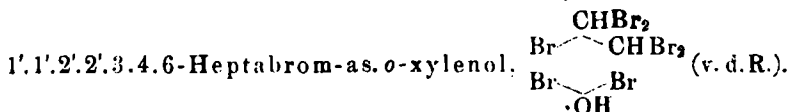


454. K. Auwers und H. Burrows: Ueber das Heptabromderivat des *as. o*-Xylenols¹⁾.

(Eingegangen am 31. October).



Tribrom-*o*-xylenol wird in Portionen von 5 g mit 8.5 cem = 25 g Brom 6 Stunden im Rohr auf 190° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren ist Vorsicht nöthig, da sehr starker Druck in ihnen herrscht und massenhaft Bromwasserstoff entweicht. Der Rohrinhalt bildet einen festen Kuchen schöner, glänzender Nadeln, die mit Eisessig gewaschen und dann aus diesem Mittel umkrystallisirt werden. Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend, denn man erhält im Durchschnitt ebensoviel Heptabromid, als Tribromxylenol angewandt worden ist, d. h. nahezu 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das reine Heptabromid schmilzt constant bei 199°; seine Krystalle sind häufig licht silbergrau gefärbt; in Eisessig und Ligroin²⁾ ist es schwer, in den meisten anderen organischen Mitteln leicht löslich.

Die Analyse dieser sehr bromreichen Verbindung bot einige Schwierigkeiten; namentlich fielen bei den Verbrennungen die Zahlen für den Wasserstoffgehalt leicht zu hoch aus.

0.1554 g Sbst.: 0.0830 g CO₂, 0.0200 g H₂O.

0.1638 g Sbst.: 0.0804 g CO₂, 0.0140 g H₂O.

0.2180 g Sbst.: 0.1093 g CO₂, 0.0204 g H₂O.

0.1787 g Sbst.: 0.0881 g CO₂, 0.0186 g H₂O.

0.2240 g Sbst.: 0.1105 g CO₂, 0.0252 g H₂O.

0.6437 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0354 g H₂O.

0.6450 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

0.1198 g Sbst.: 0.2335 g AgBr.

0.1423 g Sbst.: 0.2778 g AgBr.

C₈H₃OBr₇. Ber. C 14.22.

Gef. » 14.57, 13.39, 13.68, 13.45, 13.46, 14.32, 14.18.

Ber. H 0.44.

Gef. » 1.43, 0.95, 1.04, 1.16, 1.25, 0.61, 0.62.

Ber. Br 82.96.

Gef. » 82.92, 83.08.

Von wässrigen Alkalien wird die Substanz nicht gelöst, bei längerem Stehen aber verändert. Siedender Alkohol und wässriges Aceton spalten aus ihr rasch Bromwasserstoff ab und verwandeln sie in alkalilösliche Producte. Auch organische Basen, wie Anilin, re-

¹⁾ Das Heptabromid und einige seiner Derivate sind zuerst von Hrn. van de Roovaart dargestellt worden, was durch ein beigefügtes (v. d. R.) bezeichnet wird.

agiren mit dem Heptabromid sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff; die entstehenden Substanzen besaßen jedoch ähnlich unerfreuliche Eigenschaften, wie die entsprechenden Derivate des Pentabromids, und wurden daher nicht weiter untersucht.

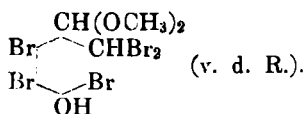
Durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper ohne Verlust von Brom in eine Acetylverbindung (v. d. R.) von der Formel $C_6Br_3(CHBr_2)_2OC_2H_3O$ übergeführt. Die Substanz scheidet sich beim Erkalten der Lösung anfangs leicht ölig aus, erstarrt aber bald zu einer festen, grobkörnigen Masse. Aus Xylol erhält man die Verbindung in kleinen, glänzenden Nadeln, die nicht ganz scharf bei 193° schmelzen. In heissem Benzol und Xylol ist der Körper leicht, in Eisessig, Alkohol, Essigester und Lignoïn schwer löslich.

0.1035 g Sbst.: 0.1897 g AgBr.

$C_{10}H_5O_2Br_7$. Ber. Br 78.11. Gef. Br 78.00.

Wie die entsprechende Pentabromverbindung, lässt sich auch dieses Acetat leicht zur Acetylverbindung des Tribrom-*o*-xylenols reduciren. 2 g fein gepulvertes Acetat wurden in 50 ccm siedendem Eisessig aufgelöst, die Lösung ein wenig abgekühlt und dann mit 2 g Zinkstaub versetzt. Sofort nach dem Eintritt der sehr heftigen Reaction tauchte man das Gefäß in kaltes Wasser, damit nicht durch zu weit gehende Reduction die Bromatome des Kerns angegriffen würden. Aus der Flüssigkeit wurde das Reductionsproduct durch Zusatz von Wasser isolirt, darauf aus Eisessig umkrystallisirt und durch seinen Schmp. $111-112^\circ$ und sonstige Eigenschaften mit dem Tribromxylenolacetat identificirt.

1'.1'.3.4.6-Pentabrom-2'.2'.dimethoxy-*o*-xylenol,



Diese Verbindung, die man auch als Dimethylacetal des Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyds bezeichnen kann, entsteht, wenn man das Heptabromid so lange mit Methylalkohol kocht, bis Alles in Lösung gegangen ist. Man lässt dann erkalten, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag nach dem Trocknen aus Lignoïn um.

Glänzende, weisse Kryställchen vom Schmp. $116-118^\circ$. Leicht löslich in den gewöhnlichen Mitteln, ausser Lignoïn.

0.1222 g Sbst.: 0.1992 g AgBr.

$C_{10}H_5O_3Br_5$. Ber. Br 69.32. Gef. Br 69.36.

Die entsprechende Diäthoxyverbindung, das Acetal des fünffach gebromten Aldehyds, wird in analoger Weise gewonnen und zweckmässig aus einem Gemisch von Aceton und Lignoïn umkrystallisirt.

Schön ausgebildete Prismen vom Schmp. 143°. Löslichkeitsverhältnisse wie die des Dimethoxykörpers.

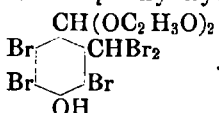
0.2030 g Sbst.: 0.3162 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_3Br_5$. Ber. Br 66.12. Gef. Br 66.28.

Diese Acetale werden von Säuren mit grösster Leichtigkeit gespalten. Löst man sie in kaltem Eisessig auf, oder leitet man Bromwasserstoff in ihre kalte alkoholische Lösung, so erhält man den zu Grunde liegenden fünffach gebromten Aldehyd (s. u.). Wegen dieser Unbeständigkeit gegen Säuren war es nicht möglich, eine Acetyl- oder Benzoyl-Verbindung dieser Substanzen darzustellen, vielmehr entstand bei diesen Versuchen regelmässig der Aldehyd.

In verdünntem kaltem Alkali lösen sich die Acetale ohne Zersetzung auf und werden auch nach längerem Stehen aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

1'.1'.3.4.6-Pentabrom-*p*-oxy-xylylidendiaceat,



Zu einer kochenden essigsauen Lösung des Heptabromids giebt man die zweifach molekulare Menge Natriumacetat, gleichfalls in Eisessig gelöst, kocht 4 Minuten und fällt nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser.

Aus einem Gemisch von Lignoïn und Eisessig krystallisirt die Verbindung in schön ausgebildeten, wasserhellen Tafeln, die bei 155° schmelzen. Mit Ausnahme von Lignoïn ist die Substanz in organischen Mitteln leicht löslich.

0.1870 g Sbst.: 0.1582 g CO_2 , 0.0272 g H_2O .

0.2246 g Sbst.: 0.3331 g AgBr.

$C_{12}H_9O_5Br_5$. Ber. C 22.75, H 1.42, Br 63.20.

Gef. » 23.08, » 1.62, » 63.10.

In verdünnten Alkalien löst sich der Körper auf, was dafür spricht, dass er ein normales Phenol, nicht ein den alkalienlöslichen Bromiden entsprechendes Acetat ist. Damit steht auch im Einklang, dass er in kalter wässrig-acetonischer Lösung keine Essigsäure abspaltet und von siedenden Alkoholen nicht angegriffen wird. In alkalischer Lösung wird er rasch zu dem Pentabromoxyaldehyd verseift.

Leitet man Bromwasserstoff in eine alkoholische oder essigsaurer Lösung des Diacetats, die auf etwa 50° erwärmt ist, so wird es

gleichfalls verseift; hierbei entsteht nicht das Heptabromid, sondern ebenfalls der Aldehyd, von dem sich das Diacetat ableitet.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in eine Triacetylverbindung, $C_6Br_2(CHBr_2)CH(OC_2H_3O)_2 \cdot OC_2H_3O$, verwandelt. Man giesst die Reaktionsflüssigkeit in Wasser und krystallisiert die ausgeschiedene, rasch erstarrende Masse aus Alkohol um.

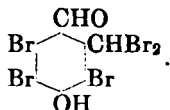
Glänzende Prismen vom Schmp. $132-133^\circ$. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1520 g Sbst.: 0.2112 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_6Br_5$. Ber. Br 59.27. Gef. Br 59.13.

Alkoholisches Alkali verseift den Körper zum Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd.

1'.1'.3.4.6-Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd,



Man kann diesen Körper direct aus dem Heptabromid durch Einwirkung von wässrigem Aceton darstellen, indessen pflegen die Ausbeuten danu schlecht zu sein. Zweckmässiger schlägt man den Umweg über die Acetale ein und verwandelt diese durch Kochen mit Eisessig in den Aldehyd. Folgendes Verfahren liefert vorzügliche Ausbeuten:

Heptabromid wird mit Alkohol bis zur völligen Lösung gekocht, die heisse Flüssigkeit dann in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und auf Thon abgepresst. Man kocht nunmehr dieses rohe Acetal mit überschüssigem Eisessig etwa 5 Minuten, fügt Wasser bis zur dauernden Trübung hinzu, kocht nochmals auf, filtrirt heiss und lässt das Filtrat erkalten. Der ausgeschiedene Aldehyd wird schliesslich noch mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen des Rohproductes kann durch nochmaliges Erhitzen unter Zusatz von Wasser eine weitere kleine Menge gewonnen werden.

Der Aldehyd krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmp. 168° . Er ist leicht löslich in Essigester, Benzol und Xylol, mässig in Eisessig, sehr schwer in Ligroin.

0.3118 g Sbst.: 0.2048 g CO_2 , 0.0216 g H_2O .

0.3468 g Sbst.: 0.2250 g CO_2 , 0.0222 g H_2O .

0.1436 g Sbst.: 0.2536 g AgBr.

0.1290 g Sbst.: 0.2278 g AgBr.

0.1580 g Sbst.: 0.2802 g AgBr.

$C_8H_3O_2Br_5$. Ber. C 18.08, H 0.56, Br 75.34.

Gef. » 17.91, 17.69, » 0.77, 0.71, » 75.15, 75.13, 75.46.

In sehr verdünnten Lösungen von Aetzkalkalien oder Alkalicarbonaten löst sich der Körper klar auf; setzt man aber wenige Tropfen Kali- oder Natron-Lauge zu der Flüssigkeit hinzu, so scheiden sich die schwer löslichen Alkalisalze aus. Kohlensäure fällt den Aldehyd nicht aus seinen alkalischen Lösungen; auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäuren scheidet er sich unverändert wieder aus. Dreistündiges Digeriren mit Methylalkohol genügt, um den Aldehyd in sein oben beschriebenes Dimethylacetal umzuwandeln. Von Bromwasserstoff wird er weder in der Kälte noch in der Hitze verändert. Die Darstellung eines Oxims, Hydrazons oder Azins gelang nicht.

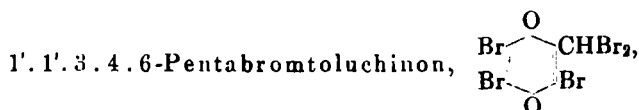
Kocht man den Aldehyd $\frac{1}{2}$ Stunde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung seine Acetylverbindung, $C_6Br_3(CHBr_2)(CHO)OC_2H_5O$, in hübschen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden.

Kleine, farblose Prismen. Schmp. 150° . In Alkohol und Ligroin schwer löslich, leicht in den meisten anderen organischen Mitteln.

0.1732 g Subst.: 0.2847 g AgBr.

$C_{10}H_5O_3Br_5$. Ber. Br 69.81. Gef. Br 69.95.

Durch Oxydation wird der Aldehyd in das



verwandelt. Man erwärmt den Aldehyd mit der 10—15-fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 vorsichtig über freier Flamme, bis eine heftige Reaction eintritt, worauf man das Erhitzen unterbricht. Sobald die Reaction nachgelassen hat, erhitzt man weiter, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten fällt man das Chinon vorsichtig mit Wasser aus, befreit es durch häufiges Auswaschen von anhaftender Säure und krystallisirt es aus Eisessig um.

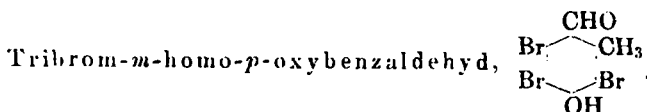
Die Verbindung bildet gelbe Prismen vom Schmp. 160° . Von Alkohol, Aether und Ligroin wird sie schwer, von den anderen gebräuchlichen Mitteln ziemlich leicht aufgenommen.

0.1248 g Subst.: 0.0744 g CO_2 , 0.0054 g H_2O .

0.1581 g Subst.: 0.2866 g AgBr.

$C_7H_2O_2Br_5$. Ber. C 16.25, H 0.19, Br 77.38.

Gef. » 16.26, » 0.48, » 77.13.



Die Reduction des fünffach gebromten Aldehyds wird wie in analogen Fällen am besten mit Zinkstaub und Eisessig bewirkt. Man

löst den Aldehyd (1 Th.) in der 10-fachen Menge kochenden Eisessigs, lässt die Flüssigkeit auf etwa 80° abkühlen und fügt dann in kleinen Portionen $\frac{1}{2}$ Th. Zinkstaub hinzu. Nach Beendigung der heftigen Reaction wird vom Zinkstaub abfiltrirt, das Filtrat gekühlt, darauf mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Körper abfiltrirt, getrocknet und aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt. Arbeitet man rasch, so sind die Ausbeuten gut; lässt man aber die heisse essigsäure Lösung zu lange mit dem Zink in Berührung, so geht die Reduction weiter und man erhält harzige Producte, deren weitere Verarbeitung nicht lohnt.

Der Körper krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 187 — 188° schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge. Von Benzol wird er mässig leicht, von Ligroin schwer aufgenommen.

0.1948 g Sbst.: 0.1850 g CO₂, 0.0280 g H₂O.

0.1300 g Sbst.: 0.1958 g AgBr.

C₈H₅O₂Br₂. Ber. C 25.74, H 1.34, Br 64.34.

Gef. » 25.89, » 1.60, » 64.09.

Da die Acetylverbindung des Aldehyds nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden konnte, wurde zu seiner näheren Charakterisirung seine Benzoylverbindung nach dem von Einhorn und Hollandt ¹⁾ angegebenen Verfahren dargestellt.

3 g Aldehyd wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit 3 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach 7 Stunden versetzte man die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte den entstandenen Niederschlag ab, befreite ihn durch Waschen mit Natronlauge von anhaftender Benzoesäure und krystallisirte ihn schliesslich aus Eisessig um.

Farblose Prismen vom Schmp. 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Ligroin.

0.1342 g Sbst.: 0.1591 g AgBr.

C₁₅H₉O₃Br₃. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.46.

Wie mehrfach bei *p*-Oxyaldehyden beobachtet worden ist, wurde der vorliegende Aldehyd in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Dagegen gab er ohne Schwierigkeit ein Oxim.

Der dreifach gebromte Aldehyd wird unter gelindem Erwärmen in überschüssiger 10-procentiger Kalilauge — mindestens 3 Mol. Kali auf 1 Mol. Aldehyd — gelöst und allmählich mit einer wässrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Sollte dabei eine Ausscheidung stattfinden, so fügt man so viel Kalilauge hinzu,

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 95.

bis die Lösung wieder klar ist. Man erwärmt darauf 1 Stunde auf dem Wasserbade, fällt das Oxim mit Essigsäure aus und krystallisiert es aus Eisessig um.

Brännliche Nadeln. Schmp. 207°. Leicht löslich in Aether und warmem Alkohol, mässig in Eisessig, Benzol und Xylol, schwer in Ligroin.

0.2240 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 759 mm).

0.1386 g Sbst.: 0.2020 g AgBr.

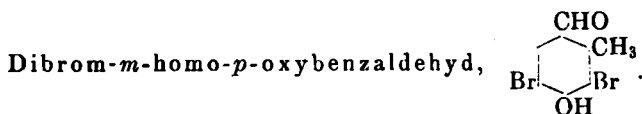
$C_8H_6O_2NBr_3$. Ber. N 3.61, Br 61.83.

Gef. » 3.73, » 62.01.

Oxydirt man den Tribrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd in derselben Weise, wie beim fünffach gebromten Aldehyd angegeben, mit Salpetersäure, so erhält man das Tribromtoluchinon, $C_6Br_3(CH_3)O_2$. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das Präparat bei 234°.

0.1220 g Sbst.: 0.1904 g AgBr.

$C_7H_3O_2Br_3$. Ber. Br 66.85. Gef. Br 66.40.



Für die Synthese des eben beschriebenen dreifach bromirten Aldehyds wurde seine Stammsubstanz, der *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd, nach den Angaben von Gattermann und Berchelman¹⁾ aus *m*-Kresol, Blausäure und Salzsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt.

Lässt man auf diesen Aldehyd Brom einwirken, gleichgültig ob in Lösung oder nicht, ob bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade, ob mit oder ohne Bromüberträger, so erhält man regelmässig ein Dibromsubstitutionsproduct. In guter Ausbeute und rasch entsteht diese Verbindung, wenn man den Homo-*p*-oxybenzaldehyd in einer Schale mit wenig Eisessig befeuchtet, dann mit Brom — auf je 1 g Aldehyd 1 ccm Brom — versetzt, das Gemisch nach der heftigen Reaction etwa 1/4 Std. bedeckt stehen lässt, dann das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt und den Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert.

Der Körper krystallisiert in kleinen Nadeln, schmilzt bei 161—162° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht oder ziemlich leicht löslich.

0.1502 g Sbst.: 0.1920 g AgBr.

$C_8H_6O_2Br_2$. Ber. Br 54.42. Gef. Br 54.39.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1765 ff.

Das Oxim dieses Aldehyds, das in derselben Weise dargestellt wird wie das Oxim des dreifach gebromten Aldehyds, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 197° . In Aether ist die Substanz leicht löslich, wenig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

0.3142 g Sbst.: 12.6 ccm N (22° , 760 mm).

$C_8H_7O_2NBr_2$. Ber. N 4.53. Gef. N 4.54.

Im Gegensatz zu dem Tribromaldehyd lässt sich der zweifach gebromte Aldehyd mit Hilfe von Kaliumpermanganat in die entsprechende Säure überführen. Man löst zu diesem Zweck den Aldehyd in überschüssiger 5-procentiger Natronlauge auf, lässt in der Kälte die berechnete Menge 1-procentiger Chamäleonlösung eintropfen und die Lösung darauf etwa 1 Std. stehen, fällt nach dem Filtriren die Säure durch Schwefelsäure aus und krystallisirt sie mehrfach aus Eisessig um.

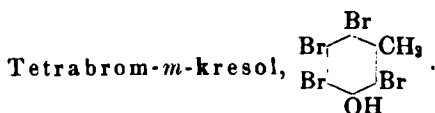
Die Dibrom-*p*-oxy-*o*-toluylsäure, $C_8HBr_2(CH_3)(OH)CO_2H$, bildet weisse Nadelchen, die bei 232° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Benzol und Ligroin.

0.1506 g Sbst.: 0.1842 g AgBr.

$C_8H_6O_3Br$. Ber. Br 51.60. Gef. Br 52.05.

0.2000 g Sbst. neutralisirten 13.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. NaOH, statt ber. 12.9.

Alle Versuche, durch energische Bromirung den zweifach gebromten Aldehyd in den oben beschriebenen Tribrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd zu verwandeln, führten nicht zum Ziele, denn regelmässig entstand statt seiner das



Diesen Körper erhält man, wenn man den Dibromaldehyd mit Brom (auf 1 g Aldehyd 1 ccm Brom) 6—7 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Die Krystallmasse, die den Rohrinhalt bildet, wird mit Eisessig gewaschen, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom entstandenen Brom befreit und aus Eisessig umkrystallisirt.

Natürlich bildet sich die Verbindung auch, wenn man direct den *m*-Homo-*p*-oxybenzaldehyd in derselben Weise mit einer entsprechenden Menge Brom behandelt.

Noch einfacher lässt sich das Tetrabromkresol aus dem *as. o*-Xylenol gewinnen. Wird dieses Phenol mit Brom im Rohr erhitzt, so entsteht je nach der Höhe der eingehaltenen Temperatur entweder das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Pentabromid oder das Heptabromid des Xylenols oder ein Gemisch von beiden. Lässt

man aber feuchtes Brom bei Zimmertemperatur auf *as. o*-Xylenol einwirken, so wird eine Methylgruppe abgespalten und das Tetrabrom-*m*-kresol gebildet.

Um sicher nachzuweisen, dass die auf diesen verschiedenen Wegen erhaltene Bromverbindung thatsächlich ein Derivat des *m*-Kresols sei, wurde sie schliesslich zum Vergleich aus diesem Phenol dargestellt.

Die Umwandlung des *m*-Kresols in sein Tetrabromderivat vollzieht sich glatt, wenn man nach der Vorschrift von Bodroux¹⁾ trocknes Aluminiumbromid als Bromüberträger benutzt. 0.2 g Aluminium wurden in 10 ccm eiskaltem Brom aufgelöst und in diese Lösung bei Zimmertemperatur allmählich 2 g *m*-Kresol eingetragen. Nachdem die heftige Reaction vorüber war, liess man das Gemisch noch 10 Minuten stehen, trieb dann das Brom auf dem Wasserbad ab, kochte den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisierte schliesslich das Ungelöste aus Eisessig um.

Sämmtliche vier Präparate, aus den beiden Aldehyden, dem Xylenol und dem Kresol, schmolzen für sich oder mit einander gemischt bei 193—194° und erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch. Bodroux fand in Uebereinstimmung damit den Schmelzpunkt des Tetrabrom-*m*-kresols bei 194°.

0.1980 g Sbst.: 0.1404 g CO₂, 0.0192 g H₂O.

0.2437 g Sbst.: 0.1736 g CO₂, 0.0210 g H₂O.

0.2242 g Sbst.: 0.3960 g AgBr.

0.1701 g Sbst.: 0.3016 g AgBr.

C₇H₄OBr₄. Ber. C 19.81, H 0.94, Br 75.47.

Gef. » 19.34, 19.43, » 1.08, 0.96, » 75.16, 75.48.

Die Substanz krystallisiert in langen, dünnen Nadeln und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin. Von Alkalien wird sie leicht aufgenommen und auch nach langem Stehen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Die Acetylverbindung des Tetrabrom-*m*-kresols, die in üblicher Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt wird, bildet glänzende Nadelchen vom Schmp. 165—166°. In Eisessig und Ligroin ist sie mässig, in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1066 g Sbst.: 0.1717 g AgBr.

C₉H₆O₂Br₄ Ber. Br 68.67. Gef. Br 68.52.

Die Benzoylverbindung des Phenols wurde nach der Einhorn'schen Methode dargestellt. Glänzende Blättchen aus Eisessig. Schmp. 153—154°. Etwas weniger löslich als die Acetylverbindung.

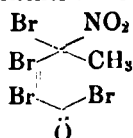
¹⁾ Compt. rend. 126, 1282.

0.1784 g Subst.: 0.2535 g Ag Br.

$C_{14}H_8O_2Br_4$. Ber. Br 60.60. Gef. Br 60.46.

Durch Digestion mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) auf dem Wasserbade wird das Tetrabrom-*m*-kresol in das oben erwähnte Tribromtoluchinon vom Schmp. 234° verwandelt.

Arbeitet man in der Kälte, so bildet sich zunächst als Zwischenproduct ein alkaliumlöslicher Nitrokörper, dem nach Zincke'scher

Auffassung die Formel  zu ertheilen wäre. Man verreibt

das fein gepulverte Phenol mit der 10–15-fachen Menge concentrirter Salpetersäure und lässt das Gemisch unter häufigem Umrühren stehen, bis eine Probe sich nicht mehr in Alkali löst. Man saugt dann ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet die Substanz auf Thon im Vacuum.

Das so gewonnene Rohproduct stellt gelbliche Krystalle dar, die sich an der Luft rasch tief gelb färben. Bei 88° schmilzt der Körper unter stürmischer Gasentwicklung. Wie bei anderen derartigen Körpern ist bereits das Rohproduct analysenrein.

0.3448 g Subst.: 10.2 ccm N (21°, 749 mm).

$C_7H_3O_3NBr_4$. Ber. N 2.99. Gef. N 3.31.

Bei allen Versuchen, den Körper umzukrystallisiren, zersetzte er sich, selbst wenn man kalte, ätherische oder alkoholische Lösungen freiwillig verdunsten liess. Meist waren die Zersetzungsproducte amorphe, roth gefärbte Massen, aus denen sich nichts Krystallisirtes isoliren liess.

Glatt verläuft dagegen die Zersetzung, wenn man den Nitrokörper mit der 10-fachen Menge Xylol etwa 20 Minuten kocht, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Beim Verdunsten des Xylols scheiden sich dann Krystalle aus, die sich mit Hilfe von Alkohol leicht reinigen lassen und sich als Tribromtoluchinon erweisen.

Tribrom-*p*-oxyphthalaldehyd, .

Das geeignetste Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Dialdehyds ist der Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd (Schmp. 168°). Die Verarbeitung geschieht zweckmässig in kleinen Portionen.

5 g des feingepulverten, fünffach gebromten Aldehyds wurden mit 5 g Kalk und 1 L Wasser 4 Stunden unter Rückfluss gekocht, die

Flüssigkeit dann heiss filtrirt und aus dem Filtrat das Reactionsproduct durch Salzsäure ausgefällt.

Dieses Rohproduct schmolz in der Regel bei etwa 194° und war ein Gemisch von zwei Substanzen. Krystallisirte man die Masse vielfach aus siedendem Toluol um, so stieg der Schmelzpunkt der Krystallisationen allmählich, bis schliesslich ein Präparat gewonnen wurde, das constant bei $245-247^{\circ}$ schmolz. Aus den Mutterlaugen liess sich ein Product herausarbeiten, das nicht ganz scharf gegen 200° schmolz.

Besser lässt sich die Trennung der beiden Substanzen mit Eisessig durchführen, in welchem die höher schmelzende beträchtlich schwerer löslich ist. Man kocht zu diesem Zweck das ursprüngliche Gemisch 1 Stunde mit verhältnissmässig sehr wenig Eisessig, filtrirt, lässt erkalten und sammelt die ausgeschiedenen Krystalle, die meist zwischen 220° und 230° schmelzen. Die Mutterlauge wird in Wasser gegossen und die ausgefallene Krystallmasse gleichfalls abfiltrirt. Beide Producte werden noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig behandelt; dann pflegt die Trennung vollständig zu sein.

Man erhält auf diese Weise in überwiegender Menge eine Verbindung, die bei 202° schmilzt und aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen und Nadeln krystallisirt. Von den meisten organischen Mitteln wird sie sehr leicht aufgenommen, ziemlich schwer von Benzol und Toluol, schwer von Ligroïn.

In geringerer Menge wird das bei $245-247^{\circ}$ schmelzende Product gewonnen, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer oder schwer löslich ist. Es bildet sehr kleine, glänzende Prismen, die meist röthlich aussehen, durch Behandlung mit Thierkohle jedoch gänzlich entfärbt werden können.

Nach den Analysen scheinen beide Substanzen die gleiche Zusammensetzung zu besitzen.

0.1553 g Sbst. (202°): 0.1386 g CO_2 , 0.0136 g H_2O .

0.1586 g Sbst. (246°): 0.1484 g CO_2 , 0.0144 g H_2O .

0.1240 g Sbst. (246°): 0.1174 g CO_2 , 0.0120 g H_2O .

0.1470 g Sbst. (246°): 0.1362 g CO_2 , 0.0166 g H_2O .

0.1166 g Sbst. (Gemisch): 0.1686 g AgBr.

0.1588 g Sbst. (Gemisch): 0.2299 g AgBr.

0.1516 g Sbst. (202°): 0.2201 g AgBr.

0.1982 g Sbst. (246°): 0.2874 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_3$. Ber. C 24.80,

H 0.78,

Gef. » 24.84, 25.52, 25.82, 25.26, » 0.97, 1.01, 1.08, 1.25.

Br 62.01.

» 61.52, 61.59, 61.77, 61.70.

In verdünntem Alkali sind beide Verbindungen ohne Veränderung löslich. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Hydrazin konnte keine Umsetzung erzielt werden. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zerstörte die Substanzen. Bei der Digestion mit verdünnter Salpetersäure wurden sie in gelbliche, käsige Massen verwandelt, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Jeder der beiden Körper liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung. Es wurden Präparate aus dem Gemisch der beiden Aldehyde und aus den reinen Substanzen dargestellt. Das Gemisch der Acetate schmolz bei 187—188°; die aus reinem Aldehyd (Schmp. 202°) gewonnene Verbindung nicht ganz scharf bei 205—209°, das Derivat des Körpers vom Schmp. 245—247° bei 218—220°.

Beide Acetate krystallisiert man am besten aus Eisessig um. Sie bilden feine Nadelchen von ähnlichem Aussehen und sind in Ligroin und Alkohol schwer, in Eisessig mässig, in Benzol leicht löslich.

0.1390 g Sbst. (Gemisch): 0.1831 g AgBr.

0.1483 g Sbst. (205—209°): 0.1944 g AgBr.

0.0906 g Sbst. (218—220°): 0.1192 g AgBr.

0.1436 g Sbst. (218—220°): 0.1890 g AgBr.

$C_{10}H_5O_4Br_3$. Ber. Br 55.94. Gef. Br 56.06, 55.77, 55.99, 56.02.

Bei der Digestion mit alkoholischem Kali liefert jedes Acetat das Phenol zurück, aus dem es entstanden ist.

Eine Umwandlung der beiden anscheinend isomeren Phenole oder ihrer Acetylverbindungen in einander konnte nicht beobachtet werden.

Ausschliesslich den niedriger schmelzenden Dialdehyd erhält man, wenn man den Pentabrom-*m*-homo-*p*-oxybenzaldehyd (Schmp. 168°) mit Natriumacetat kocht und das durch Wasser ausgefällte Rohproduct mehrfach aus starker Essigsäure umkrystallisiert, oder zuvor mit alkoholischem Kali digeriert und dann mit Säure fällt. Bei der Reaction bildet sich zunächst die Diacetylverbindung, $C_6Br_3(OH)(CHO) \cdot CH(OC_2H_5O)_2$, die jedoch sehr leicht zum Dialdehyd vom Schmp. 202° verseift wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.