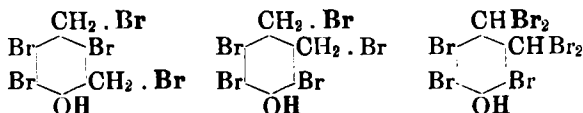
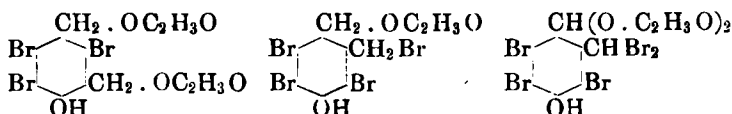


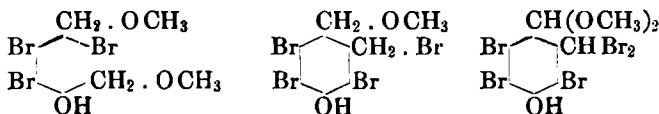
bromide und das Heptabromid kurze Zeit in der Hitze mit Natriumacetat, Methylalkohol und wässrigem Aceton behandelt:



mit Natriumacetat:



mit Methylalkohol:



mit wässrigem Aceton:

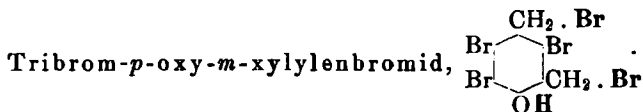


Die Beschreibung der in dieser Abhandlung besprochenen Verbindungen und Versuche findet sich in den folgenden drei Mittheilungen.

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 sämtliche Versuche verwendet werden konnte, betrug ungefähr 90 pCt. der Theorie. Ganz rein wurde die Verbindung durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig ge-

wonnen. Sie schmolz dann constant bei 172°; Tripp giebt 171—174° an.

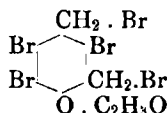
0.1636 g Subst.: 0.1130 g CO₂, 0.0190 g H₂O.

C₈H₅OBr₃. Ber. C 18.57, H 0.97.

Gef. » 18.84, » 1.29.

Acetylverbindungen.

Nach Angabe von Zincke wird das Pentabromid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die fünffach gebromte Acetylverbindung



übergeführt, die denselben Schmelzpunkt wie das Bromid haben soll. Näher beschrieben ist die Verbindung noch nicht.

Wir erhielten diese Substanz durch einstündiges Kochen des Bromids mit Essigsäureanhydrid und fanden, dass der Schmelzpunkt etwas höher liegt, denn nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz der Körper constant bei 180°. Die Ausbeute betrug 75 pCt. der Theorie.

0.2245 g Sbst.: 0.3764 g AgBr.

C₁₀H₇O₂Br₅. Ber. Br 71.57. Gef. Br. 71.36.

Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln und ist leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroïn.

Der Körper lässt sich mit grösster Leichtigkeit zur Acetylverbindung des Tribrom-*m*-xilenols reduciren.

2 g Substanz wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Eisessig erhitzt und mit etwa 0.5 g Zinkstaub versetzt. Sofort schäumte die Flüssigkeit heftig auf, und es entstand eine klare Lösung. Man kühlte schnell ab, filtrirte, fällte das Reactionsproduct durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und krystallisirte es einige Male aus heisser verdünnter Essigsäure um.

Das so erhaltene Product schmolz constant bei 115—116°, bildete glänzende Prismen und war in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

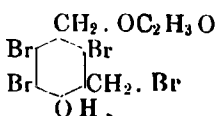
0.1628 g Sbst.: 0.2283 g AgBr.

C₁₀H₉O₂Br₃. Ber. Br 59.85. Gef. Br. 59.68.

Zum Vergleich wurde Tribrom-*m*-xilenol acetylirt. Beide Präparate erwiesen sich als identisch.

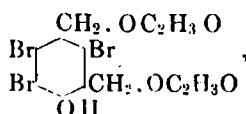
Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Silber- oder Kalium-Acetat auf 1 Mol.-Gew. Pentabromid haben Zincke und Tripp ein alkaliumlösliches

Monoacetat vom Schmp. 148—152° erhalten, dem voraussichtlich die Formel



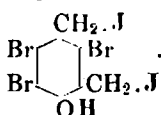
zukommt. Wir können die Angaben bestätigen; eine nähere Untersuchung war wegen der sehr schlechten Ausbeuten nicht möglich.

Das Diacetat,



ist schon beschrieben worden. Sein Schmelzpunkt liegt entsprechend früheren Angaben bei 172 ; Tripp fand 170°.

Bromwasserstoff verwandelt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Diacetat in das Pentabromid. Jodwasserstoff erzeugt das analoge Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenjodid,



Man kann zur Darstellung dieses Körpers Jodwasserstoffgas in eine auf etwa 50° erwärmte Lösung des Diacetats in Eisessig einleiten. Schon in der Wärme scheiden sich rosettenförmig verwachsene Nadeln aus, die nahezu reines Jodid sind. Völlig rein und in besserer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn man den Versuch in warmer benzolischer Lösung ausführt.

Das Jodid schmilzt bei 182—183°. Es lässt sich am besten aus Eisessig umkrystallisiren, während es in kochendem Benzol oder Lignoïn leicht etwas Jod abspaltet. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Aceton, schwerer in Benzol, Eisessig und Lignoïn. Von wässrigem Alkali wird der Körper nicht aufgenommen, aber bei längerem Stehen zersetzt.

0.1360 g Sbst.: 0.2306 g Halogensilber.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr}_3\text{J}_2$. Ber. Halogensilber 169.2. Gef. Halogensilber 169.5.

In verdünntem Alkali löst sich das Diacetat klar auf, doch wird es durch Säuren nicht unverändert wieder ausgefällt. War das Alkali im Ueberschuss vorhanden, so stellt das Reactionsproduct ein amorphes, rothes Pulver dar, das sich über 200°, ohne zu schmelzen, allmählich zersetzt. In Benzol und Lignoïn ist dieser Körper unlöslich, in absolutem Alkohol schwer löslich. Eine Substanz von gleichen Eigenschaften entsteht, wenn man das Diacetat mit überschüssigem Ammoniak behandelt.

Da das Product nicht umkrystallisirt werden konnte, wurde es längere Zeit mit Benzol ausgekocht und dann analysirt.

0.1864 g Sbst.: 0.2697 g Bromsilber.

$C_6H_7O_3Br_3$. Ber. Br 61.38. Gef. Br 61.58.

Die Analyse stimmt auf die Formel eines Tribromoxyxylylen-glykols, $C_6Br_3(OH)(CH_2.OH)_2$; vielleicht stellt die Substanz ein Polymerisationsproduct dieses Glykols dar, doch ist es auch möglich, dass sie etwas weniger Wasser enthält als obiger Formel entspricht und das Anhydrid eines Polyglykols ist, da bei der Beschaffenheit der Substanz die Richtigkeit der Analyse zweifelhaft ist.

Um die Verharzung des Reactionsproductes zu vermeiden, suchte man die Verseifung der Diacetylverbindung schrittweise durchzuführen.

Eine bestimmte Menge reines Diacetat wurde in Alkohol gelöst und tropfenweise die äquimolekulare Menge Aetznatron in Form einer 2-procentigen, wässrig-alkoholischen Lösung zugegeben. Darauf erwärmte man die Flüssigkeit 10 Minuten auf dem Wasserbad, liess erkalten und fällte das Reactionsproduct mit viel Wasser aus. Anfangs fiel eine ölige Masse aus, die sich jedoch im Laufe eines Tages in ein Haufwerk gelblicher, glänzender Blättchen verwandelte.

Der Schmelzpunkt des Rohproducts lag bei 51—54°. In allen gebräuchlichen Mitteln war die Substanz sehr leicht löslich, doch konnte sie aus Petroläther umkrystallisirt werden und schmolz schliesslich bei 60°. Man erhielt so ein krystallinisches Pulver, das in verdünntem Alkali sich klar löste.

0.1194 g Sbst.: 0.1532 g AgBr.

0.1360 g Sbst.: 0.1731 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4Br_3$. Ber. Br 55.43. Gef. Br 54.61, 54.16.

Die theoretischen Zahlen sind unter der Annahme berechnet, dass das Diacetat eine Acetylgruppe verloren hat und in ein Monoacetyltribromoxyxylylenglykol, $C_6Br_3(OH)(CH_2.OH)CH_2.OC_2H_3O$, verwandelt worden ist. Die Brombestimmungen sind hierfür etwas zu niedrig ausgefallen. Leider konnte keine Verbrennung ausgeführt werden, da der Vorrath anderweitig verbraucht war und bei Versuchen, die Substanz von neuem darzustellen, keine krystallisirten Producte erhalten werden konnten. Die Natur des Körpers bleibt daher noch fraglich.

In mildester Form sollte die Verseifung durch Einwirkung kalten Wassers bewirkt werden; hierbei entstand jedoch wider Erwarten nicht das eben besprochene Product, sondern eine ganz andere Verbindung. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

2.3284 g reines Diacetat wurden in 50 ccm Aceton, das vorher sorgfältig von Säure befreit war, gelöst und dazu 30 ccm Wasser gefügt. Nachdem die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde ein Viertel davon mit viel Wasser versetzt, nach

einiger Zeit die ausgeschiedene, feste Substanz abfiltrirt, und im Filtrat durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge die Menge der abgespaltenen Essigsäure bestimmt. Es ergab sich, dass, auf die Gesamtmenge des angewandten Diacetats berechnet, 0.2314 g Essigsäure abgespalten worden waren. Nach Verlauf von weiteren 24 Stunden wurde ein zweites Viertel der ursprünglichen Lösung in gleicher Weise behandelt. Jetzt waren im Ganzen 0.3072 g Essigsäure gebildet worden. Den gleichen Werth fand man, als am dritten Tage das dritte Viertel untersucht wurde. Theoretisch sollten durch Abspaltung einer Acetylgruppe aus dem angewandten Diacetat 0.2943 g Essigsäure entstehen. Das kleine Mehr, welches die Titrationen ergaben, wird wohl darauf zurückzuführen sein, dass in den titrirten Flüssigkeiten noch geringe Mengen des Reactionsproductes gelöst waren.

Durch diesen Versuch ist festgestellt worden, dass von den beiden Acetylgruppen des Diacetats die eine lockerer gebunden ist, als die andere.

Das aus dem ersten Viertel erhaltene Rohproduct schmolz bei $216-218^{\circ}$, die anderen Präparate bei $221-225^{\circ}$; alle erweichten aber vorübergehend bei etwa 150° . Die vereinigten Substanzen wurden mehrfach aus Ligroin umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte.

Dieses reinste Product erlitt bei schnellem Erhitzen im Capillarröhrchen bei etwa 170° eine deutliche Veränderung und schmolz dann constant bei $230-232^{\circ}$. Es war leicht löslich in Eisessig, mässig in Benzol, Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Ligroin.

0.1564 g Subst.: 0.1599 g CO_2 , 0.0348 g H_2O .

0.1513 g Subst.: 0.1981 g AgBr.

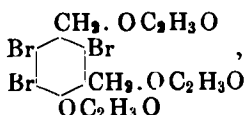
0.1114 g Subst.: 0.1453 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}_3$. Ber. C 27.71, H 2.08, Br 55.43.

Gef. » 27.89, » 2.47, » 55.72, 55.51.

Die Analysen stimmen gut auf die Formel eines monoacetylrten Tribrom-oxy-xylylenglykols, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OH})(\text{CH}_2.\text{OH})\text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$; indessen bedarf der Körper ebenso wie das anscheinend isomere Product vom Schmp. 60° noch weiterer Untersuchung.

Kocht man das Diacetat in Eisessig mit Natriumacetat, so wird es in das von Zincke und Tripp erhaltene Triacetat,



übergeführt. Den Schmelzpunkt $98-99^{\circ}$ und die sonstigen Eigenschaften des Körpers fanden wir der Beschreibung Tripp's entsprechend.

Entgegen der Angabe Zincke's kann dieser Körper auch aus der oben beschriebenen, fünffach gebromten Acetylverbindung (Schmp. 180°) durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat erhalten werden, doch verläuft die Reaction langsam. Als 2 g Pentabromacetat verarbeitet wurden, war nach dreistündigem Kochen die Reaction noch nicht ganz beendet, wohl aber nach weiteren drei Stunden. Das mit Wasser ausgefällte Rohproduct schmolz bei 82–86°; durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 98–99°.

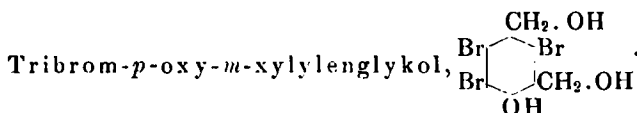
Um ganz sicher zu sein, dass wirklich das Triacetat vorlag, wurde die Substanz analysirt.

0.2270 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

0.1890 g Sbst.: 0.2070 g AgBr.

C₁₄H₁₃O₆Br₃. Ber. C 32.49, H 2.51, Br 46.41.

Gef. » 32.56, » 2.73, » 46.60.



Diese Verbindung, die Stammsubstanz der zuvor behandelten Acetylverbindungen, gewinnt man durch Einwirkung von heissem oder kaltem, wässrigem Aceton auf das Pentabromid. In der Hitze ist die Umsetzung in wenigen Augenblicken vollendet, doch arbeitet man zweckmässiger in der Kälte, da der Körper dann leichter rein und in besserer Ausbeute gewonnen wird.

Beispielsweise wurde eine Lösung von 5 g Pentabromid in 60 ccm kaltem Aceton mit so viel Wasser versetzt, dass gerade noch Alles in Lösung blieb. Nach 4 Stunden war eine kleine ausgefällte Probe in Alkali klar löslich, die Reaction also beendet. Nun wurde die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt und noch einige Stunden stehen gelassen. Alsdann hatte sich die Hauptmenge des Glykols als weisse krystallinische Masse ausgeschieden, die nur durch geringe Mengen einer roth gefärbten Substanz verunreinigt war. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol wurde der Körper völlig gereinigt.

0.2144 g Sbst.: 0.1896 g CO₂, 0.0321 g H₂O.

0.1193 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

C₈H₇O₃Br₃. Ber. C 24.55, H 1.79, Br 61.38.

Gef. » 24.12, » 1.66, » 60.99.

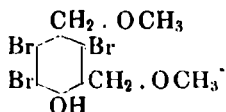
Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmp. 145–146°. In Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig ist sie leicht löslich, in Benzol schwer.

Löst man den Körper in kaltem Essigsäureanhydrid auf und lässt die Lösung einige Tage stehen, so erhält man das Diacetat vom Schmp. 172°.

Aether des Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenglykols.

Die Aether des beschriebenen Glykols entstehen, wenn man das Pentabromid mit Alkoholen kocht, bis eine ausgefällte Probe alkalilöslich ist. Der Dimethyl- und Diäthyl-Aether sind schon früher beschrieben worden; zur näheren Charakterisirung dieser Verbindungen wurden einige Versuche mit dem Dimethyläther angestellt.

Den Schmelzpunkt dieser Verbindung,



haben wir trotz häufigen Umkrystallisirens verschiedener Präparate in Uebereinstimmung mit den Angaben von Auwers und Frhr. v. Campenhausen constant bei 93–94° gefunden, während Tripp 98–99° angiebt.

Kochendes Essigsäureanhydrid wandelt den Körper in eine Acetylverbindung vom Schmp. 105° um.

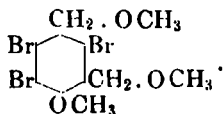
0.1056 g Sbst.: 0.1286 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}_3$. Ber. Br 52.06. Gef. Br 51.82.

Grosse, glänzende Nadeln aus Methylalkohol. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

Bromwasserstoff regenerirt schon in der Kälte aus dem Dimethyläther und seiner Acetylverbindung das Pentabromid, wenn man das Gas etwa 10 Minuten in eine concentrirte essigsäure Lösung der Verbindungen unter Kühlung mit Wasser einleitet.

Erhitzt man den Dimethyläther (1 Mol.) mit Natrium (1 At.), überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden im Rohr auf 100–120°, so entsteht der Trimethyläther des Glykols,



Man concentrirt die Reactionsflüssigkeit auf dem Wasserbade, fällt den Aether mit Wasser aus, verreibt das Rohproduct mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt es schliesslich aus Methylalkohol um.

0.1205 g Sbst.: 0.1563 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}_3$. Ber. Br 55.43. Gef. Br 55.20.

Kleine, weisse Nadelchen vom Schmp. 95–96°. Leicht löslich.

Aus diesem Körper verdrängt Bromwasserstoff gleichfalls nur zwei Methoxygruppen; das am Phenolsauerstoff haftende Methyl wird

nicht abgespalten. Das Reactionsproduct ist somit der Methyläther des Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylenbromids,



Diese Verbindung scheidet sich schon nach wenigen Minuten in feinen Nadelchen ab, wenn man in eine concentrirte essigsaure Lösung des Trimethyläthers bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff einleitet. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Methylalkohol wird der Körper gereinigt.

0.1265 g Sbst.: 0.3237 g AgBr.

0.1049 g Sbst.: 0.1846 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{OBr}_5$. Ber. Br 75.34. Gef. Br 75.25, 74.89.

Das Präparat schmolz nicht ganz scharf bei 165—168° und war ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.



Versetzt man eine benzolische Lösung von 1 Mol.-Gew. Pentabromid mit 4 Mol.-Gew. Anilin, die gleichfalls in Benzol gelöst sind, so scheidet sich sofort ein dichter Niederschlag von bromwasserstoffsauerm Anilin aus. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen, durch etwas Harz verunreinigten Rückstand, der durch Verreiben mit Alkohol und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von absolutem Alkohol mit wenig Chloroform gereinigt werden kann.

Wendet man nur 2 Mol.-Gew. Anilin auf 1 Mol.-Gew. Pentabromid an, so scheidet sich aus der benzolischen Lösung gleichfalls ein weisser Niederschlag aus, der aber nicht aus Anilinbromhydrat, sondern aus dem in kaltem Wasser unlöslichen bromwasserstoffsaueren Salz des Dianilids besteht. Nimmt man den Niederschlag in verdünntem Alkali auf und leitet Kohlensäure in die Lösung, so erhält man den gleichen Körper wie im anderen Falle.

0.1085 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 758 mm).

0.1272 g Sbst.: 0.1339 g AgBr.

0.0833 g Sbst.: 0.0866 g AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Br}_3$. Ber. N 5.18, Br 44.36.

Gef. » 5.10, » 44.79, 44.24.

Die Verbindung stellt ein gelbliches, krystallinisches Pulver dar und schmilzt constant, aber nicht ganz scharf bei 118—121°. In Chloroform und Benzol ist sie leicht löslich, ziemlich schwer in Alkohol.

Wenn man an Stelle des freien Pentabromids seine Acetylverbindung (Schmp. 180°) in benzolischer Lösung mit Anilin behandelt, d. h. in diesem Falle auf dem Wasserbade kocht, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung von bromwasserstoffsäurem Anilin und nach einigen Stunden ist die Reaction beendigt. Durch Verdunsten des Filtrates gewinnt man eine krystallinische Masse, die man zunächst mit verdünnter Essigsäure verreibt, um anhaftendes Anilin fortzuschaffen, und dann mehrfach aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

Der Körper krystallisirt in kleinen Nadeln, die constant bei 209° schmelzen. In Chloroform ist er leicht löslich, in Benzol, Alkohol und Eisessig mässig, in Ligroin schwer.

Der Bromgehalt der Substanz entspricht einer Monoacetylverbindung des zuvor beschriebenen Dianilids.

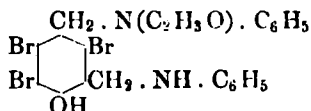
0.0996 g Sbst.: 0.0961 g AgBr.

0.1266 g Sbst.: 0.1228 g AgBr.

$C_{22}H_{19}O_2N_2Br_3$. Ber. Br 41.16. Gef. Br 41.05, 41.27.

Die Verbindung ist nicht, wie erwartet werden musste, unlöslich in Alkalien, sondern löst sich leicht in ihnen auf; sie kann auch längere Zeit mit verdünnter Natronlauge gekocht werden, ohne wesentlich angegriffen zu werden. Die zweite Brombestimmung bezieht sich auf ein derartig behandeltes Präparat.

Wie in der einleitenden Abhandlung ausgeführt worden ist, hat also bei der Umsetzung des fünffach bromirten Acetats mit Anilin eine Wanderung der Acetylgruppe stattgefunden und dem Körper vom Schmp. 209° kann mit Vorbehalt die Formel



ertheilt werden.

Kocht man diese Verbindung 1—2 Stunden mit Essigsäureanhydrid, so erhält man einen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin und wenig Chloroform constant bei 116—118° schmilzt und einer Brombestimmung zu Folge eine Diacetylverbindung des Dianilids ist.

0.1303 g Sbst.: 0.1177 g AgBr.

$C_{24}H_{21}O_3N_2Br_3$. Ber. Br 38.40. Gef. Br 38.44.

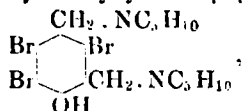
Die Substanz bildet weisse Nadelchen, die in warmem Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. In Alkalien ist der Körper unlöslich; beim Kochen mit Alkali wird eine Acetyl-

gruppe abgespalten und das Acetat vom Schmp. 209° zurückgebildet. Der Verbindung kommt somit die Formel



zu.

Das Tribrom-*p*-oxy-*m*-xylylendipiperidid,



wurde analog wie das Dianilid durch Vermischen benzolischer Lösungen von 1 Mol.-Gew. Pentabromid und 4 Mol.-Gew. Piperidin gewonnen, doch bot die Reindarstellung mitunter Schwierigkeiten. Bei manchen Versuchen hinterliess das benzolische Filtrat beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der ohne weitere Reinigung bei etwa 110° schmolz und durch Waschen mit wenig Alkohol auf den constanten Schmp. $115-117^{\circ}$ gebracht werden konnte. In anderen Fällen war aber das Rohproduct mit harzigen Beimengungen durchsetzt und liess sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen. In solchen Fällen musste die Base zunächst in ihr Quecksilberchloriddoppelsalz verwandelt werden, das aus einer lauwarmen Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Sublimatlösung als weisses, krystallinisches Pulver ausfiel. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 235° . Zur Zerlegung suspendirte man das fein verriebene Salz in stark verdünnter Salzsäure und leitete bei mässiger Wärme bis zur vollständigen Abscheidung des Schwefelquecksilbers Schwefelwasserstoff ein. Aus dem Filtrat wurde die Base durch Ammoniak gefällt und nach dem Trocknen zum Schluss mit Hilfe von Ligroin gereinigt.

Die Verbindung wurde als weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. $115-117^{\circ}$ erhalten. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war sie leicht oder ziemlich leicht löslich. Von verdünntem wässrigem Alkali wurde sie leicht aufgenommen.

0.2227 g Sbst.: 10.2 ccm N (16° , 752 mm).

0.2286 g Sbst.: 10.6 ccm N (19° , 758 mm).

0.1067 g Sbst.: 0.1136 g AgBr.

0.1399 g Sbst.: 0.1519 g AgBr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ON}_2\text{Br}_3$. Ber. N 5.33, Br 45.71.

Gef. » 5.28, 5.32, » 45.30, 46.18.

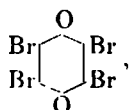
Den gleichen Körper erhielt man, als das Pentabromacetat (Schmp. 180°) mit Piperidin behandelt und das Reactionsproduct mit Hilfe des Quecksilbersalzes gereinigt wurde.

Oxydationsversuche.

Wenn man das Pentabromid mit der 20-fachen Menge Salpetersäure (1:2) auf dem Wasserbad digerirt, so wird es nach einiger

Zeit flüssig; bei weiterem Erhitzen erstarrt die ölige Masse allmählich und gleichzeitig hört die anfangs starke Entwicklung von Stickoxyden fast auf. Nach dem Abfiltriren wäscht man das Reactionsproduct mit kaltem Alkohol, um etwa unverändertes Pentabromid zu entfernen. Zurück bleiben glänzende, gelbe Blättchen, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

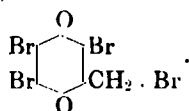
Die so erhaltene Verbindung ist Bromanil,



wie ein Vergleich mit einem auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten Präparat zeigte.

Behandelt man das Diacetat vom Schmp. 172° in derselben Weise, so nimmt die Reaction äusserlich den gleichen Verlauf. Das Reactionsproduct, gleichfalls glänzende gelbe Krystalle, schmilzt jedoch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei $258-259^{\circ}$, ist also verschieden von Bromanil, dessen Schmelzpunkt bei etwa 290° liegt.

Zu Folge einer Brombestimmung ist der Körper ein vierfach gebromtes Toluchiuon,

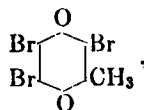


0.1048 g Subst.: 0.1795 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 72.90.

Das Chinon ist in Benzol und Aceton leicht, in Eisessig mässig, in Alkohol und Ligroin schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in goldgelben, glänzenden Blättchen.

Dass der Körper thatsächlich die angenommene Constitution besitzt, geht aus seinem Verhalten gegen Zinkstaub und Eisessig hervor; denn lässt man dieses Gemisch einen Augenblick auf die Verbindung einwirken, so wird sie zu dem bekannten Tribromtoluchiuon,



vom Schmp. 236° reducirt.

Das gleiche Tetrabromtoluchiuon entsteht, wenn das oben beschriebene vermuthliche Monoacetat vom Schmp. 60° mit Salpetersäure oxydirt wird.

Um das vierfach gebromte Chinon in ein Hydrochinon zu verwandeln, wurden einige Zebntelgramm der Substanz mit 5 ccm Eis-

essig und 5 ccm starker wässriger Bromwasserstoffsäure eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dieser Zeit war das Reactionsproduct klar in verdünntem Alkali löslich. Man versetzte nunmehr die heisse Flüssigkeit mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und liess dann erkalten. Hierbei schieden sich bräunliche Krystallnadeln aus, die nach mehrfachen Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei $226-227^{\circ}$ schmolzen.

Die Verbindung ähnelt in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem gebromten Chinon, doch ist sie schwerer löslich in Benzol und unterscheidet sich ausserdem scharf von dem Chinon durch ihre unerwartete Löslichkeit in Alkalien.

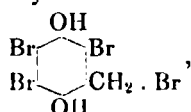
0.1167 g Sbst.: 0.0843 g CO_2 , 0.0174 g H_2O .

0.1036 g Sbst.: 0.1773 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_4$. Ber. C 19.09, H 0.91, Br 72.72.

Gef. » 19.70, » 1.66, » 72.83.

Die Analysen deuten darauf hin, dass der Körper das dem Chinon entsprechende Tetrabromhydrotoluchinon,



ist. Leider wurde die Verbindung bisher in so geringen Mengen gewonnen, dass auf eine nähere Untersuchung vorläufig verzichtet werden musste; die obige Formel kann daher nur mit Vorbehalt gegeben werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

453. K. Auwers und R. Frhr. v. Erggelet: Ueber das Pentabromderivat des as. *o*-Xylenols¹⁾.

(Eingegangen am 31. October.)

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \\ | \\ \text{Br} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \\ | \quad \quad | \\ \text{Br} \quad \quad \text{Br} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ (v. d. R.).

Das Pentabromderivat des as. *o*-Xylenols entsteht, wenn Tribrom-*o*-xylenol mit überschüssigem Brom im Rohr auf etwa 130° erhitzt wird. Zweckmässig verarbeitet man Portionen von 5 g Tribrom-xylenol, die man mit $25 \text{ g} = 8.3 \text{ ccm}$ Brom versetzt. Die Ausbeute

¹⁾ Eine Anzahl der in dieser Arbeit beschriebenen Körper ist von den HHrn. H. van de Roovaart und W. Wolff zuerst dargestellt, meist aber erst von Hrn. Frhr. v. Erggelet näher untersucht worden. Der Antheil der genannten Herren ist durch ein beigefügtes (v. d. R.) und (W.) kenntlich gemacht.