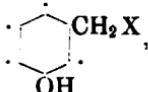


529. K. Auwers: Ueber Beziehungen zwischen der Constitution von Meta-Phenolhaloïden und ihrem Verhalten gegen Alkalien.

(Eingegangen am 19. December.)

Ich habe kürzlich¹⁾ darauf hingewiesen, dass sich Meta-Phenolhaloide,



gegen wässrige Natron- oder Kali-Lange je nach der Art ihrer Kernsubstituenten sehr verschieden verhalten, denn einzelne dieser Verbindungen werden von Alkalien augenblicklich zerstört, während andere längere Zeit ohne wesentliche Veränderung in verdünnten Laugen gelöst bleiben können. Um den Einfluss der einzelnen Substituenten etwas genauer kennen zu lernen, habe ich gemeinsam mit Hrn. O. Anselmino das Verhalten von 25 Meta-Phenolhaloïden gegen verdünnte Natronlauge geprüft. Die meisten dieser Körper stammten von früheren Arbeiten her, einige wenige wurden für diesen Zweck eigens dargestellt.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise durchgeführt: Die Substanzen wurden zunächst in wenig Alkohol, wenn nötig unter Erwärmung, gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt, um sie in fein vertheilten Zustand zu bringen. Zu dem dünnen Brei fügte man dann ein paar Tropfen verdünnter chlorfreier Natronlauge und schüttelte einige Augenblicke. Mit ganz vereinzelten Ausnahmen entstand eine klare Lösung, die in fünf Theile getheilt wurde. Den ersten säuerte man nach 15 Secunden, vom Zusatz des Alkalies an gerechnet, mit verdünnter reiner Sulpetersäure an, den zweiten nach 1 Minute, den dritten nach 5 Minuten, den vierten nach $\frac{1}{4}$ Stunde, den letzten endlich nach 1 Stunde. Bei jodhaltigen Verbindungen wurde mitunter mit Essigsäure angesäuert, um die Abscheidung von Jod zu vermeiden. Sobald der Niederschlag sich ordentlich abgesetzt hatte, was meist bald geschah, wurde filtrirt und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt.

Ich lasse zunächst die Liste derjenigen Phenole folgen, bei denen auch nach $\frac{1}{4}$ -ständigem Verweilen in der alkalischen Lösung Silbernitrat keine Veränderung oder nur eine Opalescenz oder — in einem Falle — einen ganz geringen Niederschlag hervorrief, eine Abspaltung von Halogenwasserstoff also garnicht oder in sehr geringem Maasse

¹⁾ Diese Berichte 32, 2983.

stattgefunden hatte. Der Benzolkern ist in den Formeln durch einen Strich angedeutet.

I.	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	II.	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	III.	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{J} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	IV.	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
V.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OCH}_3 \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	VI.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	VII.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		
VIII.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{J} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	IX.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{J} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	X.	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_2-\text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		
XI.	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	XII.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{HO}.\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	XIII.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OCH}_3 \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		

Zur gleichen Gruppe gehören auch die folgenden fünf Verbindungen:

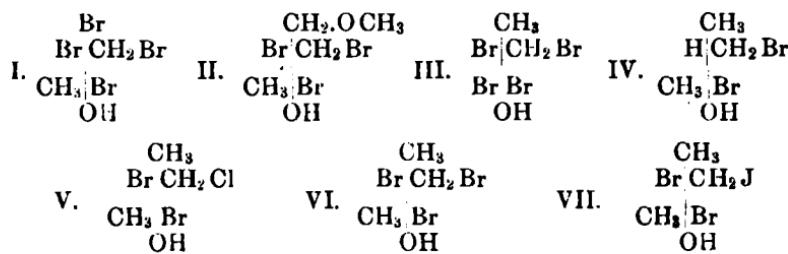
I.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}' \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{J} \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	II.	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{Br}-\text{CHBr}_2 \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	III.	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{Br}-\text{CHBr}_2 \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
IV.	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{Br}-\text{CHBr}_2 \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	V.	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2 \\ \\ \text{Br}-\text{CHBr}_2 \\ \\ \text{Br}-\text{Br} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		

Allerdings konnte bei diesen Substanzen von Anfang an durch Silbernitrat eine geringe Abspaltung von Halogenwasserstoff nachgewiesen werden, allein diese nahm bei längerem Stehen garnicht, oder nur sehr unbedeutend zu, ein Zeichen, dass nicht das Alkali die Ursache der beobachteten geringen Zersetzung war. In der That liess sich nachweisen, dass diese Körper im Gegensatz zu den ersten 13 Verbindungen schon beim Auflösen in Alkohol etwas verändert werden, denn fällt man sie durch Wasser aus ihren alkoholischen Lösungen aus und fügt zu dem Filtrat Silbernitrat, so trat eine Opalescenz oder Trübung ein, deren Stärke derjenigen entsprach, die man bei der Untersuchung der alkoholischen Lösungen im Beginn beobachtete.

Vier von jenen 5 Verbindungen enthalten eine CHBr_2 -Gruppe und sind wahrscheinlich deswegen empfindlicher gegen Alkohol; der

fünfte Körper, ein Jodid, ist in Alkohol erheblich schwerer löslich, als die anderen untersuchten Substanzen und musste deswegen etwas länger mit Alkohol gekocht werden.

Diesen 18 beständigen Verbindungen stehen die folgenden 7 gegenüber, die von Alkali so rasch angegriffen werden, dass Silbernitrat spätestens nach 1 Minute eine deutliche Opalescenz, spätestens nach 5 Minuten einen deutlichen Niederschlag erzeugt:



Vergleicht man die Formelbilder der beiden Gruppen, so erkennt man als charakteristischen Unterschied, dass keine Formel aus der ersten Gruppe ein Methyl enthält, dagegen alle aus der zweiten Gruppe. Dieses Radical scheint somit von ausschlaggebendem Einfluss auf das Verhalten der Meta-Phenolhaloide gegen Alkalien zu sein.

Demgegenüber tritt der etwaige Einfluss der anderen Substituenten in den bisher untersuchten Körpern vollkommen zurück. Beispielsweise enthalten die Substanzen der ersten Gruppe als Kernsubstituenten ausser Bromatomen: H, $\text{CH}_2.\text{OH}$, $\text{CH}_2.\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$; theils einfach, theils mehrfach; doch ein wesentlicher Unterschied in der Beständigkeit dieser Verbindungen gegen Alkalien besteht nicht. Allerdings waren einzelne dieser Körper auch nach einstündigem Stehen ihrer alkalischen Lösungen kaum angegriffen, während bei anderen nach dieser Zeit eine mehr oder weniger starke Abspaltung von Halogenwasserstoff eingetreten war, indessen waren diese Unterschiede im Vergleich zu dem Verhalten der Körper der zweiten Gruppe ganz unerheblich, z. Th. mögen sie auch durch Ungleichheiten in der Concentration der einzelnen Lösungen hervorgerufen worden sein.

Ein Unterschied besteht höchstens in der Richtung, dass die Phenoljodide im Allgemeinen — ceteris paribus — den höchsten Grad von Beständigkeit Alkalien gegenüber zu besitzen scheinen.

Dass die Unbeständigkeit bestimmter Meta-Phenolhaloide in der That mit der Anwesenheit von Methylgruppen im Molekül innig zusammenhängt, wird noch deutlicher, wenn man das Verhalten der sieben, oben angeführten, leicht zersetzbaren Verbindungen etwas genauer betrachtet. Es sei daher gestattet, die bei diesen Körpern mit

Silbernitrat erhaltenen Reactionen, wie sie in unserer Beobachtungstabelle verzeichnet sind, wiederzugeben¹⁾.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
nach $\frac{1}{4}$ Minute	kl.	schw. Op.	Op.	st. Nd.	schw. Nd.	st. Nd.	Op.
» 1 »	Op.	Op.	Nd.	»	»	»	st. Op.
» 5 »	Nd.	Nd.	st. Nd.	*	st. Nd.	*	Nd.
» $\frac{1}{4}$ Stunde	st. Nd.	*	»	»	»	»	st. Nd.
» 1 »	»	st. Nd.	»	»	»	»	»

Wie man sieht, sind von den fünf Phenolbromiden der Tabelle die drei, welche nur ein Methyl besitzen, wesentlich beständiger, als die beiden mit zwei Methylgruppen. Diese beiden Verbindungen sind von allen bisher untersuchten Meta-Phenolhaloïden am empfindlichsten gegen Alkalien, denn die Zersetzung beginnt so bald und schreitet so rasch fort, dass die alkalische Lösung, wenn sie überhaupt klar erhalten werden kann, sich bereits nach wenigen Secunden durch die Abscheidung gallertartiger oder flockiger Zersetzungssproducte trübt. In dem Verhalten des Dibrom-*m*-oxypseudocumyljodids tritt dagegen wieder die grösse Beständigkeit der Jodide gegenüber den Bromiden zu Tage; doch wird auch dieser Körper rasch zersetzt.

Die mitgetheilten Thatsachen genügen, um den eigenthümlichen Einfluss von Methylgruppen auf die Beständigkeit von Meta-Phenolhaloïden zu kennzeichnen, und regen gleichzeitig zu weiteren Versuchen an.

So sind bis jetzt nur solche methylirte Phenolhaloïde untersucht worden, in denen sich die Methylgruppen in Ortho- oder Para-Stellung zum CH_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) befinden. Es wäre von Interesse festzustellen, ob auch ein metaständiges Methyl dieselbe Wirkung auszuüben vermag; freilich wird es voraussichtlich schwierig sein, solche Verbindungen darzustellen.

Ferner ist festgestellt, dass der Einfluss einer Methylgruppe erlischt, wenn ein negativer Substituent, wie OH , OCH_3 , OC_2H_5 und $\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O}$, in sie eingeführt ist. Es ist zu untersuchen, ob der Eintritt positiver Substituenten, etwa NH_2 , NHR und NR_2 , in eine Methylgruppe ihre Wirkung in gleicher Weise aufhebt.

¹⁾ kl. = klar, schw. = schwach, st. = stark, Op. = Opalescenz, Nd. = Niederschlag.

Endlich ist zu prüfen, ob die homologen Alkyle ähnlich, wenn auch vielleicht in abgeschwächtem Maasse, die Beständigkeit von Meta-Phenolhaloïden gegen Alkalien zu beinflussen vermögen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

530. K. Auwers und O. Anselmino: Ueber den Abbau von Phenolen durch Bromirung.

(Eingegangen am 19. December.)

Bei Untersuchungen über die Phenolbromide wurde mehrfach beobachtet, dass bei gewissen Bromirungsversuchen an Stelle der erwarteten Verbindungen Derivate der nächst niederen Homologen der angewandten Phenole entstanden, also eine Abspaltung von Kohlenstoff eingetreten war. Dies gab Veranlassung, die Phenole selbst in dieser Richtung zu untersuchen und führte zur Auffindung einer unerwarteten Reaction und Gesetzmässigkeit.

Erhitzt man Phenole oder deren Bromsubstitutionsproducte mit überschüssigem Brom im Rohr, so werden allgemein höher bromirte Derivate der betreffenden Phenole gebildet; wie weit die Bromirung fortschreitet, hängt dabei in erster Linie von der eingehaltenen Temperatur ab. So liefert beispielsweise das Dibrompseudocumenol bei 100° das bekannte Trisubstitutionsproduct des Pseudocumenols vom Schmelzpunkt 126° , während bei 135° ein Pentabromid entsteht. Aus Tribrom-*o*-xylenol erhält man bei 130° ein Pentabromderivat, bei 190° ein Heptabromid u. s. w. Eine Abspaltung von Methylgruppen hat sich bei derartigen Reactionen, wenn sie in normaler Weise ausgeführt wurden, niemals bemerkbar gemacht¹⁾.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man auf dieselben Phenole Brom im offenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Zweckmässig verwendet man für diese Versuche Phenole, deren leicht durch Halogene substituirbare Kernwasserstoffatome bereits durch Brom ersetzt sind, damit die erste Einwirkung des Broms nicht zu heftig ist; doch erhält man auch bei Verarbeitung der Stammphenole die gleichen Endproducte.

Uebergiesst man beispielsweise Dibrompseudocumenol in einer Schale mit Brom, so löst es sich, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, ruhig und ohne merkliche Erwärmung auf. Lässt man die

¹⁾ Ob Derartiges in untergeordnetem Maasse als Nebenreaction geschieht, mag dahingestellt bleiben; doch muss hervorgehoben werden, dass die Ausbeuten an den normalen, durch Substitution entstandenen, Reactionsproducten vielfach vorzüglich — bis zu 90 pCt. d. Th. — sind.