

In eine Lösung von 5 g des eben beschriebenen Methyläthers in 20 ccm heissem Eisessig leitet man 5—10 Minuten einen lebhaften Strom von Bromwasserstoff.

Das Ende der Reaction giebt sich durch das Ausrystallisiren des Reactionsproductes zu erkennen. Nach völligem Erkalten saugt man die Substanz ab, wäscht wiederholt mit wenig Eisessig nach, trocknet auf dem Wasserbade und krystallisirt schliesslich aus Ligoïn unter Zusatz von Thierkohle um. Der Körper stellt kurze, derbe, flache, glasglänzende Nadeln dar, schmilzt bei 117° und ist in Benzol sehr leicht löslich, leicht in Chloroform, mässig in Eisessig und siedendem Ligoïn.

0.1576 g Sbst.: 0.2724 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 73.53.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

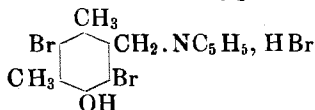
25. O. Anselmino: Ueber einige Derivate von Phenolbromiden.

(Eingegangen am 30. December 1901.)

Zur Ergänzung früherer¹⁾ Mittheilungen über Gesetzmässigkeiten, die an Meta-Phenolbromiden und Pseudophenolen, sowie beim Abbau von Phenolen durch Bromirung beobachtet worden sind, mögen die folgenden Angaben über Gewinnung und Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen dienen, die bei Gelegenheit jener Versuche dargestellt, aber noch nicht näher beschrieben worden sind.

Zunächst einige Notizen über Abkömmlinge und Verwandte des zweiten Pseudocumenoltribromids.

Bromhydrat des Dibrom-*m*-oxypseudocumylpyridins,



Versetzt man eine Lösung von 0.5 g Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid in 5 ccm Benzol mit 0.1 g Pyridin in 5 ccm Benzol, so trübt sich die anfangs klare Mischung mehr und mehr, und nach vierstün-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3466, 3583, 3587 [1899]. Vergl. auch die vorstehende Mittheilung.

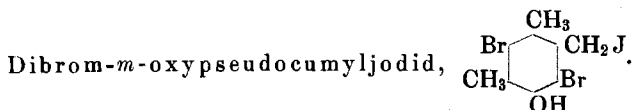
diger Digestion ist die Reaction beendigt. Man saugt die ausgeschiedenen Krystallnadeln ab, wäscht mit wenig Benzol nach und lässt sie an der Luft trocknen.

Aus heissem Wasser, dem man einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt hat, krystallisirt die Verbindung in seidenweichen, haarfeinen Nadeln, die in der Wärme in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ebenso in Wasser ziemlich leicht löslich sind; dabei werden stets kleine Mengen Bromwasserstoff abgespalten. Der Körper zersetzt sich bei 237—238°.

0.4700 g Sbst.: 12.8 ccm N (17.5°, 762.5 mm). — 0.1476 g Sbst.: 0.1814 g AgBr.

$C_{14}H_{15}ONBr_3$. Ber. N 3.09, Br 52.98.

Gef. » 3.16, » 52.29.



Zu einer kalten, gesättigten Lösung von Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid in absolutem Alkohol giebt man unter Umschwenken die concentrirte, wässrige Lösung der äquimolekularen Menge Jodkalium. Nach wenigen Augenblicken fällt die Hauptmenge des Jodids völlig rein aus. Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Ligroïn erhält man den Rest, sodass die Ausbeute quantitativ wird.

Das Jodid ist in kaltem Alkohol mässig, in Ligroïn schwer löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in derben, kurzen Nadeln, die starken Seidenglanz zeigen. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 153—154°.

Gegen Alkali ist der Körper sehr wenig beständig.

0.2702 g Sbst.: 0.1496 g AgJ. — 0.1754 g Sbst.: 0.2516 g Halogensilber.

$C_9H_9OBr_2J$. Ber. J 30.24, Halogensilber 145.5.

Gef. » 29.92, » 143.4.

Die Acetylverbindung des Jodids erhält man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, wobei die Lösung durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt wird.

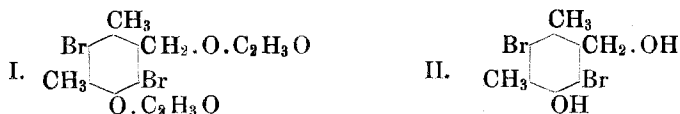
Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt das Acetat in kurzen, rosettenförmig verwachsenen Nadeln, die bei 124—125° schmelzen, in Eisessig und Alkohol leicht, in Benzol mässig und in Ligroïn schwer löslich sind.

0.1400 g Sbst.: 0.1828 g Halogensilber.

$C_{11}H_{11}O_2Br_2J$. Ber. Halogensilber 132.2. Gef. Halogensilber 130.6.

Das dem Jodid entsprechende *m*-Oxypseudocumylchlorid lässt sich nicht analog dem Bromid aus dem Diacetat von der Formel I gewinnen, denn dieser Körper wird von Chlorwasserstoff in der Kälte garnicht, in siedender Eisessiglösung kaum nennenswerth angegriffen.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Chlorids bildet dagegen der von Auwers und Maas¹⁾ durch Verseifung des Diacetats (I) erhaltene Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohol (II):



Eine Lösung dieses Alkohols in der doppelten Menge Eisessig wird in der Siedehitze unter Ersatz des verdampfenden Lösungsmittels eine halbe Stunde mit Salzsäuregas behandelt. Nach Abkühlen in Eiswasser erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem dicken Brei von Krystallen, die nach Abpressen auf Thon aus gleichen Theilen Eisessig und Wasser umkrystallisirt werden.

Weisse Nadelchen, die bei 99—100° schmelzen und von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0.1695 g Sbst.: 0.0739 g AgCl. — 0.0552 g Sbst.: 0.0868 g Halogensilber.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{OClBr}_2$. Ber. Cl 10.80, Halogensilber 158.1.
Gef. » 10.78, » 157.2.

Gegen Alkali ist das Chlorid noch empfindlicher als das oben beschriebene Jodid; im Uebrigen verhalten sich beide Verbindungen als *m*-Phenolhaloide wie gewöhnliche Phenole.

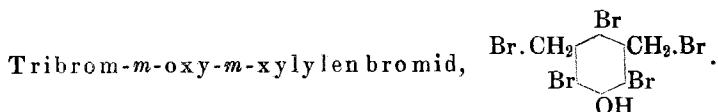
Durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Chlorid acetylirt. Nachdem die in Wasser gegossene Lösung erstarrt ist, wird das Acetat zwischen Filtrirpapier getrocknet und in der Weise umkrystallisirt, dass man es in wenig Alkohol suspendirt und dann heisses Wasser bis zur Lösung zugiebt. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig, klärt sich aber nach halbtägigem Stehen unter Abscheidung von sehr kleinen, weichen Nadeln, die bei 94—95° schmelzen und äusserst leicht löslich sind.

0.1451 g Sbst.: 0.2059 g Halogensilber.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{ClBr}_2$. Ber. Halogensilber 140.30. Gef. Halogensilber 141.90.

Ueber höhere Bromirungsproducte des *symm.*-*m*-Xylenols, *p*-Xylenols und Pseudocumenols ist Folgendes nachzutragen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3470 [1899].



Zu einer heissen Lösung von *symm.-m*-Xylenol in Eisessig lässt man so lange Brom hinzutropfen, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt das Tribromid des Xylenols aus, dessen Schmelzpunkt ich bei 166° gefunden habe.¹⁾

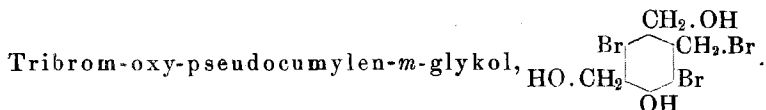
Wenn man 3 g dieses Tribromids mit 3 ccm Brom im Rohr 9 Stunden auf 100° erhitzt, so werden auch die beiden Methylgruppen bromirt. Nach dem Oeffnen der Röhre spült man den Inhalt mit wenig Eisessig heraus, raucht das überschüssige Brom ab und krystallisirt den Rückstand einmal aus Eisessig, dann aus Alkohol um.

Dieses Pentabromid stellt kleine, verfilzte Nadelchen dar und schmilzt constant bei 201°. Es löst sich leicht in Benzol und Chloroform, mässig in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin.

0.0898 g Subst.: 0.1634 g AgBr.

C₈H₅OBr₅. Ber. Br 77.38. Gef. Br 77.43.

Trotz der beiden seitenständigen Bromatome ist die Verbindung ein normales Phenol, wie es von einem Metabromid zu erwarten war. So löst sie sich glatt in wässrigen Laugen und wird nur langsam von ihnen zersetzt; ebenso kann sie unbeschadet einige Zeit mit Alkohol gekocht oder mit wässrigem Aceton behandelt werden.



Im Gegensatz zu dem eben besprochenen Pentabromid vollzieht sich der Ersatz der typischen Bromatome im Pseudocumenolpentabromid durch die Hydroxylgruppe mit Hülfe von wässrigem Aceton schon in der Kälte, in der Wärme sehr rasch. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man 4 g Pentabromid in 60 g Aceton löst, allmählich 60 g Wasser zugiebt und die etwas getrübbte Lösung verschlossen sich selbst überlässt, bis eine Probe, mit Wasser gefällt, sich nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge klar löst. Alsdann filtrirt man in eine flache Schale und lässt das Aceton freiwillig verdunsten, wobei sich das Reactionsproduct in dicken, farblosen Krusten abscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Essigester gereinigt werden.

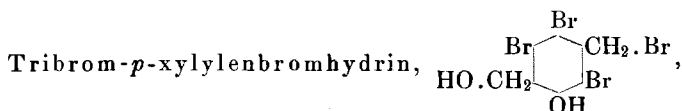
¹⁾ Thöl (diese Berichte 18, 362 [1885]) giebt 162.5° an, Nölting (diese Berichte 18, 2679 [1885]) 166°.

Das Glykol ist in Eisessig, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht, ziemlich in Ligroin, schwer in Benzol löslich. Von Essigester wird es reichlich, jedoch sehr langsam aufgenommen und krystallisiert daraus in derben Prismen, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen.

0.1294 g Sbst.: 0.1794 g AgBr.

$C_9H_9O_3Br_3$. Ber. Br 59.26. Gef. Br 58.99.

Auch das Tribromoxy-*p*-xylylenbromid giebt an wässriges Aceton leicht Bromwasserstoff ab und geht dabei in das



über.

Eine Lösung von 5 g reinem Pentabrom-*p*-xylenol in 70 g Aceton versetzt man mit 50 g Wasser und verfährt weiter wie oben angegeben. Den Verdunstungsrückstand saugt man ab, trocknet die schneeweisse Masse auf dem Wasserbade und erhält so in fast quantitativer Ausbeute den reinen Körper.

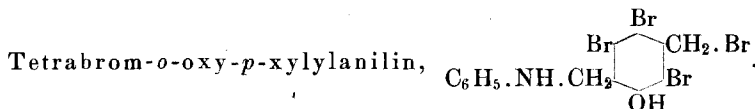
Es ist wesentlich, absolut reines Pentabromid anzuwenden, da sich dieses Bromhydrin schlecht umkrystallisiren lässt. Am besten geschieht dies aus Ligroin, dem man etwas Chloroform zusetzt; daraus erhält man sehr kleine Nadelchen vom Schmp. $142-143^{\circ}$.

Diese Verbindung löst sich recht beträchtlich in Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Petroläther.

0.1738 g Sbst.: 0.2858 g AgBr.

$C_8H_6O_2Br_4$. Ber. Br 70.47. Gef. Br 69.97.

Auch mit organischen Basen setzt sich das fünffach bromirte *p*-Xylenol leicht um, indem ein Bromatom gegen einen basischen Rest ausgetauscht wird.



Die besten Ausbeuten an diesem Körper erzielt man nach folgendem Verfahren: 4 g *p*-Xylenolpentabromid werden in 80 g Benzol bei $40-50^{\circ}$ gelöst und mit 1.6 g Anilin in 10 g Benzol versetzt. Nach einer Viertelstunde wird das ausgeschiedene Anilinbromhydrat abgesaugt, nachgewaschen und das Filtrat freiwillig, aber nicht vollständig verdunsten gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse reinigt man durch Umkrystallisiren aus wenig Benzol; daraus scheiden sich kuge-

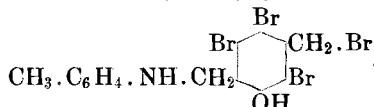
lige Aggregate aus sehr zarten, seideglänzenden Nadeln ab, die an der Luft leicht braun werden.

Sie erweichen bei 138–140° und verharzen, ohne geschmolzen zu sein. In Benzol heiss leicht, kalt schwer, in Chloroform leicht, in Eisessig und warmem Alkohol mässig, in Ligroin kaum löslich.

0.1986 g Sbst.: 0.2807 g AgBr.

$C_{14}H_{11}ONBr_4$. Ber. Br 60.47. Gef. Br 60.13.

Tetrabrom-*o*-oxy-*p*-xylyl-*o*-toluidin,



Auf dieselbe Weise wie das vorstehende Anilinderivat lässt sich die entsprechende *o*-Toluidinverbindung gewinnen, nur lässt man das Filtrat ganz eindunsten; der Rückstand wird mit kaltem Wasser verrieben, abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet.

Man erhält so ein orangerothes Krystallpulver, das bei 120–125° erweicht und verharzt. Die Substanz ist löslich in Chloroform, wenig in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, beinahe unlöslich in Ligroin und verharzt bei Krystallisationsversuchen.

0.1876 g Sbst.: 0.2600 g AgBr.

$C_{15}H_{13}ONBr_4$. Ber. Br 58.92. Gef. Br 58.98.

Die beiden, eben beschriebenen basischen Verbindungen sind gegen wässriges Alkali ziemlich beständig; es scheint somit, dass der ungünstige Einfluss, den Methylgruppen auf die Alkalibeständigkeit der Meta-Phenolbromide ausüben, durch den Eintritt positiver Substituenten in diese Methylgruppen in ähnlicher Weise wie durch negative Reste herabgemindert oder ganz aufgehoben wird¹⁾.

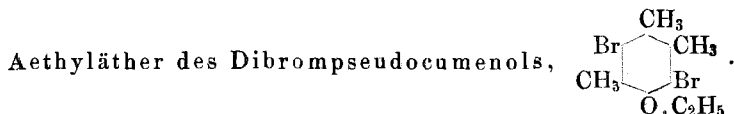
In einer früheren²⁾ Mittheilung über den Abbau paramethylirter Phencle durch Bromirung war bemerkt worden, dass sich die Acetylverbindungen und Aether dieser Körper gleich den freien Phenolen verhalten.

Beispielsweise werden der Methyl- und Aethyl-Aether des Dibrompseudocumenols durch feuchtes Brom glatt in das Tribrom-*p*-xylenol verwandelt. Es wird also bei dieser Reaction nicht nur die paraständige Methylgruppe abgespalten, sondern es findet gleichzeitig eine Verseifung der sonst so beständigen Phenoläther statt. Dies gilt aber auch nur für Verbindungen, die in Para-Stellung zum Phenolhydroxyl ein Methyl enthalten, die Aether von ortho- oder meta-methylirten Phenolen werden in keiner Weise verändert.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 32, 3586 [1899].

²⁾ Diese Berichte 32, 3587 [1899].

Zu diesen Versuchen dienten neben anderen auch die folgenden, noch nicht bekannten Aether halogenirter Phenole.

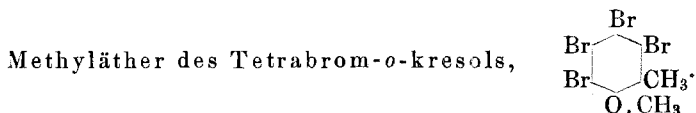


Man löst 6 g Dibrompseudocumenol in 20 g Alkohol, giebt allmählich 0.5 g metallisches Natrium hinzu und versetzt die Lösung mit 4 g Jodäthyl. Diese Mischung hält man unter Rückfluss so lange im Sieden, bis eine herausgenommene Probe in Alkali völlig unlöslich geworden ist.

Beim Erkalten krystallisirt der Aether in fächerartig verwachsenen, langen, flachen, glasglänzenden Nadeln aus, die, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, bei 55—56° schmelzen.

0.1790 g Sbst.: 0.2086 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OBr}_2$. Ber. Br 49.68. Gef. Br 49.60.



Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Tetrabrom-*o*-kresolnatrium in siedendem Methylalkohol erhält man den Methyläther. Das Ende der Reaction ist daran zu erkennen, dass aus der siedenden Lösung das Reactionsproduct auszukrystallisiren beginnt.

Glasglänzende, starre Nadeln aus Eisessig, die bei 140.5° schmelzen und leicht löslich sind.

0.1373 g Sbst.: 0.2361 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{OBr}_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 73.16.

Den Methyläther des Tetrabrom-*m*-kresols gewinnt man auf dieselbe Weise wie das vorhergehende Präparat. Kleine, weiche Nadelchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmp. 145—146°. Auch dieser Aether wird in der Wärme sehr leicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen.

0.0910 g Sbst.: 0.1558 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{OBr}_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 72.85.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.