

meines hochverehrten Freundes, Hrn. Prof. Tiemann, der sich für dieselbe bis zuletzt interessirte. Er beabsichtigte, selbst eine Revision der das Isopulegon betreffenden physikalischen Constanten vorzunehmen, weshalb ich dieselbe bisher nicht ausgeführt habe.

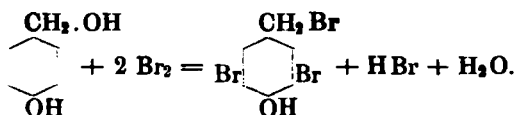
Harries.

**497. K. Auwers und S. Daecke: Ueber die Einwirkung von Brom auf Oxybenzylalkohol.**

(Eingegangen am 28. November.)

Während das Verhalten des einfachsten *o*-Phenolalkohols, des Saligenins, gegen Brom vor einiger Zeit von Auwers und Büttner<sup>1)</sup> geprüft worden ist, sind von den Paraverbindungen bis jetzt nur verhältnissmässig complicirt zusammengesetzte Körper zur Untersuchung gelangt. Um festzustellen, ob die an diesen Verbindungen beobachteten Erscheinungen in gleicher Weise auch bei dem einfachsten Vertreter dieser Körpergruppe auftreten, haben wir die Einwirkung von Brom auf den *p*-Oxybenzylalkohol studirt.

Nach Analogien war zu erwarten, dass der Alkohol in *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl zwei Bromatome aufnehmen, und der hierbei frei werdende Bromwasserstoff die Hydroxylgruppe der Seitenkette durch Brom ersetzen würde:



Das Reactionsproduct sollte, wie die Formel andeutet, ein alkalilösliches Tribromid mit einem leicht beweglichen Bromatom sein.

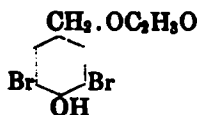
In der That verläuft die Reaction in der angegebenen Weise, und das entstandene *m,m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid schliesst sich in seinem chemischem Verhalten grösstentheils eng an die früher untersuchten *p*-Phenolbromide an.

Von wässrigen Alkalien wird das Bromid nicht aufgenommen, bei längerer Berührung jedoch zersetzt. Alkohole und wässriges Aceton spalten schon in der Kälte Bromwasserstoff ab und verwandeln das Bromid in alkalilösliche Derivate des Dibrom-*p*-oxybenzylalkohols oder in diesen selbst. Ebenso setzen sich organische Basen wie Anilin, Dimethylanilin u. A. sofort mit dem Tribromid um, wobei gleichfalls unter Austausch des beweglichen Bromatoms

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 302, 131.

gegen einen basischen Rest Substanzen von Phenolcharakter entstehen. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Bromid ohne Austritt von Brom eine Acetylverbindung.

Nur eine Reaction, die zu den für die Para-Phenolbromide typischen gehört, bietet beim Dibrom-*p*-oxybenzylbromid eine Abweichung gegenüber dem Verhalten der complicirteren analogen Verbindungen. Im Allgemeinen liefern bekanntlich Substanzen wie das Pseudocumenoltribromid, Mesityltribromid u. A. bei der Umsetzung mit Natriumacetat Acetylverbindungen, die, wie die Bromide, unlöslich in Alkalien, empfindlich gegen Alkohole und wässriges Aceton u. s. w. sind. Auch das Dibrom-*p*-oxybenzylbromid reagirt in essigsaurer Lösung augenblicklich mit Natriumacetat, das Reactionsproduct löst sich jedoch klar in verdünnter Natronlauge und wird von Alkoholen und wässrigem Aceton in der Kälte nicht angegriffen. Erst wenn man den Körper stundenlang in alkoholischer Lösung kocht, wird die Acetylgruppe abgespalten und der Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols gebildet. Die Substanz ist somit als die normale Acetylverbindung des genannten Alkohols aufzufassen von der Formel:



Aehnliches ist auch bei einzelnen complicirteren Körpern beobachtet worden. Es geht daraus hervor, dass das chemische Verhalten derartiger Acetate, ähnlich wie dasjenige der Meta-Phenolbromide, von der Natur und Stellung der anderen Kernsubstituenten wesentlich beeinflusst wird.

#### Darstellung des *p*-Oxybenzylalkohols.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, das Ausgangsmaterial, den *p*-Oxybenzylalkohol, aus dem *p*-Oxybenzaldehyd durch Reduction oder Einwirkung von Alkalien in befriedigender Ausbeute zu erhalten, wurde die Verbindung nach dem von Hutchinson<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Verfahren durch Reduction von *p*-Oxybenzamid mit Natriumamalgam dargestellt. Diese Methode ist zwar etwas umständlich und zeitraubend, gestattet aber, grössere Quantitäten des Alkohols ohne allzu grosse Kosten herzustellen.

*p*-Oxybenzoesäure wurde zunächst in üblicher Weise durch Digestion mit überschüssigem Alkohol und etwas Schwefelsäure in ihren Aethylester verwandelt. Das Rohproduct war für die Weiterverarbeitung genügend rein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 175.

Zur Umwandlung des Esters in das Amid verfuhr man nach der von Hartmann<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift. Da es sich jedoch um Herstellung grösserer Mengen Amid handelte, wurde nicht in Glasröhren, sondern in einer mit Blei gedichteten Ullmann'schen Röhre gearbeitet.

In dieser Röhre wurden 100 g Ester und 350 g 33-procentiges wässriges Ammoniak (spec. Gew. 0.88) 18 Stunden lang im Oelbad auf etwa 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in einer Porzellanschale stark eingedampft, der entstandene Krystallkuchen von beigemengtem Oel durch Absaugen befreit und aus heissem Wasser, gewöhnlich nach Kochen mit Thierkohle, umkrystallisirt. Zur Ueberführung in den Oxyalkohol konnte das einmal umkrystallisirte Amid benutzt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte die Substanz den von Hartmann angegebenen Schmp. 162°.

Für die Reduction zum Oxyalkohol löste man 10 g Amid in einem grossen Filtrirstutzen in 100 ccm Alkohol und gab 700 ccm Wasser hinzu; diese Lösung wurde dann nach und nach mit 600 g 2 $\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam und soviel Schwefelsäure, als zur schwach sauren Reaction eben erforderlich war, versetzt; mit neuem Zusatz von Amalgam wartete man so lange, bis keine Gasblasen mehr aufstiegen, und nur Quecksilber am Boden des Gefässes lag. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass die Lösung nur eben sauer ist, da der Oxyalkohol von Säuren sehr leicht in harzige Producte umgewandelt wird.

War alles Amalgam eingetragen, so neutralisirte man mit Soda und dampfte die Lösung des Oxyalkohols bis auf etwa  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens auf dem Wasserbade ein. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert und etwa auskrystallisirtes Glaubersalz und die abgeschiedenen Oeltropfen abfiltrirt. Die klare Lösung des Oxyalkohols wurde etwa 40 Mal mit wenig Aether ausgeschüttelt, wobei die beiden ersten Auszüge gesondert verarbeitet wurden, da sie viel harzige Bestandtheile enthielten. Der Aether wurde mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet, abgedampft, die im Kolben sich abscheidenden Krusten aus Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Der Schmelzpunkt dieses Productes schwankte zwischen 112° und 118°. Der vollständig reine Oxyalkohol krystallisirt aus Wasser in grossen, farblosen Prismen und derben Nadeln, die constant bei 124.5–125.5° schmelzen, während Biedermann<sup>2)</sup> und Hutchinson 110° angeben.

Sollte der Oxyalkohol durch Zersetzungsproducte, die sich häufig beim Aufbewahren der nicht vollständig reinen Substanz bilden und

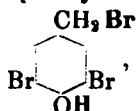
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 16, 48.

<sup>2)</sup> Diese Berichte, 19, 2374.

dem Alkohol einen süsslichen Geruch verleihen, harzig werden, so kann man ihn leicht davon befreien, indem man ihn mit Aether verreibt und scharf absaugt; er wird dann wieder weiss und körnig.

Aus 2 kg Säure erhielten wir 2 kg Ester und daraus 650 g Amid. Diese ergaben 160 g Alkohol. Die Ausbeute betrug bei der ersten Operation 80 pCt., bei der zweiten 45 pCt., bei der letzten 35 pCt. der Theorie.

*m, m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid,



2 g *p*-Oxybenzylalkohol (1 Mol.) werden in 3 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten unter lebhaftem Umschütteln und Kühlen durch Eiswasser mit 4 ccm einer Lösung aus gleichen Theilen Brom und Eisessig (2 Mol. Brom) tropfenweise versetzt. Beim Zusatz der zweiten Hälfte der Bromlösung braucht nicht mehr gekühlt zu werden. Die goldgelbe bis weinrothe Lösung erhitzt man alsdann auf dem Wasserbad, bis sich Krystalle ausscheiden, lässt erkalten, filtrirt und krystallisirt das Product aus Eisessig, oder, bei der Darstellung grösserer Mengen, aus Benzol um.

Die einmal umkrystallisirte Substanz schmilzt in der Regel bei 144—147° und kann für die meisten Versuche verwendet werden.

120 g Oxyalkohol lieferten 210 g Tribromid; d. h. etwa 70 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Ganz rein erhält man den Körper durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Ligroin in Form von feinen, weissen Nadeln, die constant bei 149—150° schmelzen.

Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in derben, glänzenden Prismen. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Aether, schwer in kaltem Benzol, Eisessig und Ligroin, während sie in der Wärme, namentlich von den beiden ersteren, leicht aufgenommen wird.

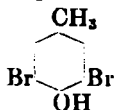
0.1738 g Sbst.: 0.1528 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O.

0.1663 g Sbst.: 0.2729 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OBr<sub>3</sub>. Ber. C 24.35, H 1.45, Br 69.56.

Gef. » 23.97, » 1.91, » 69.82.

Durch Reductionsmittel wird die Verbindung in das von Werner <sup>1)</sup> aus *p*-Kresol dargestellte Dibrom-*p*-kresol,



übergeführt.

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. chim. 46, 278.

2 g Bromid wurden in Aether gelöst und mit Bromwasserstoffsäure und etwas granuliertem Zink versetzt. Nach etwa 3 Stunden goss man die ätherische Lösung ab und liess sie freiwillig verdunsten. Der Rückstand bildete ein braunes Oel, das zur Reinigung mit Wasserdampf überdestillirt wurde. Das übergelassene Oel erstarrte beim Stehen auf Eis, namentlich beim Kratzen mit einem scharfen Glasstabe zu farblosen, langen Nadeln, die den von Werner angegebenen Schmp. 47—48° zeigten und auch sonst mit einem nach der Werner'schen Vorschrift hergestellten Präparat übereinstimmten.

Zur Umwandlung in seine

Acetylverbindung,  $C_6H_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_5O$ ,

kocht man 10 g Tribromid etwa 2 Stunden lang mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und lässt die Flüssigkeit auf einem grossen Uhrglas im Vacuumexsiccator über Kalk stehen. Nach einigen Stunden, manchmal aber erst nach ein bis zwei Tagen, scheidet sich das Acetat in grossen, plattenförmigen Krystallen aus, die meist mit einer braunen Schmiere überzogen sind. Man presst sie auf Thon ab, wobei sie vollständig weiss werden, und krystallisirt sie aus Ligroin um.

Der Körper bildet grosse, keilförmige, wasserhelle Krystalle, die mitunter centimeterlang werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 76.5—77.5°. Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie Ligroin nehmen die Substanz in der Kälte schwer auf; in den übrigen organischen Mitteln ist sie sehr leicht löslich.

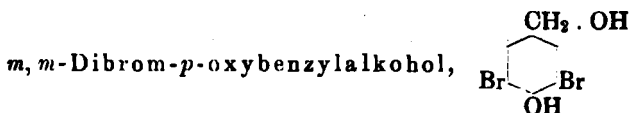
10 g Bromid gaben 8 g Acetat, d. h. 75 pCt. der theoretischen Menge.

0.2177 g Sbst.: 0.2234 g  $CO_2$ , 0.0442 g  $H_2O$ .

0.1488 g Sbst.: 0.2154 g AgBr.

$C_7H_7O_2Br_2$ . Ber. C 27.90, H 1.81, Br 62.01.

Gef. » 27.99, » 2.26, » 61.55.



Die Lösung von 1 Theil Tribromid in der 10-fachen Menge Aceton versetzt man unter Umschütteln tropfenweise mit Wasser, bis Trübung eintritt, entfernt diese wieder durch wenig Aceton und lässt die Mischung etwa 5—6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Lässt man die Lösung dann eindunsten, so hinterbleiben Krystallrosetten, die aus Benzol umkrystallisirt werden.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt etwa 65 pCt. der Theorie.

Derbe, farblose Tafeln und glänzende Blättchen vom Schmp. 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Aether schon in der Kälte,

schwer in kaltem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz roth.

0.1936 g Sbst.: 0.2136 g  $\text{CO}_2$ , 0.0367 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2086 g Sbst.: 0.2785 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_3$ . Ber. C 29.79, H 2.13, Br 56.74.

Gef. » 30.09, » 2.11, » 56.79.

Die Aether des Dibrom-*p*-oxybenzylalkohols entstehen, wenn das Tribromid in den betreffenden Alkoholen gelöst wird. Schon in der Kälte vollzieht sich die Umsetzung in kürzester Zeit; bei Verarbeitung grösserer Mengen kocht man das Bromid einige Minuten mit dem Alkohol, lässt erkalten und fällt das Reactionsproduct mit Wasser aus.

Der Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , krystallisirt aus Ligroin in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 71–72°. Der Körper ist in sämtlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, bereits in der Kälte leicht löslich.

0.1851 g Sbst.: 0.2349 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 54.05. Gef. Br 54.00.

Durch blosse Digestion mit Methylalkohol auf dem Wasserbade kann man diesen Methyläther aus dem oben beschriebenen Phenolalkohol nicht gewinnen, wohl aber, wenn man beide Substanzen mit einander im Rohr auf 130–140° erhitzt.

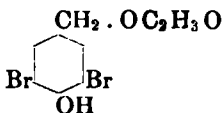
Den Aethyläther, welcher dem Methyläther in jeder Beziehung ähnlich ist, erhält man aus Ligroin in feinen, weissen Prismen, die bei 93.5–94.5° schmelzen.

0.1809 g Sbst.: 0.2196 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 51.60. Gef. Br 51.65.

Acetylverbindungen des *m,m*-Dibrom-*p*-oxybenzylalkohols.

Durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Tribromid entsteht die Monoacetylverbindung von der Formel



Man löst 5 Theile Tribromid (1 Mol.) in heissem Eisessig, fügt eine concentrirte essigsäure Lösung von 4 Theilen wasserfreiem Natriumacetat ( $\frac{5}{4}$  Mol.) hinzu, kocht eine Minute, lässt erkalten, fällt das Reactionsproduct mit Wasser aus und trocknet es auf dem Wasserbade. Kocht man darauf die graugelbe Masse mit Benzol aus, so krystallisirt beim Erkalten ein Product vom Schmp. 112–113° aus, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist.

Das völlig reine Acetat krystallisirt aus Ligoïn in derben, weissen Prismen oder feinen Nadeln, die constant bei 114.5—115.5° schmelzen. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzol und Ligoïn, wird die Verbindung bereits in der Kälte leicht aufgenommen.

Aus 20 g Tribromid erhält man etwa 15 g Acetylverbindung vom Schmp. 112—113°, d. h. 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.1214 g Sbst.: 0.1418 g AgBr.

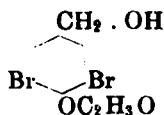
0.1112 g Sbst.: 0.1287 g AgBr.

$C_9H_5O_3Br_2$ . Ber. Br 49.39. Gef. Br 49.69, 49.25.

Verreibt man das Acetat innig mit Wasser, setzt einen Tropfen Kalilauge hinzu und schüttelt um, so entsteht eine klare Lösung, aus der man mit Salzsäure bei grosser Verdünnung und raschem Arbeiten die unveränderte Verbindung wieder ausfällen kann. Lässt man dagegen eine nicht zu verdünnte Lösung des Acetats in Alkali auch nur wenige Secunden stehen, so erhält man beim Ausfällen eine Mischung des unveränderten Körpers mit einer bei etwa 240—250° unter Zersetzung schmelzenden, rothbraunen, amorphen Substanz, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Von dem hochschmelzenden Product tritt um so mehr auf, je concentrirter die Lösung ist und je länger das Alkali eingewirkt hat. Eine concentrirte alkalische Lösung des Acetats verwandelt sich im Lauf von einigen Minuten in eine violette Gallerte, die vollständig aus jenem hochschmelzenden Körper besteht.

In der Kälte wird das Monoacetat durch Alkohole nicht verändert, kocht man es aber andauernd mit denselben, so wird es in die betreffenden Aether verwandelt, Beispielsweise wurde durch 7-stündiges Kochen einer methylalkoholischen Lösung des Acetats der Methyläther vom Schmp. 71° erhalten.

Eine isomere Acetylverbindung von der Formel



erhält man, wenn man die weiter unten beschriebene Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxybenzyljodids,  $C_6H_4Br_2(OH)CH_2J$ , in acetonischer Lösung mit der berechneten Menge frischgefällten, feuchten Silberoxyds mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen lässt. Sobald die Umsetzung vollendet ist, filtrirt man vom Jodsilber ab, wäscht mit heissem Aceton nach und lässt das Filtrat freiwillig eindunsten. Der Rückstand wird mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und abermals verdunstet. Die so erhaltene Acetylverbindung stellte ein zähes, hell-

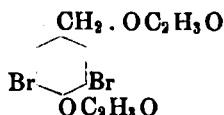
gelbes Oel dar, das auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte.

0.2308 g Sbst.: 0.2680 g Ag Br.

$C_9H_8O_3Br_2$ . Ber. Br 49.39. Gef. Br 49.41.

Durch Digestion mit alkoholischem Kali gewinnt man aus der Verbindung den Dibrom-*p*-oxybenzylalkohol (Schmp. 116—117°).

Kocht man das eine oder das andere der beiden isomeren Monoacetate mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, so entsteht die Diacetylverbindung von der Formel

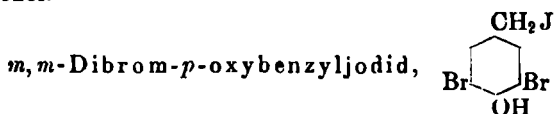


Lange schiefe Prismen aus Methylalkohol. Schmp. 68—70°. In der Kälte schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Aethyl- und Methylalkohol, leicht in den übrigen organischen Mitteln.

0.2100 g Sbst.: 0.2154 g Ag Br.

$C_{11}H_{10}O_4Br_2$ . Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.64.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxybenzylbromids in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge essigsäuren Silbers digerirt. Natürlich kann man das Diacetat auch durch längeres Erhitzen des Phenolalkohols vom Schmp. 116—117° darstellen; kocht man den Alkohol nur kurz mit Essigsäureanhydrid auf, so entsteht das oben beschriebene alkalilösliche Monoacetat. Alkoholisches Kali verseift das Diacetat zum Phenolalkohol.



Wenn man in eine concentrirte essigsäureLösung des Diacetates, die auf 80° erwärmt ist, Jodwasserstoff einleitet, so färbt sich die Lösung dunkel, und nach etwa einer Stunde erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallkuchen. Man saugt ab und krystallisirt die Masse nach dem Trocknen auf dem Wasserbade aus Benzol um. Das Jodid bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 148—149°<sup>1)</sup>.

In Ligroin ist die Verbindung schwer löslich, ebenso im kalten Eisessig und Benzol; in der Hitze wird sie von letzteren beiden Mitteln leicht aufgenommen.

0.1763 g Sbst.: 0.1049 g Ag J.

$C_7H_5OBr_2J$ . Ber. J 32.40. Gef. J 32.15.

<sup>1)</sup> Da nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung stand, die nicht öfter umkrystallisirt werden konnte, ist es nicht ausgeschlossen, dass der angegebene Schmelzpunkt ein wenig zu niedrig ist.



Behandelt man das Diacetat vom Schmp. 68—70° nicht in der Wärme, sondern in der Kälte mit Jodwasserstoff, so entsteht an Stelle des Jodids dessen Acetylverbindung,  $C_6H_2Br_3(OC_2H_3O)CH_2J$ .

Man leitet auf eine concentrirte essigsäure Lösung des Diacetates, die mit Wasser gekühlt wird, einen mässigen Strom von Jodwasserstoff. Unter Dunkelwerden der Lösung wird das Gas absorbirt und nach etwa einer halben Stunde scheiden sich Nadeln des acetylirten Jodids ab. Man filtrirt, wäscht mit wenig kaltem Eisessig nach und krystallisirt den Körper aus Ligoïn um.

Feine, weisse Nadeln, die constant bei 94—95° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligoïn.

0.2022 g Sbst.: 0.1070 g AgJ.

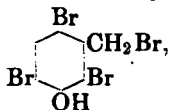
$C_9H_7O_2Br_3J$ . Ber. J 29.26. Gef. J 28.60.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 498. K. Auwers und W. Richter: Ueber die Einwirkung von Brom auf *m*-Oxybenzylalkohol.

(Eingegangen am 28. November.)

Im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren, dem *p*-Oxybenzylalkohol und dem Saligenin, liefert der *m*-Oxybenzylalkohol bei der Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung ein alkalilösliches Reactionsproduct, das als Tribrom-*m*-oxybenzylbromid,



aufzufassen ist und den Charakter eines echten Phenols besitzt.

Von verdünnten wässrigen Alkalien wird die Substanz leicht aufgenommen und wird auch nach längerem Stehen — etwa 1 Stunde — der Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Allmählich wirkt das Alkali natürlich ein und wandelt das Bromid unter Abspaltung von Bromwasserstoff in eine amorphe, schwer lösliche, hoch schmelzende Masse um. Das Bromatome der Seitenkette kann zwar in normaler Weise gegen Reste von Alkoholen, Säuren u. s. w. ausgetauscht werden, jedoch verlaufen alle diese Umsetzungen langsam und müssen durch Erhitzen unterstützt werden.

Wie das Bromid, sind auch das entsprechende Chlorid und Jodid normale Phenole und verhalten sich ganz ähnlich wie das Bromid.