

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.

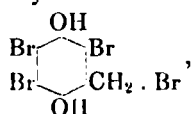
0.1167 g Sbst.: 0.0843 g  $\text{CO}_2$ , 0.0174 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

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*-Xylenols<sup>1)</sup>.

(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  $130^{\circ}$  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

<sup>1)</sup> 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.

und Reinheit des Reactionsproductes hängt sehr von der Art des Erhitzens ab; es empfiehlt sich, das Rohr sehr langsam anzuwärmen, sodass es 3—4 Stunden dauert, bis die Temperatur von  $130^{\circ}$  erreicht ist, und dann noch weitere 7 Stunden die Temperatur auf dieser Höhe zu halten. Nach dem Oeffnen der Röhren, in denen starker Druck herrscht, wird der darin enthaltene Krystallkuchen mit wenig Eisessig herausgespült, mit Eisessig gewaschen, abgesaugt und schliesslich aus dem gleichen Mittel umkrystallisirt. Aus 50 g o-Xylenol, das zunächst in sein Tribromderivat verwandelt wird, erhält man bei sorgfältigem Arbeiten 160—170 g reines Pentabromid, d. h. 75—80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.1267 g Sbst.: 0.0864 g  $\text{CO}_2$ , 0.0160 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1472 g Sbst.: 0.2007 g AgBr.

0.1442 g Sbst.: 0.2612 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr}_5$ . Ber. C 18.57, H 0.97, Br 77.37.

Gef. » 18.60, » 1.40, » 77.09, 77.05.

Der Körper krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmp.  $149\text{--}150^{\circ}$ . In der Kälte ist er in den meisten Mitteln schwer löslich; in der Hitze wird er von Eisessig, Essigester, Benzol und Xylol leicht aufgenommen, schwer von Ligroïn.

Von wässrigen Alkalien wird die Substanz nicht gelöst, bei längerer Berührung jedoch verändert. Alkohole, wässriges Aceton und ähnliche Stoffe wandeln sie in alkalilösliche Verbindungen um.

$\text{C}_6\text{Br}_3(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (v. d. R.).

Zur Ueberführung des Pentabromids in seine Monoacetylverbindung kocht man es etwa eine Stunde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig auf den constanten Schmp.  $127\text{--}128^{\circ}$  gebracht.

0.1109 g Sbst.: 0.1860 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_5$ . Ber. Br 71.57. Gef. Br 71.39.

Der Körper bildet feine, oft kugelförmig verwachsene Nadeln, die in Alkohol und Ligroïn auch in der Hitze nur wenig löslich sind, leicht dagegen in anderen heissen Mitteln.

Kochender Alkohol und heisses wässriges Alkali greifen die Verbindung nur langsam an.

An Reductionsmittel giebt das Acetat leicht zwei Bromatome ab und wird hierbei in die Acetylverbindung des gewöhnlichen Tribrom-o-xylenols (W.) verwandelt. Fügt man z. B. zu einer Lösung der Substanz in heissem Eisessig ein wenig Zinkstaub, kocht kurz auf und füllt aus dem Filtrat das Reductionsproduct mit Wasser aus, so erhält man einen weissen Körper, der nach dem Umkrystalli-

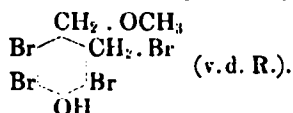
siren aus Eisessig bei 111—112° schmilzt und das erwähnte Acetat ist. Die Verbindung krystallisirt in kleinen Prismen von starkem Glanz und ist in den meisten Mitteln leicht löslich.

0.1900 g Sbst.: 0.2681 g AgBr.

$C_{10}H_9Br_3O_2$ . Ber. Br 59.85. Gef. Br 60.03.

Durch Kochen von Tribrom-*o*-xylenol mit Essigsäureanhydrid entsteht der gleiche Körper.

Methyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins,



Die Substanz entsteht, wenn man das Pentabromid wenige Minuten mit Methylalkohol kocht. Längeres Kochen schadet nichts, da das Bromatom in der metaständigen Seitenkette nur schwer gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht wird. Das mit Wasser gefällte Reactionsproduct wird aus Methylalkohol umkrystallisirt.

0.0986 g Sbst.: 0.1587 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_4$ . Ber. Br 68.37. Gef. Br 68.50.

Rosettenförmig verwachsene Nadelchen aus Eisessig oder Methylalkohol. Leicht löslich in heissen, organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin. Schmp. 132—133°.

Von verdünnter Natronlauge wird der Aether leicht und klar gelöst. Lässt man aber die Lösung einige Zeit stehen, so wird allmählich Brom abgespalten und ein amorpher Körper ausgeschieden. Die Schnelligkeit der Reaction hängt von der Stärke des Alkalis ab. Säuert man kurz nach erfolgter Lösung an, so erhält man den unveränderten Aether zurück, der somit eine gewisse Beständigkeit gegen Alkali besitzt.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper in eine Monoacetylverbindung (W.) übergeführt. Auffallender Weise konnte diese Substanz nicht auf einen scharfen Schmelzpunkt gebracht werden, sondern schmolz regelmässig zwischen 80° und 90°, obwohl die verschiedensten Krystallisationsmittel benutzt wurden und die erhaltenen Krystalle, centrisch angeordnete Nadeln, vollkommen einheitlich aus-sahen.

0.2026 g Sbst.: 0.2995 g AgBr.

$C_{11}H_{10}Br_4O_3$ . Ber. Br 62.75. Gef. Br 62.90.

Kocht man den Methyläther mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat etwa 1 Stunde, so wird nicht nur das Phenolhydroxyl acetyliert, sondern gleichzeitig auch das noch in der Seitenkette befindliche Bromatom durch den Rest der Essigsäure ersetzt.

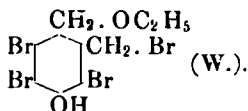


(W.), krystallisiert aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 101—102° und ist in den meisten Mitteln leicht löslich.

0.1633 g Sbst.: 0.1897 g AgBr.

$C_{13}H_{13}Br_3O_5$ . Ber. Br 49.03. Gef. Br 49.28.

Aethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins,



Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man das Pentabromid etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols, fällt das Reaktionsproduct mit Wasser aus und krystallisiert es aus Eisessig um.

Schiefwinklige Prismen vom Schmp. 124—125°. Leicht löslich in kaltem Aether und Benzol, heissem Alkohol und Chloroform, mässig in Eisessig, schwer in Ligroin.

0.1902 g Sbst.: 0.2977 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_4O_2$ . Ber. Br 66.31. Gef. Br 66.61.

Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat aus diesem Körper entstehende Diacetylverbindung,  $C_6Br_3(O.C_2H_5O)(CH_2.OC_2H_5)CH_2.O.C_2H_5O$  (W.), krystallisiert aus Ligroin in glänzenden Blättchen, die bei 105—107° schmelzen und in den üblichen organischen Mitteln leicht löslich sind.

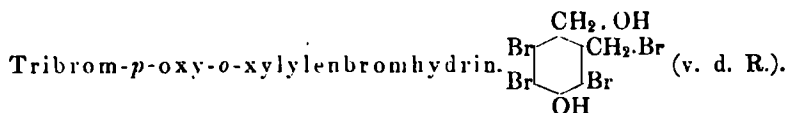
0.2114 g Sbst.: 0.2616 g  $CO_2$ , 0.0628 g  $H_2O$ .

0.1984 g Sbst.: 0.2220 g AgBr.

$C_{14}H_{15}Br_3O_5$ . Ber. C 33.40, H 2.98, Br 47.71.

Gef. » 33.75, » 3.30, » 47.61.

Leitet man Bromwasserstoffgas in eine heisse, essigsäure Lösung des Aethyläthers, so wird glatt das Pentabromid zurückgebildet.



Will man diesen Alkohol rasch darstellen, so löst man das Pentabromid (2 g) in heissem Aceton (20 ccm) und lässt allmählich in die unter Rückfluss siedende Lösung Wasser (20 ccm) eintropfen. Man lässt dann noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde sieden, fällt den gebildeten Alkohol mit Wasser aus und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Benzol.

Ein reineres Product und bessere Ausbeuten erhält man, wenn man in der Kälte arbeitet. 10 g Pentabromid werden in 50 ccm kaltem Aceton gelöst und mit Wasser versetzt, bis eben eine bleibende Trübung eintritt. Es sind hierzu etwa 18 ccm Wasser erforderlich. Die Lösung lässt man über Nacht verschlossen stehen und dann in einer flachen Schale freiwillig eindunsten. Die Hauptmenge des Alkohols scheidet sich dabei in derben, farblosen, rosettenförmig verwachsenen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht auf den constanten Schmp. 166–167° gebracht werden.

0.1396 g Sbst.: 0.1090 g CO<sub>2</sub>, 0.0288 g H<sub>2</sub>O.

0.2137 g Sbst.: 0.1686 g CO<sub>2</sub>, 0.0328 g H<sub>2</sub>O.

0.1374 g Sbst.: 0.2260 g Ag Br.

0.1277 g Sbst.: 0.2094 g Ag Br.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 21.14, H 1.32, Br 70.47.

Gef. » 21.29, 21.52, » 2.29, 1.70, » 69.98, 69.76.

Der Körper krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln. Von Essig, Essigester, Aether und Xylol wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen, ebenso von heissem Benzol; in Ligroin ist er sehr schwer löslich.

Durch Bromwasserstoffgas wird der Alkohol in heisser, essigsaurer Lösung leicht in das Pentabromid zurückverwandelt.

Wässrige Alkalien lösen ihn glatt; bei längerem Stehen zersetzen sich die Lösungen.

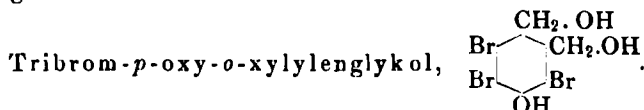
Wie andere bromreiche Phenolalkohole wird die Verbindung schon durch Kochen mit Alkoholen im offenen Gefäss in seine Alkoholäther übergeführt. Als beispielsweise 5 g von dem Alkohol 7 Stunden mit 50 ccm Methylalkohol unter Rückfluss gekocht worden waren, konnte aus dem Reactionsproduct der oben beschriebene Methyläther vom Schmp. 132–133° isolirt werden.

Die Identität wurde überdies durch eine Brombestimmung festgestellt.

0.1716 g Sbst.: 0.2869 g Ag Br.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 68.37. Gef. Br 68.66.

Die Ausbeute war allerdings schlecht, weil bei dem langen Kochen auch zum Theil das Bromatom der metaständigen Seitenkette herausgenommen worden war.



Es gelang nicht, ein Verfahren auszuarbeiten, welches eine glatte Umwandlung des eben beschriebenen Phenolalkohols in diesen Körper gestattet hätte, vielmehr entstanden bei allen Versuchen Gemische, aus denen sich das gewünschte Glykol nur in geringen Mengen isoliren liess. Als Beispiel diene folgender Versuch:

5 g Bromhydrin (Schmp. 166—167°) wurden mit 50 ccm Aceton und 10 ccm Wasser 4 Tage — täglich etwa 9 Stunden — am Rückflusskühler digerirt und überdies täglich mit weiteren 5 ccm Wasser versetzt. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schieden sich theils farblose, theils bräunliche Nadeln ab, die abfiltrirt und so lange mit Wasser gewaschen wurden, bis das Filtrat mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Dieses Rohproduct wurde mit 20 ccm Aceton und 10 ccm Wasser nochmals 8 Stunden gekocht. Diesmal hinterliess die Lösung beim Eindunsten eine bräunliche Gallerte; in dem Filtrat liess sich Bromwasserstoff nachweisen, die Reaction war also nach den ersten vier Tagen noch nicht beendet gewesen. Das Reactionsproduct wurde nunmehr in reinem Aceton aufgenommen und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen. Allmählich schieden sich gelbe Kryställchen ab, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 185° schmolzen und einer Brombestimmung zu Folge das gesuchte Glykol waren.

0.1035 g Sbst.: 0.1490 g AgBr.

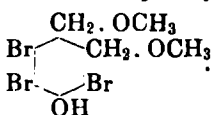
$C_8H_7O_3Br_3$ . Ber. Br 61.38. Gef. Br 61.27.

Versuche, das Glykol durch Einwirkung von Alkali aus dem Bromhydrin zu gewinnen, blieben erfolglos; es entstanden regelmässig hochschmelzende, alkaliunlösliche Producte.

Erwähnt sei noch ein Versuch, bei dem 10 g Phenolalkohol mit 100 ccm Aceton und 20 ccm Wasser 8 Tage ununterbrochen digerirt wurden. Dem Reactionsproduct wurde mit Hilfe von Benzol eine Substanz entzogen, die unscharf bei 128—133° schmolz und, nach einer Verbrennung zu urtheilen, das Oxyd des eben erwähnten Glykols war. Indessen gelang es nicht, grössere Mengen von dieser Verbindung darzustellen; ihre Natur bleibt daher zweifelhaft.

Auch dieses Glykol kann in das Pentabromid zurückverwandelt werden, wenn man es in viel Eisessig auflöst und bei 100—110° Bromwasserstoff einleitet, bis die Flüssigkeit stark raucht. Lässt man die Lösung dann im Vacuumexsiccator über Kali verdunsten, so scheiden sich langsam Nadelchen ab, die aus reinem Pentabromid bestehen.

Dimethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylglykols,



Durch andauerndes Erhitzen mit Alkoholen auf dem Wasserbade lassen sich beide alkoholische Hydroxylgruppen des Glykols ätherificiren.

Zur Darstellung des Dimethyläthers wurden 2 g Glykol mit 30 ccm Methylalkohol 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reactionsproduct schied sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung als bräunliches Pulver aus, das durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde.

Farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 157°. Leicht löslich in organischen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin.

0.1374 g Sbst.: 0.1856 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_3Br_3$ . Ber. Br 57.28. Gef. Br 57.48.

Diäthyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenglykols.

Vortheilhafter und bequemer ist es, für die Darstellung von Diäthyläthern des Glykols nicht von diesem selbst auszugehen, sondern die Umwandlungsproducte des Pentabromids mit Alkoholen oder das Pentabromid selbst als Ausgangsmaterialien zu benutzen.

Um z. B. den Diäthyläther des Glykols zu gewinnen, genügt es, den oben beschriebenen Monoäthyläther des Tribromoxyxylylenbromhydrins mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols 4 Stunden im Rohr auf 125–135° zu erhitzen.

Geht man von Pentabromid direct aus, so muss man in stärkerer Verdünnung arbeiten, damit der abgespaltene Bromwasserstoff die Reaction nicht stört. Beispielsweise wurden 5 g Pentabromid mit 50 ccm absolutem Alkohol 6–7 Stunden auf 130–140° erhitzt.

Der Diäthyläther wird durch Wasser aus der Reactionsflüssigkeit gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf den constanten Schmelzpunkt 94° gebracht. Er bildet derbe Prismen und Würfel und ist im Allgemeinen leicht löslich.

0.1651 g Sbst.: 0.2038 g AgBr.

$C_{12}H_{15}O_3Br_3$ . Ber. Br 53.6%. Gef. Br 53.81.

Äethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromids,



Um diesen Körper, der für Versuche mit organischen Basen als Ausgangsmaterial dienen sollte, zu gewinnen, digerirte man den Diäthyläther des Phenolglykols in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natron und überschüssigem Jodäthyl 1–2 Stunden auf dem Wasserbade, bis sich eine durch Wasser ausgefällte Probe als alkalisch-unlöslich erwies. Auf Zusatz von Wasser schied sich der entstandene Triäthyläther des Glykols als dickes Oel aus, das abgetrennt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und ohne weitere Reinigung in essigsaurer Lösung bei 100–110° mit Bromwasserstoff-

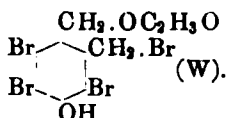
gas behandelt wurde. Aus der concentrirten Lösung begann schon in der Wärme die Abscheidung von Krystallen, und beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem dicken Brei von Krystallen, die aus Eisessig umkrystallisirt wurden.

Der so gewonnene Monoäthyläther krystallisirte in perlmutterglänzenden Nadeln, die in den meisten Mitteln leicht, in Eisessig und Ligroin aber auch in der Wärme ziemlich schwer löslich waren. Der Schmelzpunkt des Präparates war zwar constant, aber trotz häufigen Umkrystallisirens unscharf bei 108—114°.

0.1944 g Sbst.: 0.3340 g AgBr.

$C_{10}H_9OBr_5$ . Ber. Br 73.40. Gef. Br 73.10.

Monoacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins,



In guter Ausbeute erhält man dieses Acetat, wenn man äquimolekulare Mengen von Pentabromid und Natriumacetat in concentrirter, essigsaurer Lösung 10—15 Minuten kocht. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Bromnatrium heiss ab und lässt das Filtrat erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle, deren Menge durch vorsichtigen Wasserezusatz noch vermehrt werden kann, werden aus Eisessig umkrystallisirt.

Die Substanz bildet feine Nadeln vom Schmp. 154—155°. In Aether, Aceton und Benzol ist sie leicht löslich, schwieriger in Eisessig und Ligroin.

Die gleiche Substanz entsteht, wenn das Bromhydrin vom Schmp. 166—167° 4—5 Stunden mit Eisessig gekocht wird. Beim Erkalten scheidet sich das Acetat in ziemlich reinem Zustand aus.

Das Bromhydrin wird auch acetylirt, wenn man es in der 40-fachen Menge Eisessig auflöst und in die auf 50—60° erwärmte Lösung Salzsäuregas einleitet. Auch dieses Product ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein.

Um die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen festzustellen, wurden Präparate verschiedener Darstellungen analysirt.

0.2098 g Sbst. (aus Pentabromid): 0.1864 g  $\text{CO}_2$ , 0.0360 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2080 g Sbst. (aus Pentabromid): 0.3165 g AgBr.

0.2196 g Sbst. (aus Bromhydrin): 0.1950 g  $\text{CO}_2$ , 0.0308 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1401 g Sbst. (aus Bromhydrin): 0.2115 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br_4$ . Ber. C 24.19, H 1.61, Br 64.52.

Gef. » 24.23, 24.22, » 1.91, 1.56, » 64.74, 64.24.



Hr. Wolff giebt an, dass diese Acetylverbindung durch kurzes Kochen mit Alkohol unter Abspaltung von Essigsäure in den bei 124—125° schmelzenden Monoäthyläther des Bromhydrins übergeführt werde. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches konnten wir jedoch diese Beobachtung nicht bestätigen; der Körper wurde vielmehr durch kochenden Alkohol nicht verändert.

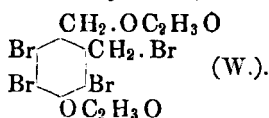
Im Einklang damit steht seine Löslichkeit in verdünnten Alkalien, da nach den bisherigen Erfahrungen nur die den alkaliumlöslichen Phenolbromiden entsprechenden, gleichfalls unlöslichen Acetate an Alkohole und wässriges Aceton leicht Essigsäure abgeben. In Lösung wird das Acetat von Alkali rasch angegriffen, denn schon nach kurzem Stehen fällt Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ein Gemisch verschiedener Substanzen, aus der kein reiner Körper isolirt werden konnte.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich das Acetat zu einem Phenylurethan. Als 1 g Acetat mit 0.3 g Phenylcyanat und 3 ccm Benzol 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt worden war, hatten sich nach dem Erkalten aus der Lösung schöne Prismen ausgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 193° schmolzen. Das Urethan wurde auch in der Hitze von den meisten organischen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen.

0.2020 g Subst.: 5.3 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{13}H_{13}O_4NBr_4$ . Ber. N 2.28. Gef. N 2.62.

Diacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylen-  
bromhydrins,



Man kocht das Monoacetat etwa 1 Stunde mit Essigsäureanhydrid, fällt mit Wasser und krystallisirt die anfangs ölige, aber rasch erstarrende Masse aus Alkohol oder Ligroïn um.

Statt der Acetylverbindung kann man auch das Bromhydrin mit Essigsäureanhydrid kochen. Die concentrirte Lösung erstarrt dann zu einem Krystallbrei, der aus fast reinem Diacetat besteht.

Auch von dieser Substanz wurden verschiedene Präparate analysirt.

0.2170 g Subst. (aus Monoacetat): 0.2142 g  $\text{CO}_2$ , 0.0426 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1276 g Subst. (aus Monoacetat): 0.1799 g AgBr.

0.2060 g Subst. (aus Monoacetat): 0.2890 g AgBr.

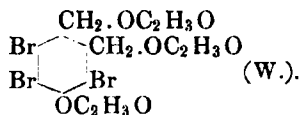
0.1110 g Subst. (aus Bromhydrin): 0.1551 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_4Br_4$ . Ber. C 26.77, H 1.86, Br 59.48.

Gef. » 26.92, » 2.18, » 59.99, 59.69, 59.40.

Die Substanz krystallisirt in verfilzten, kleinen Nadeln, schmilzt bei 116° und ist in Alkohol, Eisessig und Ligroin mässig, in Benzol leicht löslich.

Triacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenglykols,



Dieses Triacetat entsteht, wenn man zunächst das Pentabromid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung (Schmp. 127°) verwandelt und diese dann in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumacetat mehrere Stunden kocht, bis sich kein Bromnatrium mehr abscheidet. Man filtrirt dieses nach dem Erkalten ab und fällt aus dem Filtrat die Triacetylverbindung vorsichtig mit Wasser aus.

Man kann die Substanz auch mit Leichtigkeit aus dem zuvor beschriebenen Diacetat (Schmp. 116°) gewinnen. 2.5 g Diacetat wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 0.8 g Silberacetat versetzt und das Gemisch gelinde erwärmt. Schon nach 10 Minuten war die Umsetzung vollendet; man filtrirte vom Bromsilber ab, dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein und reinigte die auf Thon getrocknete Masse durch Umkrystallisiren aus Ligroin.

Endlich wurde der Körper auch durch 1—2-stündiges Kochen des Phenolglykols (Schmp. 185°) mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Brei von Krystallen ab, die gleichfalls aus Ligroin umkrystallisirt wurden. Diese Bildungsweise des Triacetats ist ein weiterer Beweis dafür, dass der Körper vom Schmp. 185° thatsächlich ein Oxyglykol ist.

0.1510 g Sbst. aus Acetat (Schmp. 127°): 0.1644 g AgBr.

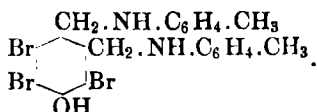
0.1175 g Sbst. aus Diacetat (Schmp. 116°): 0.1273 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{Br}_3$ . Ber. Br 46.42.

Gef. » 46.33, 46.09.

Die Verbindung krystallisirt aus Methylalkohol oder Ligroin in kleinen Nadeln vom Schmp. 133—134°. In den genannten Mitteln ist sie ziemlich schwer, in den meisten anderen leicht löslich.

Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendi-*o*-toluidid,



2 g Pentabromid (1 Mol.) wurden in 60 ccm kaltem Benzol gelöst und mit 1.7 g *o*-Toluidin (4 Mol.) versetzt. Die Lösung blieb einige Stunden im verschlossenen Kolben stehen, bis die Ausscheidung

von bromwasserstoffsaurem Toluidin nicht mehr zunahm. Darauf wurde filtrirt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach ungefähr 24 Stdn. hatte sich ein bräunlicher Niederschlag ausgeschieden, der zuerst aus wenig siedendem Benzol, dann mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die so erhaltene Verbindung schmolz bei  $153^{\circ}$ , bildete je nach den Krystallisationsbedingungen seidenglänzende Nadeln oder ein krystallinisches Pulver und war in heissem Alkohol oder Eisessig leicht löslich. In fein vertheiltem Zustand wurde sie von verdünntem Alkali klar gelöst.

0.1595 g Sbst.: 0.1564 g AgBr.

0.1294 g Sbst.: 0.1278 g AgBr.

0.1470 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $12^{\circ}$ , 754 mm).

$C_{22}H_{21}ON_2Br_3$ . Ber. Br 42.18, N 4.92.

Gef. » 41.72, 42.03, » 5.29.

#### Aethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendi-*o*-toluidids.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Gewichtstheile Tribromäthoxyxylylenbromid (Schmp.  $108-114^{\circ}$ ) und *o*-Toluidin in benzolischer Lösung 6 Stdn. auf dem Wasserbade digerirt. Beim Eindunsten des Filtrates vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsaueren Toluidin hinterblieb eine harzige Masse, in der sich erst bei mehrwöchigem Stehen kleine Krystallnadeln bildeten.

Rascher erhielt man den Körper, wenn man das harzige Reactionsproduct zunächst mehrfach mit stark verdünnter Essigsäure digerirte, um etwa noch anhaftendes Toluidin zu entfernen, und den Rückstand dann mit Alkohol verrieb. Er erstarrte hierbei zu einer körnigen Masse, die durch Unkrystallisiren aus Alkohol in ein farblores, krystallinisches Pulver verwandelt wurde. Der Schmelzpunkt der Substanz lag constant bei  $121-123^{\circ}$ . In den meisten Krystallisationsmitteln war sie schwer löslich.

0.1515 g Sbst.: 0.1422 g AgBr.

0.2096 g Sbst.: 8.8 ccm N ( $19^{\circ}$ , 742 mm).

$C_{24}H_{25}ON_2Br_3$ . Ber. Br 40.20, N 4.69.

Gef. » 39.94, » 4.71.

#### Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylyldianilid.

Eine Lösung gleicher Gewichtstheile Pentabromid und Anilin in Chloroform blieb 4—5 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann durch Filtration vom gebildeten bromwasserstoffsaueren Anilin befreit. Aus dem Filtrat schied sich ein Gemisch von harzigen und krystallinischen Producten aus. Die Masse wurde erst mit verdünnter Essigsäure digerirt, dann in Eisessig aufgenommen und mit Wasser gefällt. Man erhielt so ein lichtbraunes, alkalilösliches Pulver,

das von organischen Mitteln leicht aufgenommen wurde, aber stets amorph wieder ausfiel. Einen bestimmten Schmelzpunkt besass das Product nicht.

Für die Analyse wurde das Pulver über Natron im Vacuum getrocknet.

0.1833 g Sbst.: 0.1910 g AgBr.

0.2352 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{20}H_{17}ON_2Br_3$ . Ber. Br 44.36, N 5.18.

Gef. » 44.33, » 4.61.

#### Aethyläther des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendianilids.

Die Versuche zur Darstellung dieses Körpers wurden in analoger Weise durchgeführt, wie bei dem entsprechenden Toluidinderivat angegeben worden ist, nur wurde das Gemisch nicht auf dem Wasserbade, sondern im Rohr auf 100° erhitzt. Auch in diesem Falle konnte das Reactionsproduct, das nach dem Reinigen ein gelbes Pulver darstellte, nicht in krystallinischer Form gewonnen werden. Beim Verreiben mit organischen Mitteln verharzte es; aus Lösungen kam es schmierig heraus; nach dem Kochen mit Wasser erstarrte es beim Erkalten zu einem spröden Glase.

0.0882 g Sbst.: 0.0890 g AgBr.

0.1704 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{22}H_{21}ON_2Br_3$ . Ber. Br 42.18, N 4.92.

Gef. » 42.79, » 4.83.

Um das entsprechende *p*-Toluidinderivat zu gewinnen, liess man eine Lösung gleicher Mengen des fünffach gebromten Aethyläthers (Schmp. 108–114°) und *p*-Toluidins in Chloroform 16 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen und verarbeitete dann die Lösung in der mehrfach angegebenen Weise weiter. Das erhaltene Reactionsproduct besass die grösste Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen Anilidoderivat und musste gleichfalls als amorphes Pulver analysirt werden.

0.1398 g Sbst.: 0.1327 g AgBr.

0.1624 g Sbst.: 6.5 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{24}H_{25}ON_2Br_5$ . Ber. Br 40.20, N 4.69.

Gef. » 40.38, » 4.55.

Tribrom-*p*-oxy-anilido-*o*-xylylalkohol,

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{OH} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Br} \quad \text{CH}_2\text{NH.C}_6\text{H}_5 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{Br} \quad \text{Br} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{OH}
 \end{array}$$

1 Mol.-Gew. Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrin (Schmp. 166–167°) wird in benzolischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin 5–6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und mehrfach mit Benzol ausgekocht. Aus dem

Filtrat scheidet sich beim Abkühlen und Verdunsten das Anilidoderivat als dunkles, krystallinisches Pulver ab. Aus siedendem Benzol erhält man die Verbindung in kleinen Nadeln, die constant bei  $171^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0.1081 g Sbst.: 0.1296 g AgBr.

0.1135 g Sbst.: 0.1371 g AgBr.

0.2090 g Sbst.: 6.2 ccm N ( $17^{\circ}$ , 735 mm).

0.1584 g Sbst.: 4.2 ccm N ( $16^{\circ}$ , 736 mm).

$C_{11}H_{13}O_2NBr_3$ . Ber. Br 51.50, N 3.00.

Gef. » 51.02, 51.40, » 3.33, 3.09.

Der Körper ist in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, unlöslich in Ligroin. Von Alkalien wird er leicht aufgenommen.

Die Analysen beweisen, dass der Körper die angegebene Constitution besitzt und nicht etwa ein um ein Molekül Wasser ärmeres Dihydroisindolderivat ist. Einen weiteren Beweis dafür liefert die Bildung einer Triacetylverbindung, die entsteht, wenn man die Substanz mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden in ganz gelindem Sieden erhält. Das Acetat scheidet sich beim Erkalten in derben Prismen aus, die aus Eisessig unkrystallisirt werden.

0.0993 g Sbst.: 0.0940 g AgBr.

$C_{20}H_{18}O_3NBr_3$ . Ber. Br 40.54. Gef. Br 40.28.

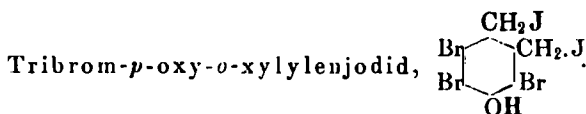
Die Verbindung schmilzt bei  $179-181^{\circ}$  unter Zersetzung, ist unlöslich in Alkalien und wird von Alkohol, Aceton und Essigsäure in der Wärme, von Benzol schon in der Kälte leicht aufgenommen.

Die Darstellung dieses Körpers gelang glatt nur bei Verarbeitung sehr kleiner Mengen — etwa 0.5 g —; bei Anwendung von mehr Substanz bildeten sich leicht Schmierien.

Durch kurzes Kochen mit überschüssigem Anilin wurde der Anilidoalkohol in ein amorphes, bräunliches Pulver verwandelt, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, und in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem oben erwähnten Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylendianilid übereinstimmte.

0.1518 g Sbst.: 0.1584 g AgBr.

$C_{20}H_{17}ON_2Br_3$ . Ber. Br 44.36. Gef. Br 44.41.



In sehr guter Ausbeute und direct rein erhält man diesen Körper, wenn man in eine auf  $90-100^{\circ}$  erwärmte essigsaure Lösung des Tribromoxyxylylenbromhydrins vom Schmp.  $166-167^{\circ}$  Jodwasserstoff einleitet, bis die Lösung vollständig gesättigt ist. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkelbraun und scheidet schon in der Wärme derbe Krystalle ab, die nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Eisessig ge-

waschen und getrocknet werden. Dieses Rohproduct ist lichtgelb gefärbt, besitzt den richtigen Schmelzpunkt  $165-166^{\circ}$  und ist analysenrein. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig sinkt der Schmelzpunkt häufig ein wenig, da die Substanz leicht etwas Jod abspaltet. In ihren Eigenschaften ähnelt sie dem Pentabromid.

0.2072 g Subst.: 0.1280 g  $\text{CO}_2$ , 0.0240 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.4032 g Subst.: 0.3124 g AgJ.

0.2135 g Subst.: 0.3617 g Halogensilber.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{OBr}_3\text{J}_2$ . Ber. C 15.71, H 0.81, J 41.58, Halogensilber 169.2.

Gef. » 16.85, » 1.29, » 41.88, » 169.3.

Die Bestimmung des Jodgehaltes machte einige Schwierigkeiten, da anfangs, als die Substanz für die Bestimmung durch Digestion mit Natriumalkoholat zersetzt wurde, regelmässig zu niedrige Zahlen erhalten wurden. Schliesslich gelang die Bestimmung in folgender Weise. Das Jodid wurde in Aceton gelöst, mit feuchtem Silberoxyd versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach  $1\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen war die Umsetzung vollendet. Nun sammelte man das Jodsilber auf einem quantitativen Filter, wusch es der Reihe nach mit heissem Aceton, absolutem Alkohol, verdünnter Salpetersäure und Wasser aus und behandelte dann den Rückstand in der üblichen Weise.

Auch aus zahlreichen anderen Substanzen entsteht das Dijodid, wenn man sie in Eisessig löst und bei Temperaturen zwischen  $60^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  Jodwasserstoff einleitet. So wurde der Körper direct aus dem Pentabromid gewonnen, ferner aus der Monoacetylverbindung vom Schmp.  $154-155^{\circ}$ . Auch das vermuthliche Oxyd (Schmp.  $128-133^{\circ}$ ) wurde in gleicher Weise in das Jodid verwandelt.

Analog dem Pentabromid liefert das Jodid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{CH}_2\text{J})_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$ . Bei dem betreffenden Versuch wurde 1 g Dijodid mit 2 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung zunächst eine braune Schmiere ab, die beseitigt wurde; dann folgten, namentlich beim Reiben mit einem Glasstabe bräunlich gefärbte Kryställchen, die aus Ligoïn umkrystallisirt wurden.

Das Acetat schmilzt bei  $142^{\circ}$  und ist in den üblichen, organischen Mitteln, ausser Ligoïn, leicht löslich.

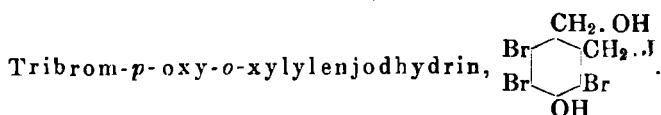
0.1710 g Subst.: 0.2696 g Halogensilber.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_3\text{J}_2$ . Ber. Halogensilber 158.3.

Gef. » 157.7.

Auch diese Verbindung lässt sich aus einer Reihe anderer Körper gewinnen. Durch directe Verdrängung von Brom durch Jod entsteht sie, wenn man in eine verdünnte essigsaure Lösung der fünffach ge-

bromten Acetylverbindung vom Schmp. 127—128° bei 70—80° Jodwasserstoffgas einleitet. Auch die Triacetylverbindung (Schmp. 134°) geht leicht in das jodirte Acetat über.



2 g Dijodid wurden unter Erwärmen in 30 ccm warmem Aceton gelöst, mit 7 ccm Wasser versetzt und die Lösung einen Tag stehen gelassen. Sie färbte sich langsam roth, nahm einen erstickenden Geruch an und liess ein farbloses, krystallinisches Pulver fallen, das abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mehrfach aus Aceton umkrystallisirt wurde.

Das Jodhydrin schmilzt bei 193°, löst sich leicht in heissem Aceton, Aether und Benzol, schwer in Ligroin und wird von Alkalien glatt aufgenommen.

0.1448 g Sbst.: 0.2304 g Halogensilber.

$C_8H_6O_2Br_3J$ .	Ber.	Halogensilber	159.50.
Gef.	»		159.10.

Der Aethyläther dieses Jodhydrins,  $C_6Br_3(OH)(CH_2J) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ , entstand, als 1 g Dijodid mit 50 ccm absolutem Alkohol 20 Minuten gekocht wurde, wobei die Lösung sich etwas röthete. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgefällt und aus Ligroin umkrystallisirt.

Schön ausgebildete, bräunliche Drusen. Schmp. 110—111°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Ligroin.

0.1586 g Sbst.: 0.2379 g Halogensilber.

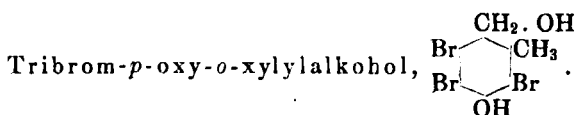
$C_{10}H_{10}O_2Br_3J$ .	Ber.	Halogensilber	151.0.
Gef.	»		150.0.

Kocht man äquimolekulare Mengen von Dijodid und Natriumacetat in Eisessig, so entsteht die Monoacetylverbindung des Jodhydrins,  $C_6Br_3(OH)(CH_2J) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_3O$ . Die Darstellung und Reinigung entspricht der der analogen, vierfach gebromten Verbindung.

Der Körper schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 185° und 190° und scheidet sich aus Eisessig in kleinen, farblosen Kryställchen ab. Bei längerem Verreiben mit verdünnten Alkalien löst er sich auf, wird aber in der Lösung rasch verändert.

0.1476 g Sbst.: 0.2167 g Halogensilber.

$C_{10}H_8O_3Br_3J$ .	Ber.	Halogensilber	147.1.
Gef.	»		146.9.



Man löst das Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrin vom Schmp. 166—167° in Portionen von 1 g in möglichst wenig siedendem Eisessig, fügt Zinkstaub hinzu und filtrirt nach dem heftigen Aufwallen sofort ab, da bei längerem Kochen auch die kernständigen Bromatome angegriffen werden. Das Filtrat erstarrt nach dem Erkalten in einen dicken Krystallbrei, der abgesaugt und durch heisses Wasser von beigemengtem Zinkacetat befreit wird. Den Rückstand krystallisirt man aus Benzol um. Die Ausbeuten sind mässig.

Der neue Phenolalkohol besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern verflüssigt sich unter Wasserabspaltung zwischen 170 und 180°. Aus Benzol scheidet er sich in feinen, seidenglänzenden Nadeln ab, die von Aether und Eisessig leicht, von Benzol und Xylol schwer aufgenommen werden.

0.2046 g Sbst.: 0.1952 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O.

0.2224 g Sbst.: 0.3290 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 25.60, H<sub>11</sub> 1.87, Br 64.00.

Gef. „ 26.02, „ 2.31, „ 64.09.

In besserer Ausbeute gewinnt man diesen Phenolalkohol, wenn man nicht das Bromhydrin (Schmp. 166°), sondern dessen Diacetylverbindung vom Schmp. 116—117° reducirt und das Reductionsproduct dann verseift.

Die Reduction des Diacetats führt man in derselben Weise aus, wie die des Bromhydrins. Statt den beim Erkalten der Lösung entstehenden Krystallbrei abzusaugen und mit Wasser zu behandeln, kann man auch die essigsäure Lösung mit Wasser versetzen und das ausgeschiedene Product umkrystallisiren.

Das Diacetat des Tribromoxyxylylalkohols schmilzt bei 135—137°, bildet seidenglänzende Nadeln und ist in den meisten organischen Mitteln ziemlich leicht löslich.

0.1267 g Sbst.: 0.1526 g AgBr.

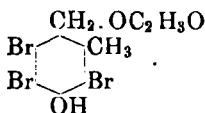
C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. Br 52.29. Gef. Br 52.35.

Durch Digestion mit alkoholischem Kali wird der Körper rasch verseift. Leitet man in die mit Wasser verdünnte Lösung Kohlensäure ein, so fallen erst geringe Mengen von Schmierem aus; die Hauptmenge des durch die Verseifung entstandenen Phenolalkohols scheidet sich aber in farblosen Flocken ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol rein sind.

Kocht man den Phenolalkohol mit Essigsäureanhydrid, so wird das Diacetat zurückgebildet.



Auch das durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Pentabromid entstehende Monoacetat vom Schmp. 154—155° lässt sich mit Zink und Eisessig reduciren. Das Reductionsproduct, die Monoacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohols,



krystallisirt aus Eisessig in feinen Nadeln und perlmutterglänzenden Blättern, die bei 140—142° schmelzen.

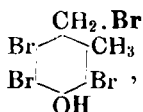
0.0735 g Sbst.: 0.0988 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_3$ . Ber. Br 57.55. Gef. Br 57.20.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in das zuvor beschriebene Diacetat verwandelt, dagegen lässt sie sich nicht mit Alkalien zum Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol verseifen. Löst man sie in verdünntem Alkali auf, so erhält man beim Ansäuern hochschmelzende Producte; alkoholisches Kali liefert einen alkalilöslichen Körper vom Schmp. 117°. Wegen der geringen Ausbeuten sind diese Substanzen nicht näher untersucht worden, doch konnte die Abwesenheit des zu erwartenden Phenolalkohols festgestellt werden.

Der Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol und seine Derivate können durch Einwirkung von Bromwasserstoff in vierfach gebromte Verbindungen übergeführt werden, die bereits von van de Rovert und mir<sup>1)</sup> dargestellt worden sind.

Löst man eine der drei oben beschriebenen Verbindungen in Eisessig, erwärmt die Lösung auf etwa 100—110° und leitet Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so scheiden sich in jedem Fall beim Erkalten silbergraue Nadeln ab, die constant bei 173° schmelzen und identisch mit dem durch Bromirung des as. *o*-Xylenols gewonnenen Tetrabromid,

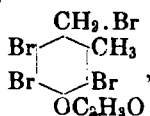


sind. Da die Ausbeuten an dieser Substanz bei der directen Darstellungsweise in Folge gleichzeitiger Bildung von Pentabromid regelmässig schlecht sind, empfiehlt es sich, für ihre Gewinnung den hier angezeigten Umweg einzuschlagen, der zwar etwas umständlich ist, aber in befriedigender Ausbeute ein Präparat von vorzüglicher Reinheit liefert.

Wenn die essigsäure Lösung des Diacetats (Schmp. 135—137°) nicht bei 100°, sondern bei niedrigerer Temperatur, etwa bei 50°, mit Brom-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 302, 99.

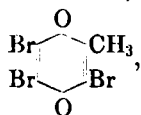
wasserstoff behandelt wird, so entsteht nicht das Tetrabromid, sondern dessen Acetylverbindung



die früher durch Kochen des Tetrabromids mit Essigsäureanhydrid gewonnen worden war. Die Verbindung schied sich aus der erkalteten essigsäuren Lösung in farblosen Nadeln aus und erwies sich durch ihren Schmp. 138—140° sowie sonstige Eigenschaften identisch mit dem Vergleichspräparat.

Umgekehrt lässt sich das Tetrabromid in den Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol zurückverwandeln, wenn man es in wässrig-acetonischer Lösung stehen lässt. Beispielsweise wurden 0.4 g Tetrabromid in 10 ccm Aceton und 4 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach ein-tägigem Stehen freiwillig verdunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Nadeln, deren Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wurde, zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Benzol alle Eigenschaften des reinen Phenolalkohols vom Schmp. 179—180°.

Von verdünnter warmer Salpetersäure wird der Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylalkohol zu Tribromtoluchinon,



oxydirt.

Zur Oxydation wurde der Oxyalkohol mit der zehnfachen Menge verdünnter Salpetersäure (1:3) so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis sich das Reactionsproduct in fester Form ausschied. Dies trat nach etwa 1/2 Stunde ein. Die abgeschiedenen rothen Blättchen wurden beim Verreiben mit Alkohol gelb; aus heissem Alkohol krystallisirte der Körper in goldgelben, schillernden Blättchen vom Schmp. 233—235°.

Die gleiche Substanz wurde durch analoge Behandlung der Diacetylverbindung des Oxyalkohols erhalten, nur musste in diesem Fall concentrirte Salpetersäure angewendet werden.

Versuche, in ähnlicher Weise eine Anzahl vierfach bromirter Körper, wie z. B. das Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrin und dessen Aether und Acetylverbindungen, durch Oxydation in ein vierfach bromirtes Toluchinon überzuführen, schlugen insofern fehl, als es nicht gelang, aus den bei diesen Reactionen entstandenen harzigen Producten einen krystallisirten Körper abzuscheiden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.