oder para-ständigen Methylgruppe befinden, durch besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind, sollen die beiden Tetrabromide sich gleich verhalten, d. h. bei Umsetzungen, z. B. mit Alkoholen oder Wasser, ein Bromatom leicht abspalten. Bei den Pentabromiden sollen dagegen die Unterschiede beginnen, denn wie die Formeln andeuten, besitzt das Derivat des *o*-Xylenols gleichfalls nur ein leicht bewegliches Bromatom, während die Meta-Verbindung zwei enthält. Verstärkt endlich soll der Unterschied in den siebenfach bromirten Körpern auftreten: die Ortho-Verbindung soll zwei, das Meta-Derivat vier besonders reactionsfähige Bromatome enthalten.

Soweit die Versuche durchgeführt worden sind, haben sie die Voraussicht durchaus bestätigt.

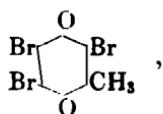
Ueber das bei 173° schmelzende Tetrabromderivat des *as.* *o*-Xylenols, dem man, wenn man es als Phenol auffasst, die Bezeichnung Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylbromid ertheilen kann, habe ich bereits gemeinsam mit H. van de Rovaart¹⁾ berichtet. Die Verbindung ist dem Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 126° durchaus analog und daraus ergibt sich die obige Constitutionsformel.

Auch das isomere Metaderivat vom Schmp. 135—136° ist schon früher von mir, zusammen mit G. Frhr. v. Campenhausen²⁾ und E. Ziegler³⁾, dargestellt und untersucht worden. In seinem Verhalten gleicht es in allen Stücken der Ortho-Verbindung: dass sich das leicht bewegliche Bromatom in der paraständigen, nicht in

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 99.

²⁾ Diese Berichte 29, 1129. ³⁾ Diese Berichte 29, 2348.

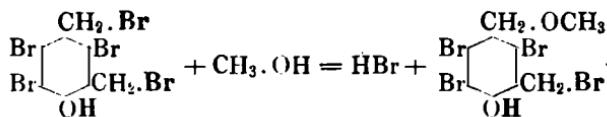
der orthoständigen Methylgruppe befindet, geht aus der Oxydirbarkeit seiner Umwandlungsproducte zu Tribromtoluchinon,



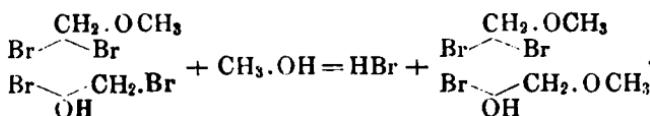
hervor. Als Phenol würde es als Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylbromid. zu bezeichnen sein.

Von den beiden Pentabromiden ist die Meta-Verbindung, deren Schmp. bei 172° liegt, gleichfalls schon seit längerer Zeit bekannt. Der Körper wurde zuerst in geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des *m*-Xylenoltetrabromids von mir und meinen Mitarbeitern (a. a. O.) gewonnen und durch Umwandlung in einige Derivate charakterisiert. Später zeigten Zincke¹⁾ und Tripp²⁾, dass dieser Körper in guter Ausbeute durch Erhitzen des Tribrom-*m*-xylenols mit Brom im Rohr auf 100° erhalten wird, und stellten eine Reihe von Umwandlungsproducten dar. Im Anschluss an diese Arbeit habe ich gemeinsam mit Hrn. W. Hampe die Untersuchung des Pentabromids wieder aufgenommen, deren wesentliche Ergebnisse im Folgenden kurz mitgetheilt werden sollen.

Schon früher war festgestellt worden, dass das Pentabromid durch Kochen mit Alkoholen leicht zwei Bromatome gegen Alkoxygruppen austauscht. Man kann annehmen, dass bei dieser Reaction zunächst das Bromatom der paraständigen Seitenkette mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls als Bromwasserstoff austritt, indem sich gleichzeitig ein Molekül Alkohol anlagert, z. B.:



Die entstandene Verbindung enthält aber, wie aus der Formel ersichtlich ist, noch ein bewegliches Bromatom in der orthoständigen Seitenkette, die Reaction muss also weiter gehen und zur Bildung eines Dimethoxyderivates führen:



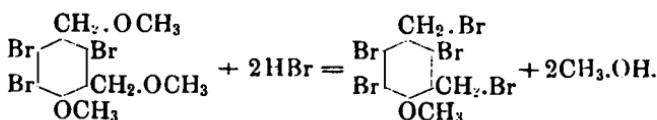
Während Phenolbromide mit einem reaktionstüchtigen Bromatom schon in der Kälte von Alkoholen augenblicklich in alkalilösliche

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 174.

²⁾ Inaug.-Dissertat. Marburg 1897.

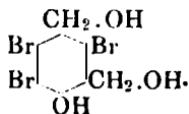
Verbindungen umgewandelt zu werden pflegen, nimmt die Reaction bei dem Xylenolpentabromid etwas längere Zeit in Anspruch. Man muss, je nach der Menge in Arbeit genommener Substanz, mehrere Minuten oder länger mit Alkohol kochen, um alles Pentabromid umzusetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Reaction schlecht durchführen, da das Pentabromid in kalten Alkoholen schwer löslich ist und daher nur wenig angegriffen wird, wenn man nicht sehr grosse Mengen Flüssigkeit anwendet.

Als Phenole lassen sich diese mit Alkoholen erhaltenen Producte in Ester und Aether überführen. Behandelt man diese Verbindungen mit Bromwasserstoff, so werden die alkoholischen Gruppen durch Bromatome ersetzt. Beispielsweise entsteht aus dem Trimethyläther des Tribrom-p-oxy-m-xylyenglykols sofort der Methyläther des Tribrom-p-oxy-m-xylylenbromids, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur in die essigsaure Lösung des Trimethyläthers Bromwasserstoffgas einleitet:



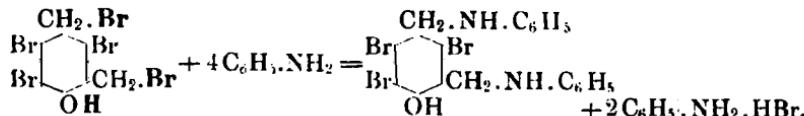
Diese leichte Spaltbarkeit ist für derartige bromreiche Aether, wie bereits früher gelegentlich erwähnt wurde, charakteristisch.

Ebenso glatt wie mit Alkoholen, setzt sich das Pentabromid mit wässrigem Aceton um. In der Hitze ist die Reaction nach wenigen Minuten beendet, in der Kälte verläuft die Einwirkung langsam; z. B. dauerte es bei Anwendung von 5 g Pentabromid 3—4 Stunden, bis Alles alkalöslich geworden war. Das Einwirkungsproduct ist das Tribrom-p-oxy-m-xylyenglykol.



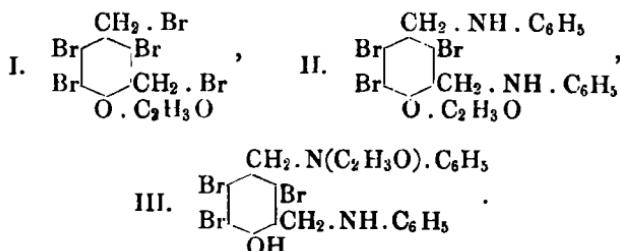
Seine Bildung beweist, dass sich die beiden reaktionssfähigen Bromatome des Pentabromids in zwei verschiedenen Seitenketten befinden, da im anderen Falle ein Aldehyd hätte entstehen müssen.

Augenblicklich werden die beiden beweglichen Bromatome des Pentabromids herausgenommen, wenn man zu einer benzolischen Lösung von einem Mol.-Gew. der Verbindung zwei oder mehr Mol.-Gew. einer organischen Base — Anilin, Piperidin — fügt:



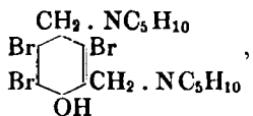
Das Pentabromid verhält sich bei dieser Reaction ganz analog dem Pseudocumenoltribromid und ähnlichen Verbindungen, nur dass zwei Bromatome statt eines austreten.

Eigenthümliche Beobachtungen wurden gemacht, als an Stelle des freien Pentabromids seine unten zu besprechende Acetylverbindung (Formel I) mit Basen behandelt wurden. Bei der Einwirkung von Anilin auf dieses Acetat entstand nämlich eine Verbindung, deren empirische Zusammensetzung, wie erwartet, der Formel II entsprach, die aber löslich in wässrigem Alkali war und



auch durch kochendes Alkali nicht verändert wurde. Man musste daher annehmen, dass bei der Reaction die Acetylgruppe von dem Phenolsauerstoff losgelöst und in einen der Anilinreste eingetreten sei, dem Körper also etwa die Formel III zukomme.

Das Verhalten der fünffach gebromten Acetylverbindung gegen Piperidin bestätigte diese Vermuthung, denn es entstand durch Umsetzung beider Substanzen dasselbe alkalilösliche Dipiperidoderivat,

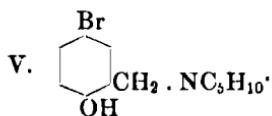
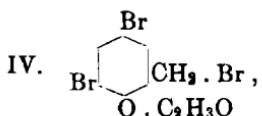


welches aus dem freien Pentabromid und Piperidin gewonnen wird. Es war also gleichfalls die Acetylgruppe abgespalten worden, die jedoch in diesem Fall nicht an eine andere Stelle des Moleküls treten konnte, da die basischen Reste keine leicht acetylirbaren Wasserstoffe enthielten.

Diese Thatsachen erinnern an eine analoge Beobachtung, die vor einiger Zeit Büttner und ich¹⁾ gemacht haben. Es gelang nämlich trotz Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln nicht, die Verbindung der Formel IV in dies entsprechende Piperidinderivat

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 150.

überzuführen, vielmehr entstand regelmässig unter Abspaltung der Acetylgruppe das freie Phenol (Formel V):

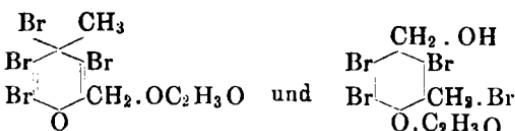


Auffallend ist ferner, dass die oben erwähnte monoacetylierte Dianilidverbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht, wie zu erwarten war, ein Triacetat, sondern nur ein Diacetat lieferte. Dieses Diacetat war unlöslich in Alkalien und wurde durch Digerieren mit alkoholischen Laugen leicht in das ursprüngliche Monoacetat zurückverwandelt. Die zweite Acetylgruppe war also an den Phenolwasserstoff, nicht in den noch vorhandenen Anilinrest getreten, während im Allgemeinen die Regel gilt, dass basische Gruppen leichter acetyliert werden, als Phenolhydroxyle.

Da es sich bei diesen Reactionen um orthoständige Gruppen handelt, so liegt es nahe, die besprochenen auffallenden Erscheinungen auf den Einfluss räumlicher Verhältnisse zurückzuführen, und es lohnt vielleicht, einige weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen.

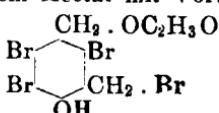
Ausführlich, jedoch noch nicht abschliessend, habe ich mit Hrn. Hampe die mannigfachen Acetylverbindungen studirt, die sich aus dem Pentabromid gewinnen lassen, da ihr chemisches Verhalten manches Eigenthümliche bietet.

Durch Wechselwirkung äquimolekularer Mengen von Pentabromid und Silber- oder Kalium-Acetat haben Zincke und Tripp in sehr schlechter Ausbeute ein alkaliunlösliches Monoacetat vom Schmp. 148—152° erhalten, für das Zincke seinerzeit die Wahl zwischen den Formeln



offen liess.

Nachdem sich Zincke¹⁾ neuerdings meiner Ansicht, dass die alkaliunlöslichen Acetate den Phenolbromiden analog constituirt sind, angeschlossen hat, sind beide Formeln fallen zu lassen. Da die Halogenatome in paraständigen Seitenketten am reaktionstüchtigsten zu sein scheinen, kann man dem Acetat mit Vorbehalt die Formel

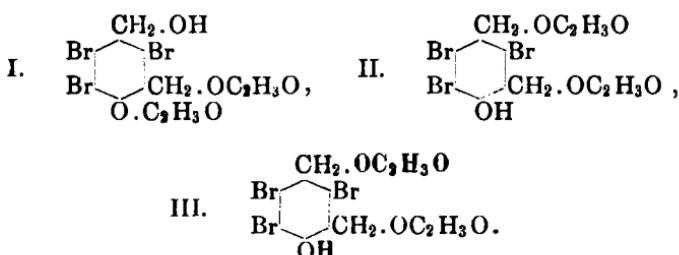


¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 243.

ertheilen. Auf eine weitere Untersuchung der Verbindung musste leider verzichtet werden, da auch wir sie nur in sehr geringen Mengen erhalten konnten. Auch wenn man nur ein Mol.-Gew. Silber- oder Natrium-Acetat anwendet, wird bei der Reaction doch auch das zweite seitenständige Bromatom angegriffen, und man bekommt in Folge dessen ein schwer zu trennendes Gemisch von Diacetat, Monoacetat und unverändertem Pentabromid.

Um so leichter lässt sich das bei 172° schmelzende Diacetat gewinnen, das bereits von Ziegler und mir¹⁾ durch Einwirkung von überschüssigem Natriumacetat auf das Pentabromid dargestellt worden ist. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man das oben erwähnte Oxyglykol längere Zeit mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt.

Die von Tripp dem Körper ertheilte Formel I kann nicht in Betracht kommen; es handelt sich vielmehr nur darum, ob die Substanz eine gewöhnliche Diacetylverbindung des Tribromoxyxylyenglykols von der Formel II ist, oder ob in ihr ein den Phenolbromiden analoges, reactionsfähiges Acetat (Formel III) vorliegt. Das Ver-

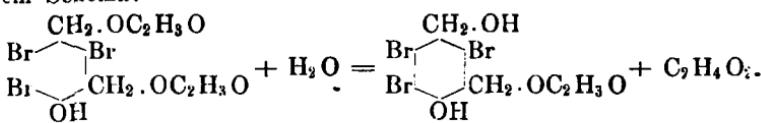


halten der Verbindung gegen Alkali und Alkohole spricht für die erstere Annahme, denn in fein vertheiltem Zustand löst sie sich glatt in stark verdünntem Alkali auf und wird durch kurzes Kochen mit Alkoholen nicht verändert.

Allerdings wird die Substanz beim Auflösen in Alkalien sofort verseift; auch gelingt es durch längere Einwirkung von wässrigem Aceton in der Kälte einen Essigsäurerest aus ihr abzuspalten. Indessen widerspricht dies nicht der Annahme, dass der Körper eine normale Diacetylverbindung ist. Dass der zweite Essigsäurerest haften bleibt, ist im Einklang mit Beobachtungen, denen zu Folge Acetylverbindungen von bromirten *o*-Oxyalkoholen erheblich beständiger als die betreffenden Paraverbindungen sind. Die Ein-

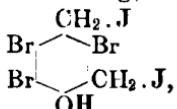
¹⁾ Diese Berichte 29, 2354.

wirkung von Wasser auf das Diacetat entspricht somit wahrscheinlich dem Schema:



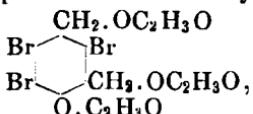
Lässt man auf 1 Mol.-Gew. Diacetat genau 1 Mol.-Gew. Natron in verdünnter, wässrig-alkoholischer Lösung einwirken, so wird gleichfalls ein Mol.-Gew. Essigsäure abgespalten; der entstandene Körper besitzt jedoch gänzlich andere Eigenschaften, als das zuvor erwähnte Product, mit dem er vielleicht isomer ist. Da die beiden Verbindungen schwierig in grösserer Menge völlig rein zu beschaffen sind, so konnten sie bis jetzt noch nicht genügend untersucht werden; die Frage nach ihrer Constitution bleibt daher vorläufig noch offen; auch ihre empirische Zusammensetzung bedarf noch sichererer Feststellung.

Durch Bromwasserstoff wird die Diacetylverbindung in der Kälte wie in der Wärme in das Pentabromid zurückverwandelt. Wendet man statt dessen Jodwasserstoff an, so entsteht eine dem Bromid vollkommen analoge Jodverbindung,



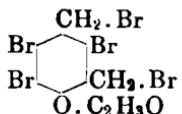
die leicht ihre beiden Jodatome gegen andere Elemente und Radicale austauscht.

Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt das Diacetat in die schon von Zincke und Tripp erhaltene Triacetylverbindung,



um, über deren Constitution kein Zweifel sein kann. Bequemer gewinnt man diese Verbindung direct aus dem Pentabromid, indem man dieses mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht.

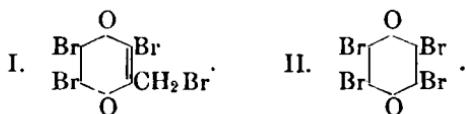
Endlich ist noch die fünffach gebromte Acetylverbindung zu erwähnen, die Zincke durch Erhitzen des Pentabromids allein mit Essigsäureanhydrid erhielt. Nach Analogien kommt dem Körper die Formel



zu, die ihm auch Zincke beilegt. Besonders bewiesen wurde diese Formel durch einen Reductionsversuch, bei dem glatt die Acetylverbindung des gewöhnlichen Tribrom-m-xylens entstand.

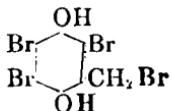
Nicht vereinbar mit jener Formel war dagegen die Angabe von Zincke, dass der Körper beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat nicht ein Triacetat, sondern das oben besprochene Diacetat liefern sollte. Wiederholungen dieses Versuches haben indessen ergeben, dass jene Angabe auf einem Irrthum beruht. Wie die oben gegebenen Formeln es erwarten lassen, liefert thatsächlich die fünf-fach bromirte Acetylverbindung das auf anderem Wege gewonnene Triacetat und nicht das Diacetat; man muss nur das Kochen mit Natriumacetat und Eisessig mehrere Stunden fortsetzen, da die Umsetzung ziemlich langsam verläuft.

Nach früheren Erfahrungen werden bromreiche Phenolderivate durch Salpetersäure in der Regel in Chinone übergeführt, eine Reaction, die vielfach zu Constitutionsbestimmungen benutzt werden kann. Auch das Pentabromid des *m*-Xylenols wird durch Salpetersäure zu einem Chinon oxydirt. Erwartet wurde ein vierfach bromirtes Toluchinon von der Formel I. Dieser Körper konnte jedoch niemals aus dem Pentabromid gewonnen werden, vielmehr führte die Reaction regelmässig zur Bildung von Bromanil (Formel II).



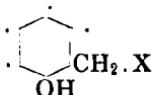
Dagegen entsteht das erwähnte Toluchinonderivat, wenn an Stelle des Pentabromids das Diacetat oder der aus dieser Verbindung durch Behandlung mit einem Aequivalent Alkali entstehende, einfach acetylirte Körper mit Salpetersäure digerirt wird. Hierbei findet neben der Oxydation gleichzeitig ein Austausch eines Essigsäurerestes durch Brom statt; die Reaction ist somit ziemlich complicirt, und die Ausbeuten an dem Chinon sind in Folge dessen mässig. Beweisend für die Constitution des Chinons ist, dass es durch Zinkstaub und Eisessig mit grösster Leichtigkeit in das bekannte Tribromtoluchinon verwandelt wird.

Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure können vielfach Chinone zu den betreffenden Hydrochinonen reducirt werden. Diese Reaction wurde auf das Tetrabromtoluchinon angewendet, in der Erwartung, dass hierbei ein alkaliunlösliches Phenolbromid von der Formel



entstehen würde. Auffallenderweise löste sich aber das erhaltene Reduktionsproduct glatt in Alkali auf, obwohl es nach den Analysen die erwartete Zusammensetzung besass. Leider musste die Untersuchung

dieser Verbindung wegen Mangels an Material vorläufig abgebrochen werden. Es bleibt daher noch fraglich, ob jenem Körper wirklich die obige Formel zukommt. Sollte sich dies bestätigen, so würde damit erwiesen sein, dass entgegen der allgemeinen Regel auch Verbindungen von dem Typus

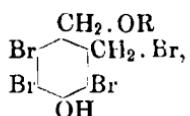


unter Umständen den Charakter gewöhnlicher Phenole besitzen können.

Das isomere Pentabromid des as. *o*-Xylenols ist noch nicht beschrieben worden. Dargestellt wurde die Verbindung zuerst von Hrn. van de Rovaart; die Untersuchung ihrer Umwandlungsproducte wurde anfänglich von dem genannten Herrn und Hrn. W. Wolff, später in umfassender Weise von Hrn. R. Frhr. v. Erggelet durchgeführt.

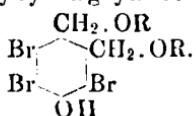
Das neue Pentabromid schmilzt bei 149 — 150°. Es wird wie die isomere Verbindung durch Erhitzen des dreifach bromirten Stammphenols mit überschüssigem Brom im Rohr gewonnen. Seine Bildung erfolgt jedoch wesentlich schwieriger, denn statt auf 100° muss man auf 130° erhitzen, um gute Ausbeuten zu erzielen, ein neuer Beweis dafür, dass metaständige Methylgruppen schwieriger bromirt werden, als orthoständige.

Wie zu erwarten war, besitzt dieses Pentabromid im Gegensatz zu dem isomeren nur ein leicht bewegliches Bromatom. So entstehen aus ihm bei kurzem Kochen mit Alkoholen Verbindungen von dem Schema



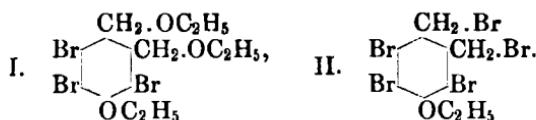
die echte Phenole sind, sich glatt in verdünnten Alkalien lösen, jedoch in dieser Lösung allmählich verändert werden, da das Alkali auf das seitenständige Brom einwirkt.

Kocht man das Pentabromid viele Stunden mit Alkoholen, oder besser, erhitzt man es im Rohr mit Alkoholen auf höhere Temperatur, dann wird auch das zweite seitenständige Bromatom gegen Alkoholreste ausgetauscht und es entstehen die Dialkyläther eines dreifach gebromten Oxy-xylyenglykols von der Formel

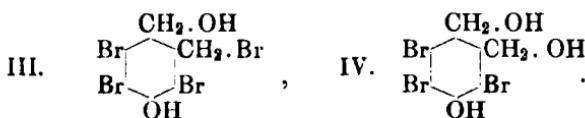


Alle diese Verbindungen werden von Bromwasserstoff leicht in das Pentabromid zurückverwandelt; ist aber auch das Wasserstoffatom

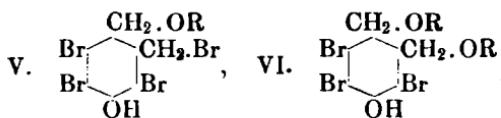
des Phenolhydroxyls substituiert, so entstehen bei der Einwirkung von Bromwasserstoff die entsprechenden Derivate des Pentabromids, beispielsweise aus dem Triäthyläther (Formel I) die Verbindung der Formel II:



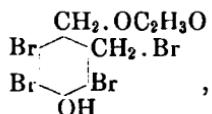
Wässriges Aceton ersetzt gleichfalls zunächst nur ein Bromatom durch Hydroxyl unter Bildung eines Bromhydrins von der Formel III. Erst durch andauerndes Kochen mit Aceton und Wasser wird auch das zweite Bromatom der Seitenketten in gleicher Weise ersetzt; das Glykol (Formel IV) entsteht jedoch nur in sehr geringer Menge, da Nebenreaktionen überwiegen.



Dass das Bromhydrin schon durch Digestion mit Alkoholen ätherifiziert, d. h. in Verbindungen des Typus V übergeführt wird, entspricht dem Verhalten analoger bromreicher Para-Phenolalkohole. Interessanter ist, dass das erwähnte Glykol bei gleicher Behandlung Dialkyläther (Formel VI) liefert, also in derartigen Bromproducten auch eine metaständige Carbinolgruppe ungewöhnlich leicht ätherifizierbar ist.



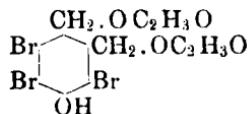
Während bei dem Pentabromid des *m*-Xylenols der glatte Austausch eines Bromatoms gegen den Rest der Essigsäure nicht gelingt, die Reaction vielmehr leicht bis zur Bildung eines Diacetats fortschreitet, erhält man umgekehrt aus der Ortho-Verbindung mit grösster Leichtigkeit das Monoacetat,



als Hauptproduct, auch wenn man das Pentabromid mit überschüssigem Natriumacetat kurze Zeit in Eisessig erhitzt.

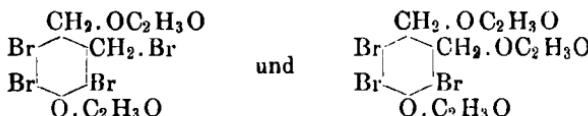
Dieses Monoacetat scheint ein normales Phenol zu sein, denn es löst sich glatt in Alkali und wird durch kurzes Kochen mit Alkohol nicht verändert; wenigstens konnte eine gegentheilige Angabe des Hrn. Wolff von Hrn. Frhr. v. Erggelet nicht bestätigt werden.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, ein Diacetat von der Formel



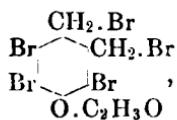
in reiner Form darzustellen, vielmehr entstanden bei allen dabin ziellenden Versuchen schmierige Producte, die offenbar Gemische darstellten und nicht gereinigt werden konnten.

Dagegen bot die Gewinnung der beiden Verbindungen



keine Schwierigkeiten.

Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt das Pentabromid wie analoge Verbindungen ohne Abspaltung von Brom in die Penta-brommonoacetylverbindung,



um, deren Constitution durch Reduction zur Acetylverbindung des Tri-brom-*o*-xylenols sicher gestellt wurde.

Dass alle diese verschiedenen Acetate durch geeignete Behandlung mit Bromwasserstoff in das Pentabromid zurückverwandelt werden können, ist nach den Erfahrungen bei analogen Verbindungen selbstverständlich.

Da die alkaliunlöslichen Phenoljodide noch wenig untersucht sind, wurde das dem Pentabromid entsprechende Jodderivat, das Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenjodid,

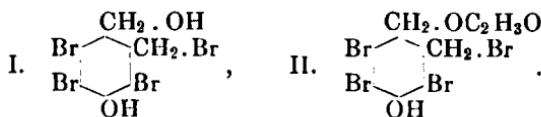


dargestellt und in einige Umwandlungsproducte übergeführt. Alle Verbindungen, welche durch Bromwasserstoff in das Pentabromid übergeführt werden, liefern mit gleicher oder noch grösserer Leichtigkeit jenes Jodid, wenn man Jodwasserstoff auf sie einwirken lässt.

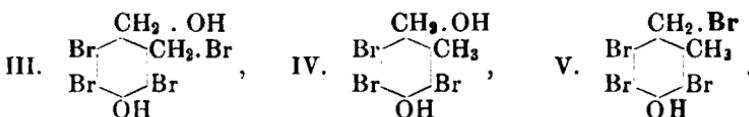
Auch aus dem Pentabromid selbst kann man auf diese Weise das Jodid gewinnen.

Dieses Jodid entspricht in seinem Verhalten gegen Alkalien, Alkohole, wässriges Aceton und andere Agentien auf das Genaueste dem Pentabromid. Von seinen beiden Jodatomen wird das eine äusserst leicht, das andere nur schwierig ausgetauscht. Die durch Ersatz eines Jodatoms entstandenen Verbindungen sind den betreffenden Bromderivaten analog, die durch doppelten Austausch hervorgegangenen Substanzen dagegen identisch mit den auf gleiche Weise dargestellten Umwandlungsproducten des Pentabromids.

Chlorwasserstoff wirkt wesentlich schwächer, als die beiden anderen Halogenwasserstoffsäuren. Leitet man z. B. unter den gleichen Bedingungen in verdünnte essigsaurer Lösungen des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins (Formel I) die drei Säuren gasförmig ein, so erzeugen Brom- und Jod-Wasserstoff das Pentabromid und das besprochene Dijodid; Salzsäure dagegen liefert kein entsprechendes Chlorid, sondern führt das Bromhydrin in den Essigsäureester von der Formel II über.



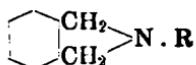
Weiter wurde eine Anzahl von Reductionsversuchen ausgeführt, um den Zusammenhang des von van de Rovaart und mir dargestellten Tetrabromids mit dem neuen Pentabromid zu erweisen. Die Umwandlung des Pentabromids und seiner Derivate in die entsprechenden Abkömmlinge des Tetrabromids gelingt leicht, wenn man zunächst das bewegliche Bromatom des Pentabromids durch irgend ein Radical ersetzt und dann das zweite seitenständige Bromatom durch Zinkstaub und Essigsäure herausnimmt. Auf diese Weise kann man z. B. das Bromhydrin (Formel III) in den Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol (Formel IV) überführen, der bei der Behandlung mit Bromwasserstoff das erwähnte Tetrabromid (Formel V) liefert. Umgekehrt wird das Tetrabromid durch Aceton und Wasser in den dreifach gebromten Alkohol verwandelt.



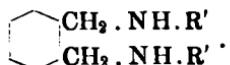
Diese partielle Reduction hochbromirter Phenole lässt sich in der angegebenen Weise regelmässig ausführen, wenn die in den Seitenketten befindlichen Bromatome verschiedene Reactionsfähigkeit besitzen, was bei Ortho-Meta- und Para-Meta-Verbindungen der Fall

ist. Man kann auf diesem Wege mitunter Constitutionsbestimmungen durchführen; ein Beispiel hierfür werde ich in einer späteren Mittheilung bringen.

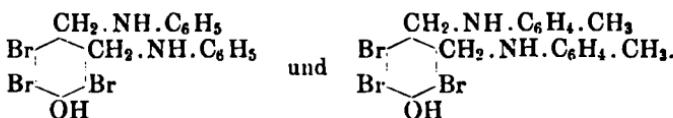
Während alle bisher besprochenen Umsetzungen des Pentabromids so verliefen, wie theoretisch vorauszusehen war, entsprach sein Verhalten gegen aromatische Basen nicht ganz den Erwartungen. Scholtz¹⁾ hat in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt, dass *o*-Xylylenbromid bei der Einwirkung primärer aromatischer Amine Derivate des Dihydroisoindols von dem allgemeinen Schema



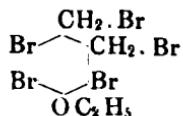
liefert; dass diese Ringbildung dagegen ausbleibt, wenn das Amin einen Substituenten in Orthostellung zur Amidogruppe besitzt. In diesem Falle entstehen zweiwertige Basen des Typus



Nach diesen Erfahrungen war zu erwarten, dass das Pentabromid des as. *o*-Xylenols durch Anilin gleichfalls in ein Dihydroisoindol-derivat übergeführt werden, mit *o*-Toluidin aber ein Ditoluidid liefern würde. Wider Erwarten entstanden aber in beiden Fällen zweiwertige Basen, nämlich die Verbindungen



Da dieser abweichende Verlauf der Reaction durch die eigenthümliche Constitution des Pentabromids bedingt sein konnte, wurden die Versuche mit dem Aethyläther des Pentabromids, der sicher ein normales Derivat des *o*-Xylylenbromids von der Formel

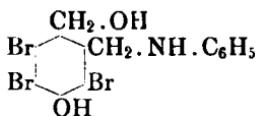


ist, wiederholt, jedoch mit demselben Ergebniss; denn auch in diesen Fällen wurde ebenso wie eine Ditoluido-, so auch eine Diauilio-Verbindung gebildet. Auch Ersatz des Anilins durch *p*-Toluidin änderte nichts an dem Verlauf der Reaction. Ebenso war es gleichgültig, ob in der Kälte oder in der Hitze, im offenen Gefäss oder im geschlossenen Rohr gearbeitet wurde.

¹⁾ Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707.

Dabei ist allerdings zu bemerken, dass nur die mit *o*-Toluidin dargestellten Verbindungen in krystallisirter Form erhalten werden konnten, während die entsprechenden Anilin- und *p*-Toluidin-Derivate trotz aller Bemühungen amorphe Pulver blieben, die bei jedem Krystallisationsversuche verharzten. Die Umsetzung der bromirten Verbindungen mit diesen Basen verläuft also weniger glatt, und es ist nicht ausgeschlossen, dass die Reactionsprodukte kleine Mengen der erwarteten Dihydroisoindolderivate enthielten; eine grössere Beimengung dieser Substanzen erscheint jedoch ausgeschlossen, da zahlreiche Analysen der nach Möglichkeit gereinigten Pulver ausnahmslos gut oder mit genügender Annäherung auf die Formeln von Dianilidoverbindungen stimmten.

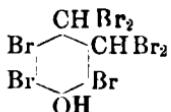
Auch auf Umwegen konnten jene Dihydroisoindole nicht erhalten werden. Beispielsweise versuchte man die leicht zugängliche und gut krystallisirende Verbindung



durch Abspaltung von Wasser in ein Dihydroisoindol zu verwandeln, jedoch erfolglos. Erhitzte man aber diese Substanz mit überschüssigem Anilin, so erhielt man dasselbe amorphe Dianilidoderivat, das durch directe Einwirkung von Anilin auf das Pentabromid entstand.

Wegen der mangelhaften Beschaffenheit der Präparate kann auf diese Versuche nicht viel Werth gelegt werden, und es ist nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Bedingungen doch die Bildung von Dihydroisoindolen gelingt; immerhin geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass das Pentabromid und seine Derivate wenig Neigung besitzen, mit Anilin und ähnlichen Basen solche Körper zu bilden, dass also die besprochene Ringschliessung voraussichtlich nicht nur von der Constitution der reagirenden Base, sonderu auch durch die Substituenten des Bromids beeinflusst wird.

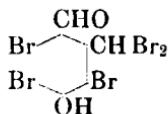
Von den beiden, eingangs erwähnten Heptabromiden kann die Orthoverbindung



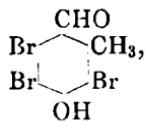
bequem und in ziemlich guter Ausbeute erhalten werden. Sie entsteht, wie Hr. van de Rovaart fand, wenn Tribrom-*o*-xylenol mit überschüssigem Brom im Rohr auf 175—190° erhitzt wird, und schmilzt bei 199°. Die Constitution dieses Körpers und seiner Umwandlungsprodukte ist von Hrn. Burrows aufgeklärt worden.

In ihrem allgemeinen Verhalten gegen Alkalien, Alkohole, wässriges Aceton, Essigsäureanhydrid u. s. w. zeigt die Substanz den Charakter der alkaliunlöslichen Phenolbromide. So wird sie von wässrigem Alkali nicht gelöst, aber allmählich verändert. Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sie ohne Verlust von Brom in eine Acetylverbindung, die sich zum Tribromxylenolacetat reduciren lässt.

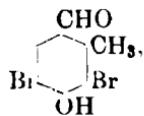
Charakteristisch für das Bromid ist, dass es von seinen sieben Bromatomen nur zwei leicht austauscht. Unter den hierbei entstehenden Verbindungen ist das Einwirkungsproduct von wässrigem Aceton das wichtigste, weil sich aus seinen Eigenschaften die Verteilung der Bromatome im Molekül des Heptabromids ergiebt. Der betreffende Körper ist nämlich nicht ein Phenolglykol, sondern ein Phenolaldehyd, dem nur die Formel



zukommen kann, wonach er als ein Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd zu bezeichnen ist. Allerdings ist es nicht gelungen, die Aldehydnatur der Verbindung durch Darstellung eines Oxims, Phenylhydrazons oder Azins zu erweisen, aber erstens schliessen die Analysen einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser, der einem Glykol zukommen würde, aus, und zweitens lässt sich die Substanz zu dem dreifach gebromten Aldehyd,



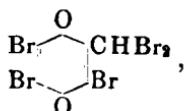
reduciren, der in normaler Weise ein Oxim liefert. Dass weder der dreifach, noch der fünffach gebromte Aldehyd durch alkalisches Kaliumpermanganat zu der entsprechenden Säure oxydiert werden können, ist eine Erscheinung, die nicht vereinzelt dasteht, sondern schon mehrfach bei *p*-Oxyaldehyden beobachtet worden ist. Bemerkt sei, dass im Gegensatz dazu, der entsprechende Dibromaldehyd,



durch Permanganat in alkalischer Lösung zur Säure oxydiert wird.

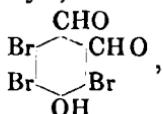
Dass sich in dem Pentabromaldehyd die Aldehydgruppe in Parastellung zum Hydroxyl befindet, ist zwar a priori nicht zu bezweifeln,

wurde aber durch Oxydation des Aldehyds mit Hülfe von Salpetersäure zu dem fünffach bromirten Toluchinon,



noch besonders festgestellt.

Auch das Vorhandensein einer CHBr_2 -Gruppe in dem fünffach gebromten Aldehyd liess sich beweisen, denn durch längeres Kochen mit Kalkmilch konnte der ursprüngliche Aldehyd in einem dreifach bromirten Oxyphthalaldehyd,



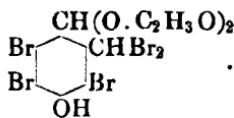
übergeführt werden.

Lässt man auf das Heptabromid statt wässrigen Acetons Alkohol einwirken, so entstehen die Acetale des fünffach gebromten Aldehyds von dem Schema:



Diese Acetale können auch durch Digeriren des Aldehyds mit Alkoholen auf dem Wasserbade gewonnen werden. Umgekehrt werden sie sehr leicht zum Aldehyd verseift, beispielsweise schon durch Auflösen in kalter starker Essigsäure.

Auch beim Aufkochen des Heptabromids mit Natriumacetat in Eisessig werden zwei Bromatome herausgenommen unter Bildung des Diacetats,

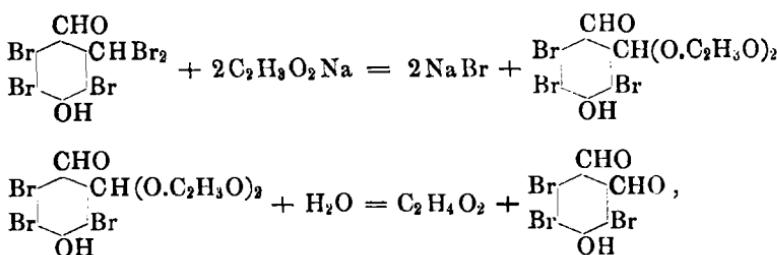


Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt diese Verbindung in ein Triacetat um, das übrigens nicht aus dem Pentabromaldehyd gewonnen werden kann, denn wenn man diesen Körper mit Essigsäureanhydrid kocht, so wird nur das Hydroxyl acetyliert, eine Anlagerung von Essigsäureanhydrid an die Aldehydgruppe findet nicht statt.

Die Acetale und ebenso das Diacetat werden von Bromwasserstoff nicht, wie man hätte erwarten können, in das Heptabromid zurückverwandelt, sondern in den fünffach bromirten Aldehyd übergeführt. Dieser Aldehyd ist gegen Bromwasserstoff beständig, selbst wenn man ihn in heißer essigsaurer Lösung andauernd mit diesem Reagens behandelt.

Bei der Darstellung des oben erwähnten Tribromoxyphthalaldehyds wurde eine Beobachtung gemacht, die noch nicht aufgeklärt ist. Das Rohproduct der Einwirkung von Kalkmilch auf den Pentabromaldehyd besteht nämlich aus einem Gemisch zweier Körper, die bei 202° und 245 – 247° schmelzen und nach zahlreichen Analysen beide die Zusammensetzung eines Tribromoxyphthalaldehyds zu besitzen scheinen. Beide sind echte Phenole, denn sie werden aus ihren Lösungen in verdünnten Alkalien beim Ansäuern unverändert zurückgewonnen. Ebenso liefern sie beide mit Essigsäureanhydrid Monoacetylverbindungen, die durch Verseifung mit alkoholischem Kali in die ursprünglichen Substanzen zurückverwandelt werden.

Da die niedriger schmelzende Verbindung in grösserer Menge entsteht und durch Behandlung des Pentabromaldehyds mit Natriumacetat und Verseifung des entstandenen Diacetats ausschliesslich gewonnen wird:



so darf man in ihr wohl den echten Tribromoxyphthalaldehyd erblicken. Die Natur der höher schmelzenden Substanz bleibt dagegen vorläufig noch dunkel.

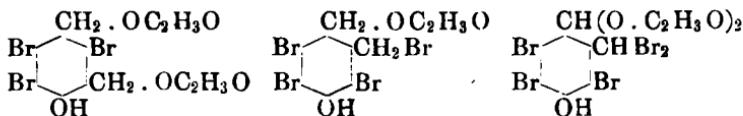
Das isomere Heptabromid des as. *m*-Xylenols fehlt noch. Einige vorläufige Versuche zu seiner Darstellung sind ungünstig verlaufen, und es ist daher für's Erste auf die Gewinnung dieser Substanz verzichtet worden, da nach dem eingehenden Studium der beiden Pentabromide und des *o*-Xylenolheptabromids eine weitere Ausdehnung der Untersuchung nach dieser Richtung hin nicht mehr nötig erschien.

Aus der Gesammtheit der vorstehenden und früher gemachten Mittheilungen geht mit Sicherheit hervor, dass ein beliebig hoch bromirtes Phenolbromid so viel leicht hewegliche Bromatome besitzt, als sich in ihm Bromatome in ortho- oder para-ständigen Methylgruppen befinden. Nach dieser Regel kann man in jedem Fall voraussagen, was für Derivate bei der Umsetzung irgendwelcher Phenolbromide mit anderen chemischen Stoffen entstehen werden. Zur Erläuterung diene die nachstehende kleine Tabelle, in der die Producte zusammengestellt sind, welche entstehen, wenn man die beiden Xylenolpenta-

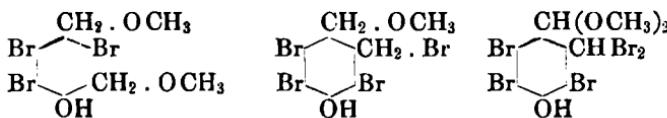
bromide und das Heptabromid kurze Zeit in der Hitze mit Natriumacetat, Methylalkohol und wässrigem Aceton behandelt:



mit Natriumacetat:



mit Methylalkohol:



mit wässrigem Aceton:

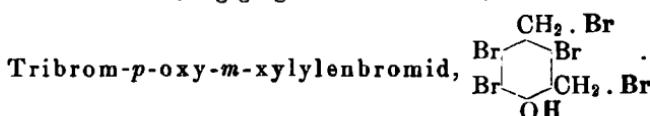


Die Beschreibung der in dieser Abhandlung besprochenen Verbindungen und Versuche findet sich in den folgenden drei Mittheilungen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

452. K. Auwers und W. Hampe: Ueber das Pentabromid des as. *m*-Xylenols.

(Eingegangen am 31. October.)



Zur Gewinnung dieses Körpers wurde nach der Vorschrift von Zincke und Tripp reines Tribrom-*m*-xylenol 10 Stunden mit der fünffachen Menge Brom im Rohr auf 100° erhitzt. Die Ausbente an fast reinem Pentabromid, das für sämmtliche Versuche verwendet werden konnte, betrug ungefähr 90 pCt. der Theorie. Ganz rein wurde die Verbindung durch dreimaliges Umkristallisiren aus Eisessig ge-