

durch Umkristallisiren aus Ligroin reinigt. Sie schmilzt bei 57° ; das Gemisch mit dem isomeren Diacetat vom Schmp. 65° bei 48° . Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Monoacetylverbindung.

0.1027 g Sbst.: 0.0624 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_4Br$. Ber. Br 25.40. Gef. Br 25.86.

Durch Verseifung wird die Verbindung in den zugehörigen *o*-Brom-*m*-oxy

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

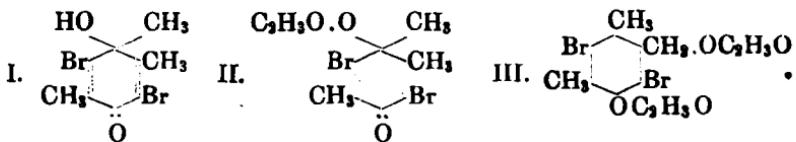
510. K. Auwers und J. Broicher: Zur Kenntniss der Oxydationsprodukte von Phenolen und Phenolbromiden.

(Eingegangen am 28. November.)

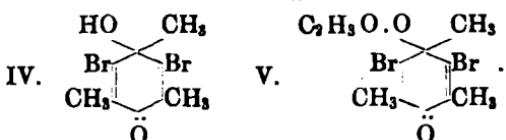
Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden angestellt, um die in den vorstehenden Arbeiten mitgetheilten Beobachtungen über das Verhalten der Oxykörper aus dem Dibrom- und Tribrom-Derivat des Pseudocumenols auf ihre Allgemeinheit zu prüfen.

I.

Es ist berichtet worden, dass das Oxydationsproduct des Dibrom-pseudocumenols (I) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein eine Monoacetylverbindung (II) liefert, während bei Zusatz von entwässertem Natriumacetat die Diacetylverbindung eines Meta-Phenolalkohols (III) entsteht:



Vergeblich haben wir uns bemüht, den Oxykörper des analogen Dibrommesitols¹⁾ (IV) in gleicher Weise in ein Diacetat umzuwandeln, denn auch wenn der Oxykörper mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf höhere Temperatur erhitzt wurde, bildete sich doch nur die Monoacetylverbindung (V), die schon beim blossen Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird.



¹⁾ Vergl. Auwers und Rapp, Ann. d. Chem. 302, 167.

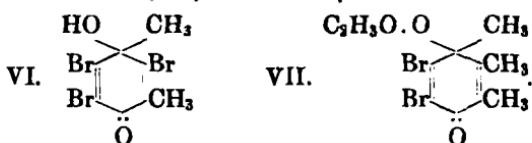
Dieses Monoacetat krystallisiert aus Methylalkohol in sehr schönen Rhomboëdern und schmilzt bei 94—95°. In der Hitze wird es von den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, in der Kälte von Methylalkohol, Aethylalkohol und Ligroin nur schwer.

0.1982 g Sbst.: 0.2066 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.51.

Vortheilhafter stellt man den Körper durch etwa einstündige Digestion des Oxykörpers mit überschüssigem Acetylchlorid dar. Beim Verdunsten des Acetylchlorids bleiben prächtige Krystalle zurück, die nach dem Waschen mit Methylalkohol oder einmaligem Umkristallisiren aus diesem Mittel rein sind.

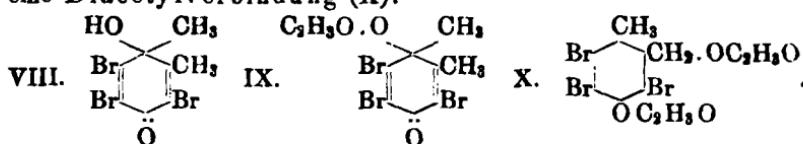
Ebenso wenig konnte der Oxykörper des Tribrom-*as.-m-*xylénols (VI) in ein Diacetat übergeführt werden. Das Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde im geschlossenen Rohr bei immer höheren Temperaturen vorgenommen, doch entstand bis 170° ausschliesslich das schon von Tripp¹⁾ gewonnene Monoacetat (VII) vom Schmp. 129°:



Wurde die Temperatur auf 180—190° gesteigert, so verharzte das Reactionsproduct. Auch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink an Stelle von Natriumacetat half nichts, denn entweder trat gleichfalls Verharzung ein, oder die Reaction wurde in andere Wege geleitet.

Bemerkt sei bei dieser Gelegenheit, dass der freie Oxykörper in essigsaurer Lösung von Bromwasserstoff erst bei Wasserbadtemperatur zum Tribromxylénol reducirt wird, während seine Monoacetylverbindung die gleiche Umwandlung schon in der Kälte erleidet.

Im Gegensatz zu den beiden besprochenen Oxykörpern verhält sich das Oxydationsproduct des Tribrom-*as.-o-*xylénols²⁾ (VIII) ebenso wie der Oxykörper aus dem Dibrompsendocumenol, denn neben einem Monoacetat (IX) liefert er ohne Schwierigkeit eine Diacetylverbindung (X):



¹⁾ Inaug.-Dissert. Marburg 1897, S. 31.

²⁾ Auwers und Rapp, Ann. d. Chem. 302, 163.

Das Monoacetat¹⁾ entsteht, wenn der Oxykörper etwa 10 Stunden mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht wird. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct anfangs ölig aus, erstarrt aber allmählich zu einer bräunlichen Masse, die man mit wenig Methylalkohol verreibt, bis sie ganz körnig geworden ist. Durch mehrfaches Umkristallisiren aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol wird der Körper gereinigt.

Rascher und in besserer Ausbeute erhält man die Substanz, wenn man den fein gepulverten Oxykörper mit wenig Acetylchlorid übergießt und auf dem Wasserbade digerirt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in grossen Prismen nahezu rein aus.

0.2786 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

0.2238 g Sbst.: 0.3042 g AgBr.

C₁₀H₉O₃Br₃. Ber. C 28.78, H 2.16, Br 57.55.

Gef. » 29.25, » 2.23, » 57.85.

Der Körper kristallisiert aus Benzol und Ligroin in derben, glänzenden Prismen, die bei 116—117° schmelzen. Lässt man die Krystalle im diffusen Tageslicht liegen, so zerfallen sie allmählich in ein Haufwerk kleinerer Krystalle. Sehr lebhaft geht diese Umwandlung im directen Sonnenlicht vor sich; man sieht deutlich die grossen Krystalle zerfallen und die dabei entstehenden kleineren hierhin und dorthin geschlendert werden. Ferner besitzt die Substanz einen eigenthümlichen Geruch, der entfernt an Moschus erinnert. Mit Ausnahme von Alkohol und Ligroin ist die Verbindung in den gebräuchlichen organischen Mitteln schon in der Kälte leicht löslich.

Zur Darstellung des Diacetats kocht man den Oxykörper (3 Th.) mit Essigsäureanhydrid (10 Th.) und frisch geschmolzenem Natriumacetat (2 Th.) 10 Stunden unter Rückfluss. Das Reactionsproduct, ein dunkelbraunes Oel, erstarrt unter Wasser bedeutend schwieriger, als das rohe Monoacetat, und wird mitunter auch bei mehrtägigem Stehen nur halbfest. Man gießt darauf das Wasser ab, digerirt die Masse mit Methylalkohol, bis fast Alles in Lösung gegangen ist, lässt den zurückbleibenden Schlamm absitzen, filtrirt vorsichtig ab, kocht die Lösung längere Zeit mit Thierkohle und überlässt schliesslich das Filtrat der freiwilligen Krystallisation.

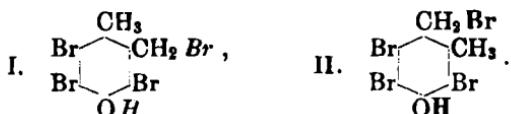
Aus Ligroin kristallisiert die Verbindung in kleinen Nadeln und Prismen vom Schmp. 101—102°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Monoacetats. Die Ausbeuten waren wegen der schwierigen Reinigung regelmässig schlecht.

0.1708 g Sbst.: 0.2110 g AgBr.

C₁₂H₁₁O₄Br₃. Ber. Br 52.29. Gef. Br 52.58.

¹⁾ Beide Acetylverbindungen wurden von Hrn. W. Wolff dargestellt und analysirt.

Um die Richtigkeit der oben dem Diacetat beigelegten Constitutionsformel zu beweisen, wurde der Körper in heißer essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt. Bei dieser Reaction musste ein vierfach gebromtes *o*-Xylenol, das Tribrom-*m*-oxy-*o*-xylyl-bromid von der Formel I entstehen, d. h. ein Isomeres des von Auwers und van de Rovaart¹⁾ dargestellten Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylyl-bromids, dem die Formel II zukommt:



Der Versuch bestätigte diese Erwartung, denn nachdem 3—4 Stunden Bromwasserstoff bei Wasserbadtemperatur in die Lösung eingeleitet worden war, schied sich beim Erkalten eine Substanz ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin constant bei 138—139° schmolz. Das isomere Tetrabromid schmilzt dagegen bei 173°.

0.2326 g Sbst.: 0.3972 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{OBr}_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 72.66.

Der Körper bildet schöne, derbe Prismen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin.

Die Acetylverbindung des Körpers, dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 110—111°. Methyl-, Aethyl-Alkohol und Ligroin nehmen die Substanz in der Kälte schwer auf; in den gebräuchlichen anderen Mitteln ist sie leicht löslich.

0.1744 g Sbst.: 0.2738 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_4$. Ber. Br 66.67. Gef. Br 66.82.

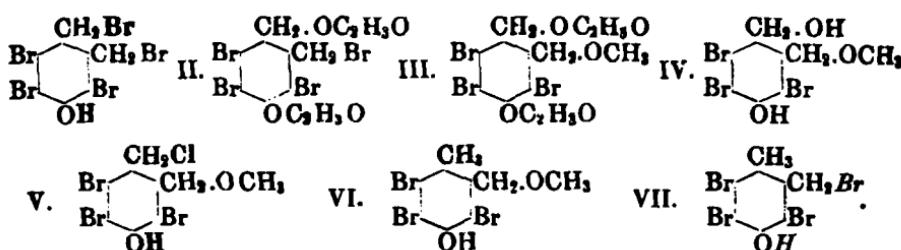
In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich das neue Xylenoltetrabromid durchaus von seinem Isomeren. Während dieses als Para-Phenolbromid von Alkoholen und wässrigem Aceton in der Kälte sofort in bekannter Weise verändert wird, ist die neue Verbindung gegen diese Agentien beständig. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Alkalien. Als Meta-Phenolbromid löst sich der Körper in kleinen Mengen in verdünnter Natronlauge klar auf, doch beginnt schon nach wenigen Secunden die Lösung sich zu trüben, da das Bromid in Ortho-Stellung zur CH_2Br -Gruppe ein Methyl enthält und derartige Meta-Phenolbromide von Alkalien fast augenblicklich verändert werden. Das isomere Tetrabromid wird dagegen von Alkalien nicht gelöst und nur langsam bei längerer Be- rührung angegriffen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 99.

Durch kurzes Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig wird das neue Bromid zum Tribrom-*o*-xylenol reducirt; andererseits liefert es beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 110—120° das bei 149° schmelzende Pentabromid des *o*-Xylenols¹⁾.

Wenn auch diese Beziehungen und das gesammte chemische Verhalten des neuen Bromids kaum einen Zweifel an der Richtigkeit der oben gegebenen Constitutionsformel liessen, so schien es doch wünschenswerth, durch eine Synthese der Verbindung auf anderem Wege einen weiteren Beweis für jene Formel zu erbringen, um die eigenthümliche Entstehung von Meta-Derivaten aus den Para-Oxyverbindungen ganz sicher festzustellen.

Zu diesem Zweck haben wir das neue Tetrabromid durch partielle Reduction des eben erwähnten Pentabromids hergestellt. Der Weg, welcher durch die unten stehenden Formeln bezeichnet wird, ist zwar weit, doch ist über den Verlauf der einzelnen Reactionen kein Zweifel möglich, und das Ergebniss der Versuchsreihe daher beweisend:



Das Pentabromid des *o*-Xylenols (I) wurde zuerst durch Kochen mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung in das gleichfalls bekannte Diacetat von der Formel II übergeführt. Um in diesem Körper des seitenständige Bromatom durch Methoxyl zu ersetzen, erhitze man die Substanz mit der 8—10-fachen Menge sorgfältig entwässerten Methylalkohols 4—5 Stunden im Rohr auf 140—150°. Das Reactionsproduct stellte nach dem Verdunsten des Alkohols ein Öl dar (III), das ohne weitere Reinigung durch Digestion mit alkoholischer Natronlauge verseift wurde. Aus der alkalischen Flüssigkeit schied sich auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ein fester weißer Niederschlag aus, der abfiltrirt, auf Thon getrocknet und mehrfach aus siedendem Toluol umkristallisiert wurde.

Diese Verbindung krystallisiert aus Toluol oder Benzol in feinen weißen Nadeln, die bei 176—178° schmelzen. Nach ihrer Darstellungsweise musste sie ein Monomethyläther des Tribromoxy-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 32, S. 3016.

o-xylylenglykols von der Formel IV sein. Die analytischen Bestimmungen entsprachen dieser Voraussetzung.

0.2454 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0536 g H₂O.

0.0634 g Sbst.: 0.0874 g AgBr.

C₉H₉O₃Br₃. Ber. C 26.67, H 2.22, Br 59.26.

Gef. » 26.99, » 2.43, » 58.65.

Die Ausbeute an diesem Product war sehr mässig, wahrscheinlich, weil bei der vorhergehenden Reaction der in der par-ständigen Seitenkette befindliche Essigsäurerest zum Theil gleichfalls gegen eine Methoxylgruppe ausgetauscht worden war.

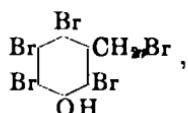
Dieser Monomethyläther wurde nunmehr in wenig Eisessig gelöst und in die Lösung unter schwachem Erwärmen 1/4 Stunde Salzsäuregas eingeleitet. Nach den in den früheren Mittheilungen mehrfach besprochenen Gesetzmässigkeiten musste bei dieser Reaction das alkoholische Hydroxyl durch Chlor ersetzt werden, die Methoxylgruppe aber unangegriffen bleiben.

Das Reactionsproduct schied sich beim Einstellen der Lösung in Eiswasser in Form von kleinen, gläuzenden Nadeln aus, die aus chlorwasserstoffhaltigem Eisessig umkristallisiert wurden. Nach zweimaligem Umkristallisiren lag der Schmelzpunkt der Substanz bei 95°. Es ist möglich, dass der wahre Schmelzpunkt noch etwas höher liegt, denn da bei den Krystallisationen viel Substanz verloren ging, wurde von einer weiteren Reinigung und ebenso von einer Analyse Abstand genommen. Man konnte dies thun, da die Eigenschaften des Körpers zur Genüge bewiesen, dass wirklich das erwartete Chlorid von der Formel V vorlag. Die Verbindung war nämlich unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge und gab schon in der Kälte an Alkohol und wässriges Aceton augenblicklich Salzsäure ab, wobei alkalilösliche Substanzen entstanden.

Zur Reduction wurde das Chlorid in Aether gelöst und nach Zusatz von etwas Salzsäure und Zink 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die ätherische Lösung hinterliess alsdann eine krystallinische Masse, die klar und ohne Veränderung in verdünnter Natronlauge löslich war, somit vermutlich den gewünschten Methyläther des Tribrom-*m*-oxy-*o*-xylylalkohols (VI) darstellte.

Ohne weitere Reinigung löste man das Rohproduct in Eisessig und leitete bei Wasserbadtemperatur 1/4 Stunde Bromwasserstoff ein. Beim Erkalten schieden sich Nadeln aus, die aus Ligroin umkristallisiert wurden. Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Tetrabromid (VII) überein, nur lag der Schmelzpunkt etwas unter 138°, da die kleine Menge zu weiteren Krystallisationen nicht ausreichte. Indessen schmolz das Gemisch beider Präparate gleichfalls gegen 138°, sodass an der Identität der Substanzen nicht zu zweifeln war.

Ein letzter Beweis für die Constitution des Tetrabromids vom Schmp. 138° wurde durch seine Ueberführung in ein fünffach gebromtes *m*-Kresol erbracht. Mit Hülfe von feuchtem Brom — über die Reaction, die in weitem Umfange anwendbar zu sein scheint, wird demnächst Näheres berichtet werden — gelang es, die Methylgruppe des Tetrabromids durch Brom zu ersetzen und somit das Tetrabrom-*m*-oxybenzylbromid,



darzustellen.

Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in seidenglänzenden Nadeln, die bei 136—137° schmelzen. Mit Ausnahme von Eisessig und Ligroin wird sie von organischen Mitteln schon in der Kälte leicht aufgenommen.

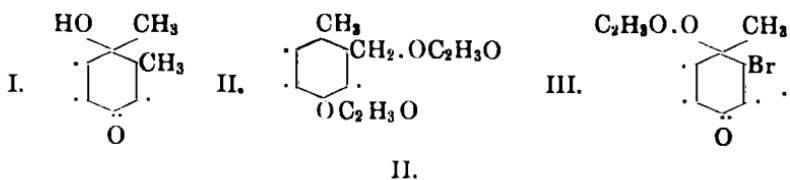
0.1818 g Sbst.: 0.3380 g Ag Br.

$\text{C}_7\text{H}_3\text{OBr}_5$. Ber. Br 79.52. Gef. Br 79.11.

In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper klar auf und wird erst bei langem Stehen der Lösung verändert.

Versuche, die Substanz durch kurze Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig zum Tetrabrom-*m*-kresol zu reduciren, misslangen, da regelmässig anscheinend Gemische verschieden weit reducierter Producte entstanden. Dagegen konnte ohne Schwierigkeit umgekehrt das Tetrabrom-*m*-kresol vom Schmp. 193°¹⁾ durch 6-stündiges Erwärmen mit Brom auf 120—130° in das beschriebene Pentabromid übergeführt werden, dessen Constitution damit sicher festgestellt ist.

Die Gesamtheit der vorstehend mitgetheilten Versuche beweist, dass Oxykörper von der Formel I durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in Derivate von Meta-Phenolalkoholen (II) umgewandelt werden, während Oxykörper ohne Methyl in Metastellung zur Ketongruppe bei der gleichen Reaction nur einfache Monoacetylverbindungen (III) liefern.



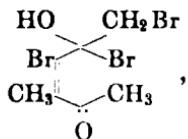
In der vorhergehenden Arbeit von Auwers und Ebner sind das Oxydationsproduct des Pseudocumenoltribromids und eine Reihe

¹⁾ Vergl. diese Berichte 32, S. 3041.

seiner Umwandlungsproducte beschrieben worden, namentlich die eigenthümliche Entstehung von substituirten Meta-Phenolalkoholen.

Es sollte das Verhalten des entsprechenden Mesitolderivates geprüft werden, das kein metaständiges Methyl enthält.

Diese Arbeit stiess leider gleich im Beginn auf ein grosses Hinderniss, denn trotz zahlreicher Versuche wollte es nicht gelingen, das Mesitoltribromid einigermaassen glatt in den gewünschten Oxykörper,



umzuwandeln. Man verfuhr schliesslich in der Weise, dass man das Tribromid in Portionen von je 5 g mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) unter beständigem Umschütteln über freier Flamme etwa 10 Minuten kochte. Beim Erkalten schied sich das Reactionsproduct zunächst ölig aus, erstarrte aber bei fortgesetztem Schütteln und Reiben mit einem Glasstabe bald zu einer etwas schmierigen festen Masse. Aus Eisessig konnte die Substanz dann ohne Schwierigkeiten umkristallisiert werden.

Die Analysen ergaben, dass der erwartete Oxykörper vorlag, jedoch wurden aus 100 g Mesitoltribromid nur 13 g reiner Substanz erhalten.

0.1318 g Sbst.: 0.1362 g CO₂, 0.0312 g H₂O.

0.1860 g Sbst.: 0.2716 g AgBr.

C₉H₉O₂Br₃. Ber. C 27.76, H 2.31, Br 61.70.

Gef. » 28.18, » 2.63, » 62.13.

Die Verbindung krystallisiert in schönen Prismen vom Schmp. 145—146°. In Aether, Methyl-, Aethyl-Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, mässig in Benzol, schwer in Ligroin. Von kaltem wässrigem Alkali wird sie nicht aufgenommen.

Die Acetylverbindung des Körpers wird durch Digestion mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade gewonnen. Die beim Verdunsten des Acetylchlorids hinterbleibenden Krystalle reinigt man durch Umkristallisiren aus Eisessig.

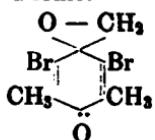
Glänzende Prismen vom Schmp. 126—127°. Löslichkeit ähnlich wie die des Oxykörpers.

0.1654 g Sbst.: 0.2174 g AgBr.

C₁₁H₁₁O₃Br₃. Ber. Br 55.68. Gef. Br 55.93.

Wie dem entsprechenden Pseudocumenolderivat lässt sich dem Oxykörper durch vorsichtige Behandlung mit Alkali ein Molekül

Bromwasserstoff entziehen, wobei ein Körper entsteht, der nach Zincke als Oxyd von der Formel



aufzufassen ist.

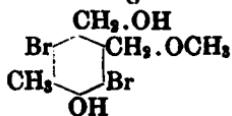
Zu seiner Darstellung löst man den Oxykörper in wenig Methylalkohol und tropft Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu. Nach einigen Minuten scheidet sich das Oxyd ab und wird durch Umkristallisiren aus Eisessig gereinigt.

Der Körper krystallisiert in derben Nadeln und schmilzt bei 118—119°. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mässig in Eisessig, Methyl- und Aethyl-Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin.

0.2146 g Sbst.: 0.2606 g Ag Br.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 51.94. Gef. Br 51.68.

Wenn der Oxykörper oder das Oxyd mit überschüssigem Alkali in methylalkoholischer Lösung stehen blieben, so fielen beim Ansäuern amorphe Substanzen aus, die nicht krystallisiert erhalten werden konnten. Unter den gleichen Bedingungen gehen dagegen die entsprechenden Pseudocumenolderivate unter Aufnahme von Methylalkohol sehr glatt in die Verbindung



über.

Auch gegen Acetyl bromid verhält sich das Oxyd abweichend. Das isomere Pseudocumenolderivat addiert bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme ein Molekül Acetyl bromid und liefert ein Product, dessen Constitution noch unbekannt ist. Aus dem eben beschriebenen Oxyd entsteht dagegen, mag man es auf dem Wasserbade mit Acetyl bromid digeriren oder in der Kälte mit diesem Agens stehen lassen, kein Additionsproduct, sondern die bekannte Acetylverbindung des



vom Schmp. 150°¹⁾.

Das aus dem Oxyd erhaltene Product stimmte mit einem auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten Vergleichspräparat im Schmelz-

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 87.

punkt und sonstigen Eigenschaften überein; auch schmolz das Gemisch beider Präparate bei der gleichen Temperatur. Um jeden Irrthum ausszuschliessen, wurde außerdem das fragliche Product vollständig analysirt.

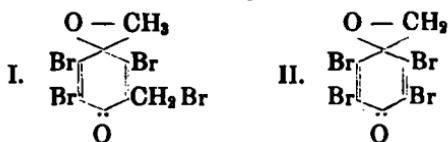
0.1656 g Sbst.: 0.1934 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .

0.0569 g Sbst.: 0.0774 g AgBr .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}_3$. Ber. C 31.81, H 2.65, Br 57.83.

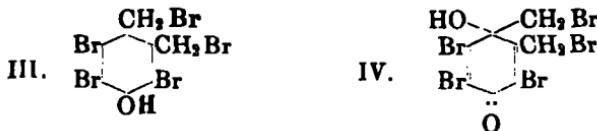
Gef. • 31.85, • 2.82, • 57.88.

Bei dem hohen Preise des Mesitols und den schlechten Ausbeuten an Oxykörpern war es nicht möglich, diese Versuche weiter auszudehnen. Es muss daher dahin gestellt bleiben, ob es nicht unter anderen Bedingungen doch vielleicht möglich ist, an das Oxyd Acetyl-bromid und ebenso Methylalkohol anzulagern. Das Letztere ist freilich wegen der fehlenden metaständigen Methylgruppe ziemlich unwahrscheinlich, dagegen ist für die Anlagerung von Acetyl-bromid ein solches Methyl nicht nötig, da nach den Versuchen von Zincke¹⁾ beispielsweise auch das auf Umwegen aus dem Pentabromid des *as. m-Xylenols* erhaltene Oxyd (I) Acetyl-bromid addirt. Dagegen vereinigt sich das Oxyd von der Formel (II) nach den Angaben desselben Forschers nicht mit Acetyl-bromid.



Dass die Bildung der eigenthümlichen Oxyde von der Anwesenheit einer metaständigen Methylgruppe unabhängig ist, geht schon aus zahlreichen Beobachtungen von Zincke hervor und wird durch die oben mitgetheilten Versuche von Neuem bestätigt.

Im Gegensatz zu dem Mesitoltribromid lässt sich das Pentabromid des *as. o-Xylenols* (III) sehr leicht in den zugehörigen Oxykörper²⁾ (IV) überführen:



Man erhitzt das Bromid unter fortgesetztem Schütteln mit concentrirter Salpetersäure — auf 1 g Bromid 3 ccm Säure — über freier Flamme, bis die Entwicklung von Stickoxyden nur noch gering ist und die Abscheidung von Krystallen aus der anfangs klaren, dunkelrothen Flüssigkeit nicht mehr zunimmt. Durchschnittlich nimmt die

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 177.

²⁾ Diese Verbindung wurde von Hrn. W. Wolff dargestellt.

Reaction 10 Minuten in Anspruch. Der anfangs klumpige, gelbrothe Niederschlag wird beim Trocknen auf Thon körnig und kann dann aus Eisessig umkristallisiert werden.

Der Oxykörper bildet schöne, glänzende, monokline Prismen und schmilzt bei 188—190°. Er löst sich in der Wärme mässig leicht in Alkohol, Eisessig und Xylool, bedeutend schwerer in Benzol.

0.2252 g Sbst.: 0.1504 g CO₂, 0.0260 g H₂O.

0.2390 g Sbst.: 0.4228 » AgBr.

C₈H₅O₃Br₅. Ber. C 18.01, H 0.94, Br 75.04.

Gef. » 18.22, » 1.28, » 75.26.

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man das Pentabromid mit verdünnter Salpetersäure — 1:10, oder noch stärker verdünnt — einige Zeit gelinde auf dem Wasserbad digerirt. Diese Thatsache ist insofern bemerkenswerth, als die meisten Phenolbromide, so z. B. das isomere Pentabromid des as. *m*-Xylenols, unter diesen Bedingungen nicht die hier besprochenen Oxykörper, sondern echte Chinone liefern.

Die Acetylverbindung des Oxykörpers wird in üblicher Weise durch Digestion mit Acetylchlorid gewonnen und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in hübschen Krystallen aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden.

Derbe Prismen vom Schmp. 145—146°. Leicht löslich in Chloroform, mässig in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

0.1592 g Sbst.: 0.1197 g CO₂, 0.0214 g H₂O.

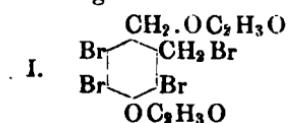
0.2478 g Sbst.: 0.4035 g AgBr.

C₁₀H₇O₃Br₅. Ber. C 20.87, H 1.22, Br 69.56.

Gef. » 20.50, » 1.49, » 69.28.

Eine glatte Umwandlung des Oxykörpers durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das zugehörige Oxyd konnte nicht erzielt werden. Alkoholisches Alkali wirkte allerdings auf den Oxykörper ein, indessen schien regelmässig das Bromatom der metaständigen Seitenkette in Mitleidenschaft gezogen zu werden, sodass Gemische entstanden, aus denen kein einheitliches Product von constantem Schmelzpunkt isolirt werden konnte.

Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich der Oxykörper ebenso wie das Oxydationsproduct des Pseudocumenoltribromids, denn durch 8-stündiges Kochen mit dem Anhydrid wurde die Substanz in die bekannte Diacetylverbindung des Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromhydrins von der Formel I umgewandelt. Fügte man dem Anhydrid Natriumacetat hinzu, so entstand statt dessen die Triacetylverbindung II:



Beide Substanzen besaßen den richtigen Schmelzpunkt, 114—116° und 133—134°, erniedrigten, mit Vergleichspräparaten zusammen- gemischt, deren Schmelzpunkt nicht und stimmten auch in allen übrigen Eigenschaften mit diesen überein.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

511. A. Wohl: Ueberführung von Nitrobenzol in *o*-Nitrophenol durch Kalihydrat.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem J. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung v. 23. October; eingegangen am 16. November).

Das Nitrobenzol gilt als ausserordentlich beständig gegen alle nicht reducirend wirkenden Agentien; es wird, soweit bisher bekannt, weder von concentrirten Säuren, noch von concentrirten Alkalien bei mittleren Temperaturen angegriffen, kann über Kalk oder Stücken festen Alkalihydrates destillirt werden und erst bei hohem Erhitzen damit tritt Zerstörung ein.

Unter diesen Umständen war ich überrascht, zu finden, dass Nitrobenzol mit festem Kalihydrat langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und momentan bei gelindem Erwärmen reagirt, wenn nur das Alkali fein vertheilt ist. Dabei entsteht als Hauptproduct *o*-Nitrophenolkalium und zwar je nach den Arbeitsbedingungen in einer Ausbeute von 33—50 pCt. der Theorie auf das in Reaction getretene Nitrobenzol. Daneben lassen sich geringe Mengen *p*-Nitrophenol nachweisen; was aus dem Rest des Nitrobenzols geworden ist, hat sich bisher mit Sicherheit nicht feststellen lassen.

Da die Untersuchung nach dieser Richtung hin noch nicht abgeschlossen ist, so würde ich mit der Veröffentlichung durch den Druck gewartet haben, wenn nicht inzwischen Heft 15 dieser Berichte (S. 2911) eine Mittheilung von Hr. Julius Schmidt gebracht hätte, die in Beziehung zu diesen Versuchen steht. Wie Hr. Schmidt gefunden hat, entsteht bei der Reduction von Nitrobenzol mit Natrium Dinatriumphenylhydroxylamin, gemengt mit Natriumoxyd, und dieses Gemenge oxydirt sich durch trockne Luft zu *o*-Nitrophenolnatrium. »In welcher Weise diese merkwürdige Oxydation vor sich geht«, bemerkt der Verfasser, »dürfte experimentell schwer festzustellen sein.« Der Nachweis, dass sich *o*-Nitrophenol in etwa gleicher Ausbeute wie aus Dinatriumphenylhydroxylamin mit Luft auch direct aus Nitrobenzol und Kalihydrat bildet, macht es überaus wahrscheinlich, dass bei der oben erwähnten Oxydation zunächst ein Gemenge