

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 acetylrten 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.

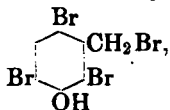
$C_9H_7O_2Br_3J$. Ber. J 29.26. Gef. J 28.60.

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.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche, der *m*-Oxybenzylalkohol, wurde nach den Angaben von v. d. Velden¹⁾ durch Reduction von *m*-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung dargestellt²⁾. Die Vorschrift wurde in allen Punkten eingehalten, nur wurde zum Schluss, um ein ganz reines Präparat zu gewinnen, der Alkohol längere Zeit in trockenem Aether mit Thierkohle gekocht. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine rein weisse Krystallmasse zurück, die den wichtigen Schmp. 67° besass.

Die Ausbeuten betragen durchschnittlich $\frac{1}{3}$ der angewandten Säuremenge, wenn die Säure in Portionen von 20 g verarbeitet wurde. Bei Anwendung grösserer Mengen sank die Ausbeute.

Tribrom-*m*-oxybenzylbromid, $C_6HBr_3(OH)CH_2Br$. Zu einer Lösung von *m*-Oxybenzylalkohol (1 Mol.) in wenig heissem Eisessig lässt man Brom (3 Mol.), das mit dem vierfachen Volumen Eisessig verdünnt ist, fliessen und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis die bald beginnende Abscheidung von Krystallen nicht mehr zunimmt. Man lässt darauf erkalten, filtrirt den Körper ab und krystallisirt ihn aus Eisessig um.

Seidenglänzende, feine Nadeln vom Schmp. 149°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Ligroïn und Petroläther. Unzersetzt löslich in Alkalien.

0.1190 g Sbst.: 0.2116 g AgBr.

$C_7H_4OBr_4$. Ber. Br 75.46. Gef. Br 75.67.

Reducirt man das Bromid durch kurzes Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht das bekannte Tribrom-*m*-kresol, das nach Claus und Hirsch³⁾ bei 82° schmilzt. Wir fanden den Schmelzpunkt 2° höher, sowohl an einem durch Reduction, als auch an einem durch Bromirung von *m*-Kresol gewonnenen Präparat.

Die Acetylverbindung des Bromids, durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Eisessig in kleinen, glänzenden Nadelchen. Schmp. 104°. Mässig löslich in der Kälte in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn.

0.0726 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_4$. Ber. Br 68.66. Gef. Br 68.47.

Tribrom-*m*-oxybenzylalkohol, $C_6HBr_3(OH)CH_2.OH$. Diesen Körper gewinnt man am bequemsten durch Verseifung seines Acetates (siehe unten) mit alkoholischer Natronlauge.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 165.

²⁾ Für die Ueberlassung eines grösseren Quantum *m*-Oxybenzoësäure sind wir der Direction der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. zu grossem Danke verpflichtet.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 59.

Feine Nadelchen aus Benzol. Schmp. 130° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, mässig in Eisessig, schwer in kaltem Benzol, leicht in heissem; sehr schwer in Ligoïn. Löst sich, im Gegensatz zur bromfreien Stammsubstanz, farblos in concentrirter Schwefelsäure.

0.0948 g Subst.: 0.1484 g AgBr.

$C_7H_5O_3Br_3$. Ber. Br 66.48. Gef. Br 66.62.

Der Alkohol lässt sich durch directe Einwirkung von Methyl- und Aethyl-Alkohol nur schwierig ätherificiren. Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, dass er beim Erhitzen mit überschüssigem Methylalkohol bis auf 140° keine Veränderung erleidet; erst als das Gemisch im Rohr auf $160-170^{\circ}$ erhitzt worden war, hatte sich ein öliges Körper gebildet, der vermuthlich der gesuchte Methyläther war.

Der Essigsäureester des Alkohols, das Tribrom-*m*-oxybenzylacetat, $C_6HBr_3(OH)CH_2.OC_2H_5O$, entsteht, wenn das dreifach gebromte *m*-Oxybenzylbromid in essigsaurer Lösung 2–3 Stunden mit überschüssigem Natriumacetat gekocht wird. Man fällt das Reactionsproduct mit Wasser aus und krystallisirt es aus verdünnter Essigsäure um.

Feine Nadelchen vom Schmp. 133° . In den meisten Mitteln leicht löslich, schwer in Ligoïn und Petroläther.

0.0866 g Subst.: 0.1214 g AgBr.

$C_6H_7O_3Br_3$. Ber. Br 59.55. Gef. Br 59.65.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in das Diacetat des Tribrom-*m*-oxybenzylalkohols verwandelt. Der Körper blieb lange ölig, konnte aber schliesslich durch Verdunstung einer trocknen ätherischen Lösung zum Erstarren gebracht werden und liess sich dann aus einer Mischung von Aether und Petroläther umkrystallisiren.

Kleine Prismen vom Schmp. $83-84^{\circ}$. Schwer löslich in Petroläther, sonst meist leicht oder ziemlich leicht löslich.

Tribrom-*m*-oxybenzylchlorid, $C_6HBr_3(OH)CH_2Cl$. Leitet man in eine concentrirte, leisse, essigsaurer Lösung des Tribrom-*m*-oxybenzylalkohols trocknes Salzsäuregas ein, so scheiden sich bald Krystalle ab. Nimmt deren Menge nicht mehr zu, so lässt man erkalten, filtrirt und krystallisirt die Substanz aus verdünnter Essigsäure um.

Feine Nadelchen, die bei 133° schmelzen. Löslichkeit ähnlich wie die des entsprechenden Bromids. Löst sich ohne Zersetzung in wässrigen Alkalien.

0.1098 g Subst.: 0.0422 g AgCl.

$C_7H_4OClBr_3$. Ber. Cl 9.35. Gef. Cl 9.51.

Tribrom-*m*-oxybenzyljodid, $C_6HBr_3(OH)CH_2J$. Man kann diese Verbindung analog der vorigen durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine essigsaure Lösung des gebromten Oxyalkohols darstellen. Vortheilhafter gewinnt man sie indessen direct aus dem Tribrom-*m*-oxybenzylbromid, indem man eine concentrirte alkoholische Lösung dieses Körpers mit einer concentrirten wässrigen Lösung der äquimolekularen Menge Jodkalium durchschüttelt. Das Jodid fällt rasch aus, wird abgesaugt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt.

Seidenglänzende, federförmig verwachsene Nadeln. Schmp. 146°. Leicht löslich in Benzol und Aether, mässig in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Gegen Alkalien verhält sich die Substanz ebenso wie das Bromid und Chlorid.

0.1042 g Sbst.: 0.0525 g AgJ.

$C_7H_4OBr_3J$. Ber. J 26.97. Gef. J 27.24.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

499. Carl Neuberg: Ueber die Reinigung der Osazone und zur Bestimmung ihrer optischen Drehungsrichtung.

(Mittheilung aus dem chem. Labor. des patholog. Instituts zu Berlin.)

(Eingegangen am 16. November.)

Die Reinigung und optische Untersuchung der Osazone wird oft durch ihre geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien erschwert. Durch die im Folgenden beschriebene Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel, das zu diesem Zweck bisher nicht in Vorschlag gebracht zu sein scheint, gelingt es in den meisten Fällen, die erwähnten Schwierigkeiten zu beheben.

Die Löslichkeit in Pyridin scheint eine gemeinsame Eigenschaft aller Osazone zu sein, wenigstens hat sich bisher kein unlösliches oder auch nur schwer lösliches finden lassen, vielmehr besitzen die Osazone, substituirte und unsubstituirte, der verschiedensten Kohlehydrate annähernd gleiche Löslichkeit. 1 g Pyridin nimmt in der Kälte ungefähr 0.25 g, bei seinem Siedepunkt etwa 0.6 g Phenylglucosazon auf.

Bei dieser erheblichen Löslichkeit und einer häufig vorhandenen Neigung zur Uebersättigung lässt sich eine directe Krystallisation aus reinem Pyridin bei kleinen Mengen überhaupt nicht bewerkstelligen; dagegen lässt sich eine Reinigung auf einem der folgenden Wege ausführen.

Schon ein geringer Pyridinzusatz erhöht stark die Löslichkeit von Osazonen in allen in Frage kommenden Solventien, wie Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester, Chloroform etc., und