

bei Wehr im Flur nahe Bruck in der vulkanischen Eifel entnehmen. Diese Quelle ist nicht gefaßt. Aus tiefen, relativ breiten Löchern (der umgekehrte Trichter ließ sich mehrere Meter tief einsenken, ohne den Boden zu finden) entweicht hier stürmisch Gas mit dem Wasser.

Die Analyse des Gases ergab: Kohlensäure = 99.5 %; Sauerstoff = 0.06 %; Rest = 0.44 %.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

188. K. W. Rosenmund und W. Kuhnhehn: Über eine Methode zur Bromierung organischer Verbindungen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1923.)

Sowohl bei der Absättigung aliphatischer Doppelbindungen mit Brom als auch bei der Einführung von Brom in aromatische Kerne treten häufig Schwierigkeiten auf, die ihren Grund in den häufig über den beabsichtigten Rahmen hinausgehenden Wirkungsgrad haben.

So entsteht z. B. bei der Bromierung von Safrol¹⁾ niemals das Di-, sondern das Tri- oder Pentabromid. Bei der Bromierung von Phenolen ist die Einführung einer beschränkten Anzahl von Bromatomen oft nicht möglich. Es entstehen vielmehr Polyhalogenverbindungen. So konnte bisher das Monobromderivat des Brenzcatechins nicht hergestellt werden, Monobrom- und Dibrom-pyrogallol waren nur auf umständlichem Wege erhältlich.

Diese Mängel der üblichen Bromierungsmethoden rechtfertigen das Aufsuchen und die Anwendung anderer Bromierungsmittel. Es wurde gefunden, daß die Additionsprodukte an tertiäre cyclische Amine, insbesondere an Pyridin und Chinolin und ihre Salze in ihrer Wirkung sowohl gegenüber dem elementaren Brom, als auch untereinander als gut differenzierte Bromierungsmittel wirken. Aus der großen Zahl der Additionsprodukte von Brom an Pyridin und Chinolin²⁾ benutzten wir das Pyridin-dibromid-Bromhydrat, um gerade eine milde Bromierung zu erzielen, und zwar dient das letztere dieser Mittel diesem Zweck in besonders hohem Grade. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich hierbei der Eisessig. Als Substanzen, bei denen eine ausschließliche Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette auf Schwierigkeiten stößt, wurden das Safrol, sowie zwei Styrol-Abkömmlinge, das *p*-Methoxy- ω -nitro-styrol und das 3,4-Methylenedioxy- ω -nitro-styrol, gewählt.

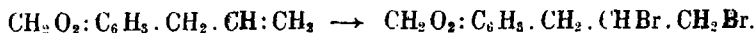
Vom Safrol³⁾ sind bis jetzt 3 Bromprodukte bekannt geworden, wonach zusammenfassend gesagt werden kann: Mit elementarem Brom beim Safrol findet nicht nur eine Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette statt, sondern es tritt gleichzeitig weiteres Brom entweder in die Seitenkette oder in den Kern, oder aber es treten beide Fälle zugleich ein.

Mit Hilfe der vorliegenden Methode gelang es nun, das Brom lediglich an die Doppelbindung zu leiten:

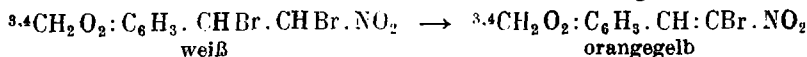
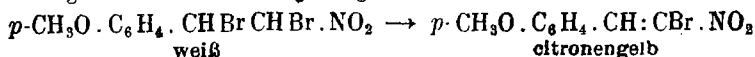
¹⁾ Grimaux und Ruotte, C. r. 68, 929; Schiff, B. 17, 1940 [1884]; Woy, Ar. 228, 22—48 [1890].

²⁾ Trowbridge und Diehl, Am. Soc. 19, 569; Trowbridge, Am. Soc. 21, 68; Ostermayer, B. 18, 599 [1885]; Grimaux, C. r. 95, 85; A. W. Hofmann, B. 12, 988 [1879]; Claus und Collischon, B. 19, 2765 [1886].

³⁾ Grimaux und Ruotte, C. r. 68, 929; Schiff, B. 17, 1940 [1884]; Woy, Ar. 228, 22—48 [1890].

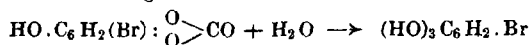
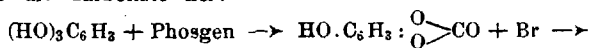


Ebenso gelang es, die Dibromide von *p*-Methoxy- ω -nitro-styrol und 3,4-Methylendioxy- ω -nitro-styrol zu gewinnen. Sie wurden charakterisiert durch Überführung in die intensiv gelb gefärbten ω -Monobromide.



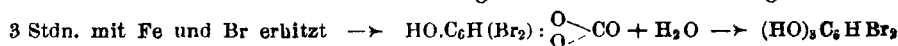
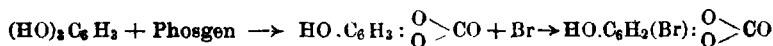
Von Körpern, bei denen eine willkürlich geleitete Kernsubstitution Schwierigkeiten bereitet, wurden folgende Phenole untersucht: Pyrogallol, Resorcin und Brenzcatechin.

Beim Pyrogallol liegt die Schwierigkeit in der Darstellung des Monobromids und des Dibromids. Einhorn, Cobliner und Pfeiffer⁴⁾ stellten diese Körper über die Carbonate her:



Monobrom-pyrogallol

Das Dibromid durchläuft folgende Stufen:



Dibrom-pyrogallol

Mit Hilfe der hier beschriebenen Methode war es möglich, beide Körper ohne vorheriges Schützen der Hydroxylgruppen direkt in fast theoretischer Ausbeute zu erhalten.

Pyridin-dibromid-Bromhydrat lieferte die Dibromderivate von Pyrogallol und Resorcin, während mit Chinolin dibromid-Bromhydrat das Monobrompyrogallol und — nach einer später beschriebenen Abänderung dieser Methode — das bisher noch nicht herstellbare Monobrom-brenzcatechin erhalten wurden.

Mit elementarem Brom dagegen entsteht unter denselben Bedingungen gleich Tribrom-pyrogallol und beim Resorcin das Dibromderivat.

Im Anschluß an diese Untersuchungen gelang es, das Verfahren wesentlich zu vereinfachen: Wir hatten die Beobachtung gemacht, daß Pyridin und Chinolin das Brom äußerst schnell addieren. Es lag daher die Vermutung nahe, daß bei einem Zugeben von Brom zu einem Gemisch von Pyridin und Chinolin und einer zu bromierenden Substanz das Brom zunächst vom Pyridin und Chinolin addiert wurde und das so entstehende Zwischenprodukt in gleicher Weise als Brom-Überträger wirkte wie die Chinolin- und Pyridin-dibromid-Bromhydrate.

Der Weg also, die bisher fertig verwandten Bromierungssubstanzen in einer Lösung intermediär zu erzeugen und gleich zu verbrauchen, erwies sich durch angestellte Versuche als gangbar.

Die Vereinfachung kann kurz folgendermaßen charakterisiert werden. Pyridin oder Chinolin werden in Form ihrer salzsauren oder sauren schwefelsauren Salze mit der zu bromierenden Substanz in Eisessig gelöst und dann mit einer berechneten Brom-Lösung aus einer Bürette titriert. Diese Me-

⁴⁾ B. 37, 112 [1904].

thode ist anwendbar sowohl für Kernsubstitutionen als auch für Additionen an Doppelbindungen. Der Endpunkt der Reaktion wird bei farblosen oder schwach gefärbten Substanzen ziemlich scharf durch das Auftreten der charakteristischen orange-gelben Färbung angezeigt, welche auf die durch das überschüssige Brom sofort gebildeten Dibromid-Bromhydrate des Pyridins und Chinolins zurückzuführen ist. Über die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der »Jodzahl« in Fetten und Ölen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Nach Abschluß der Arbeiten wurden wir auf das D. R. P. 149 899 aufmerksam, nach welchem Indigo bei 90–100° bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin bromiert wird. Da nach den Angaben des Patentes das Pyridin-Salz lediglich den Zweck hat, den entweichenden Bromwasserstoff zu binden, um ein Arbeiten in offenen Gefäßen zu ermöglichen, sind die übrigen in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Vorzüge dieser Methode nicht erkannt worden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Bromierungssubstanzen.

Pyridin-dibromid-Bromhydrat, $C_5H_5N, HBr, Br_2 + 2H_2O$.

Dieser Körper wurde zuerst nach der von Trowbridge und Diehl⁵⁾ angegebenen Methode, später folgendermaßen hergestellt. Reines Pyridin wird mit einem Überschuß von Salzsäure versetzt und mit Brom gesättigt. Es scheidet sich ein dunkelbraunes schweres Öl ab, das im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt wird. Es wird in eine gute Kältemischung gestellt und erstarrt hier bald krystallinisch. Das von den Krystallen abgesaugte Öl gibt beim Abkühlen eine zweite Krystallisation. Das feste Produkt wird mit Chloroform gewaschen und in Alkohol von 40–50° gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert es.

Chinolin-dibromid-Bromhydrat, C_9H_7N, HBr, Br_2 .

Die von Grimaux⁶⁾ angegebene Methode wurde wie folgt abgeändert: 20 g eisgekühltes Chinolin werden mit überschüssiger gekühlter Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 200 ccm verdünnt. Dazu gibt man unter guter Kühlung und ständigem Rühren die berechnete Menge Brom, gelöst in dem doppelten Volumen Eisessig. Es scheiden sich sofort rötlich-gelbe Prismen ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier abgepreßt werden. In Alkohol von 40–50° gelöst und stark gekühlt, scheidet sich die Verbindung in reiner Form ab.

1. Das aktive Brom der Verbindung wird bestimmt, indem man eine gewogene Menge der Substanz unter Zusatz von Salzsäure in Eisessig löst, reichlich Wasser und Jodkalium hinzufügt und mit Thiosulfat das freigemachte Jod titriert.

2. Zur Bestimmung des Gesamtbromgehalts wird die in Eisessig gelöste Substanz mit Ameisensäure versetzt und schwach erwärmt. Dabei tritt unter Kohlendioxyd-Entwicklung Entfärbung ein. Die gebildete Bromwasserstoffsäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser nach Volhard bestimmt.

1. 0.2038 g Subst.: 10.86 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

C_9H_7N, HBr, Br_2 . Ber. Br 43.21. Gef. Br 42.60

2. 0.1927 g Subst.: 15.46 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat.

Ber. Br 64.82. Gef. Br 64.11.

Safrol-dibromid. Wie schon im theoretischen Teil bemerkt wurde, konnten bisher mit elementarem Brom nur Tribrom- und Pentabromsafrol erhalten werden, während es mit unserer Methode gelang, die Zwischenstufe, das Safrol-dibromid, zu isolieren.

⁵⁾ Am. Soc., 19, 569.

⁶⁾ Bl. [2] 38, 125.

Safrol-dibromid
(α -3.4-Methylenedioxyphenyl- β, γ -dibrom-propan),
 $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

10 g Safrol, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 22 g Pyridin-dibromid-Bromhydrat, in Eisessig aufgeschlemmt, bei einer Temperatur von 3—6° versetzt. Nach Beendigung der augenblicklich einsetzenden Reaktion wurde der Eisessig bei 30—45° Badtemperatur im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser und Äther zur Trennung von bromwasserstoffsäurem Pyridin aufgenommen, der Äther mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das nach Abdampfen des Äthers verbleibende Öl wurde bei 12 mm fraktioniert; die Hauptmenge ging bei 189° als farbloses dickflüssiges Öl über.

0.1327 g Stbst.: 0.1804 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . — 0.1686 g Stbst.: 0.1965 g Ag Br.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ (321.97). Ber. C 37.28, H 3.13, Br 49.64.
Gef. » 37.11, » 3.39, » 49.38.

Daß die beiden Bromatome nur an die Doppelbindung in der Seitenkette getreten sind, ergibt sich durch Überführung des erhaltenen Dibromids in das auf anderem Wege dargestellte⁷⁾.

α -3.4-Methylenedioxyphenyl- β, γ -dioxy-propan,
 $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

4.7 g Safrol-dibromid und 4.9 g Silberacetat wurden in Eisessig 3 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene, braun gefärbte Bromsilber wurde abfiltriert, der Eisessig im Vakuum abgedampft und das zurückbleibende Diacetylderivat sofort mit alkoholischer Kalilauge verseift; nach 3-stündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Äther mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Rest des Äthers im Vakuum verdampft war, konnte das zurückbleibende Öl durch Verreiben mit etwas Benzol zum Erstarren gebracht werden. Nach Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Benzol zeigte die reine, weiße Substanz den Schmp. 82—83° des α -Methylenedioxyphenyl- β, γ -dioxy-propans⁷⁾.

p-Methoxy- ω -nitro-styrol-dibromid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{NO}_2$.

4 g *p*-Methoxy- ω -nitro-styrol in 10 ccm Eisessig und 8 g Pyridin-dibromid-Bromhydrat in 15 ccm Eisessig wurden in der angegebenen Weise zur Reaktion gebracht. Bei der Aufarbeitung wurde ein braunes Öl erhalten, das im Exsiccator erstarrte.

0.1407 g Stbst.: 0.1552 g Ag Br. — 0.2038 g Stbst.: 7.5 ccm N (18° 761 mm, 33-proz. KOH).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr}_2$ (338.97). Ber. N 4.13, Br 47.15.
Gef. » 4.25, » 46.93.

p-Methoxy- ω -brom- ω -nitro-styrol, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Br}) \cdot \text{NO}_2$.

1 g des oben beschriebenen Dibromids wurde in einigen ccm Alkohol gelöst und mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung versetzt. Alsbald scheidet sich das *p*-Methoxy- ω -brom- ω -nitro-styrol als citronengelber, krystallinischer Körper ab. Es ist leicht löslich in Äther und Chloroform und läßt sich aus mäßig verdünntem Alkohol krystallisieren. Schmp. 67.5—68°.

⁷⁾ Durch Oxydation von Safrol mit Kaliumpermanganat: Tiemann, B. 24, 2881 [1891].

0.1642 g Sbst.: 0.1187 g Ag Br. — 0.2351 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 752 mm).

$C_9H_8O_3NBr$ (258.04). Ber. N 5.43, Br 30.91.

Gef. » 5.61, » 30.78.

3.4-Methylenedioxy- ω -nitro-styrol-dibromid,

$CH_2O_2:C_6H_3.CHBr.CH(Br).NO_2$.

Aus 3 g Methylenedioxy- ω -nitro-styrol in Eisessig und 6 g Pyridin-dibromid-Bromhydrat. Bei der Aufarbeitung erhielt man ein Öl, das im Exsiccator erstarrt. Aus Petroläther weiße derbe Prismen, die an der Luft sich oberflächlich gelb färben, indem sie Bromwasserstoff verlieren und in das später beschriebene Monobromderivat übergehen. Löslich in allen Lösungsmitteln.

0.1137 g Sbst.: 0.1207 g Ag Br. — 0.1926 g Sbst.: 6.2 ccm N (17°, 768 mm).

$C_9H_7O_4NBr_2$ (352.96). Ber. N 3.97, Br 45.28.

Gef. » 3.81, » 45.17.

3.4-Methylenedioxy- ω -brom-nitro-styrol,

$CH_2O_2:C_6H_3.CH:C(Br).NO_2$.

Aus dem Dibromid mit alkoholischer Kaliumacetat-Lösung. Aus Alkohol gelbe Nadeln: Schmp. 101—102°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther.

0.1529 g Sbst.: 0.1047 g Ag Br. — 0.1899 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 754 mm).

$C_8H_6O_4NBr$ (272.03). Ber. N 5.15, Br 29.38.

Gef. » 5.32, » 29.14.

Monobrom-pyrogallol, $C_6H_2Br(OH)_3^{1,2,3}$.

5 g Pyrogallol wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 14.95 g Chinolin-dibromid-Bromhydrat vorsichtig bromiert.

Der nach Abdampfen des Eisessigs verbleibende gelbliche Rückstand wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach Waschen mit Wasser und Schütteln mit fein gepulvertem Chlorcalcium abgedampft. Zur Vermeidung einer Überhitzung läßt man die letzten Reste des Äthers an der Luft verdunsten, wobei sich das fast reine Monobromderivat in rosettenförmig geordneten Nadeln abscheidet. Es läßt sich aus Benzol, Chloroform, Wasser, besser noch aus Toluol umkrystallisieren und beginnt dann bei 120—130° sich zu schwärzen und bei 140° unter Aufschäumen sich zu zersetzen, wie von Einhorn⁸⁾ angegeben ist. Bei vorsichtigem Arbeiten ist die Ausbeute fast theoretisch.

0.1180 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.1075 g Ag Br.

$C_6H_5O_3Br$ (204.99). Ber. Br 38.98. Gef. Br 38.79.

O-Triacetyl-monobrom-pyrogallol, $C_6H_2Br(O.CO.CH_3)_3^{1,2,3}$.

Man erhält es mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin; es krystallisiert aus Eisessig in sechseckigen Tafeln vom Schmp. 118°.

0.1606 g Sbst.: 0.0903 g Ag Br.

$C_{12}H_{11}O_6Br$ (331.07). Ber. Br 24.14. Gef. Br 23.93.

Dibrom-pyrogallol, $C_6HBr_2(OH)_3^{1,2,3}$.

5 g Pyrogallol wurden mit der berechneten Menge Pyridin-dibromid-Bromhydrat, wie oben beschrieben, versetzt. Bereits während des Zugebens schied sich in dem Krystallbrei unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung fast die Gesamtmenge des Dibrom-pyrogallols aus; der weiße Niederschlag wurde nach dem Auftauen des Eisessigs abgesaugt, und mit wenig Eisessig ge-

⁸⁾ B. 37, 112 [1904].

waschen, auf Ton abgepreßt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 160° (unter Zersetzung).

0.1725 g Subst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.2275 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2$ (283.9). Ber. Br 56.28. Gef. Br 56.13.

Das von Einhorn⁹⁾ über das Carbonat gewonnene Dibromid zeigte den Schmp. 158° und ein von Perkin¹⁰⁾ aus Pyrogallol mit Phosphorpentabromid erhaltenes Dibromid den Schmp. 150° . Beide Verbindungen sind mit der unseren identisch, wie der Vergleich zeigt.

Hydrat des Dibrom-pyrogallols.

Entgegen den Angaben Einhorns löst sich das Dibromid sehr leicht in Wasser, fällt aber unmittelbar nach dem Lösen als voluminöses Hydrat aus. Es zersetzt sich bei 137° unter Blasenbildung und Schwarzfärbung.

0.4615 g Subst. verloren nach 3-stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur des Acetons über P_2O_5 in der Vakuumpistole 0.0262 g an Gewicht.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Br}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.97. Gef. H_2O 5.68.

O-Triacetyl-dibrom-pyrogallol.

Erhalten mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin. Aus Eisessig oder Alkohol: Schmp. 145° , löslich in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0.1326 g Subst.: 0.1222 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Br}_2$ (409.98). Ber. Br 38.96. Gef. Br 39.21.

Einwirkung von elementarem Brom auf Pyrogallol.

Elementares Brom reagiert unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen stets unter Bildung des bekannten¹¹⁾ Tribrom-pyrogallols vom Schmp. 115° .

Dibrom-resorcin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OH})_2^{1,3}$.

5 g Resorcin wurden in Eisessig mit Pyridin-dibromid-Bromhydrat bromiert.

Nach üblicher Aufarbeitung blieb nach dem Abdampfen des Äthers eine rötliche Krystallmasse zurück, die, auf Ton abgepreßt, zunächst aus Wasser und nach Trocknen nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die sternförmig angeordneten langen Nadeln zeigten jetzt den Schmp. 110 – 112° . Sie lösen sich leicht in Alkohol und Äther und lassen sich aus Wasser oder Benzol umkrystallisieren. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Färbung, Chlorkalk eine violette, die bald in rot und gelb übergeht.

0.1098 g Subst.: 0.1533 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$ (267.90). Ber. Br 59.67. Gef. Br 59.44.

Sein mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin erhaltenes Diacetylderivat löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Äther und Benzol, krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in derben Prismen vom Schmp. 96.5 – 97° .

0.1583 g Subst.: 0.1681 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{Br}_2$ (351.95). Ber. Br 45.41. Gef. Br 45.19.

Aus diesen beiden Versuchen ergibt sich, daß das nach unserer Methode dargestellte Dibrom-resorcin mit dem von Zehenter¹²⁾ aus Brom in Schwefelkohlenstoff gewonnenen Produkte identisch ist.

1. Bromierung des Pyrogallols bei Gegenwart von essigsauerm Pyridin: 2 g Pyrogallol wurden in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge von essigsauerm Pyridin vermischt. Unter Eiskühlung wurde in Eisessig gelöstes Brom zutropft. Bereits nach Zugabe einer kleinen Menge trat eine rotbraune Färbung auf, deren Intensität beim Stehenlassen zunahm, was auf eine Zersetzung

⁹⁾ B. 37, 112 [1904]. ¹⁰⁾ Soc. 87, 855, 864. ¹¹⁾ Hlasiwetz, A. 142, 250.

¹²⁾ M. 8, 293.

des Pyrogallols schließen läßt. Die erwartete Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgte nicht.

2. Bromierung bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin: Das erforderliche feste salzsaure Pyridin wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung von Pyridin hergestellt. Pyrogallol und festes salzsaures Pyridin wurden in Eisessig gelöst. Aus einer Bürette wurde dann die berechnete Menge der oben beschriebenen Brom-Lösung zutropffelt. Das Brom wurde sofort aufgenommen. Das Überschreiten der berechneten Menge Brom hatte das Auftreten einer Gelbfärbung zur Folge; sie muß durch Brom bzw. Pyridin-dibromid-Bromhydrat bewirkt sein, da die Färbung sofort nach Zusatz von Pyrogallol verschwand. Die unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung ausgefallene weiße Substanz wurde als Dibrom-pyrogallol identifiziert. Die Reaktion verläuft also wie die mit festem Pyridin-dibromid-Bromhydrat scharf bis zur Bildung des Dibromderivats in fast theoretischer Ausbeute.

3. Bromierung bei Gegenwart von Wasser: Versuchsanordnung wie bei 1., nur wurde das Pyrogallol in 50-proz. Essigsäure gelöst. Das Ergebnis war dasselbe wie bei Versuch 1.

4. Bromierung bei Gegenwart von saurem schwefelsaurem Pyridin: Die Reaktion verläuft wie unter 2. Die Umsetzung beginnt zu Anfang zögernd, dann aber glatt. Der Beginn der Reaktion kann durch Zusatz von etwas salzsaurem Pyridin beschleunigt werden.

5. Bromierung bei Gegenwart von salzsaurem Chinolin: Zur Gewinnung des Monobrom-pyrogallols wurden zur Reaktion gebracht: 1 Mol. Pyrogallol, 1 Mol. salzsaures Chinolin, 2 At. Brom. Der Versuch wurde in Eisessig-Lösung in der üblichen Weise durchgeführt. Das Brom wurde unter mäßiger Bromwasserstoff-Entwicklung sofort aufgenommen; die Aufarbeitung ergab das Monobrom-pyrogallol.

6. Bromierung bei Gegenwart von saurem schwefelsaurem Chinolin: Durchführung und Aufarbeitung wie bei Versuch 5. Ergebnis: Monobrom-pyrogallol in fast theoretischer Ausbeute.

7. Bei einem in gleicher Weise wie unter 6. angesetzten Versuche wurde die für das Monobrom-pyrogallol berechnete Menge Brom überschritten, und es begann sich nun bald Dibrom-pyrogallol abzuscheiden. Erst als die für das Dibromid erforderliche Menge Brom überschritten war, trat die orange-gelbe Färbung auf. Das überschüssige Brom wurde also erst nach der Entstehung des Dibromderivats zur Bildung von Chinolin-dibromid-Bromhydrat verbraucht.

8. Versuch einer Titration von 3,4-Methylenedioxy- ω -nitro-styrol: Die Addition erfolgte glatt. Nach Verbrauch der zur Absättigung erforderlichen Menge trat Färbung ein. Die Aufarbeitung ergab das Dibromid.

Monobrom-brenzcatechin.

Chinolin und Schwefelsäure wurden zunächst gesondert unter guter Kühlung mit je 15 ccm Eisessig verdünnt und dann vorsichtig zusammengeschüttet. Bei der Zugabe der letzten Anteile Schwefelsäure zum Chinolin schied sich das saure schwefelsaure Salz fest ab; es wurde mit mehr Eisessig gut verrührt und zu der Lösung des Brenzcatechins in Eisessig gegeben. Unter Eiskühlung wurde nun die berechnete Menge der Brom-Lösung aus einer Bürette sehr vorsichtig bei ständigem Rühren dem Krystallbrei zutropffelt. Nachdem der Eisessig abgedampft war, wurde der dickflüssige, bräunlich gefärbte Rückstand direkt im Claisen-Kolben mit viel Äther mehrmals heftig ausgeschüttelt, ohne vorher Wasser zuzusetzen. Auf diese Weise konnte die sonst stets eintretende Aufnahme des gefärbten Nebenproduktes in den Äther verhindert werden.

Die Hauptmenge des fast farblosen gewaschenen und getrockneten Äthers wurde abgedampft und der Rest durch Stehenlassen an der Luft

verflüchtigt, da bei vollständigem Abdampfen zuletzt eine Rotfärbung eintritt. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisierte der Äther-Rückstand sehr langsam in warzenförmigen Gebilden. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure konnte das völlig fest gewordene Produkt aus Chloroform umkrystallisiert werden. Es löst sich sehr leicht in Äther, leicht in Wasser und Alkohol, leicht in heißem, etwas schwerer in kaltem Benzol und Chloroform; in Petroläther ist es unlöslich. Aus Chloroform umkrystallisiert, ordnen sich derbe Prismen und lange Nadeln zu rosettenförmigen Krystallgebilden vom Schmp. 87°.

Eisenchlorid ruft eine blaue, Alkali eine rote Färbung hervor.

0.1329 g Sbst.: 0.1848 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.1776 g Sbst.: 0.1773 g Ag Br.

C₆H₅O₂Br (188.99). Ber. C 38.11, H 2.67, Br 42.29.

Gef. » 37.95, » 2.78, » 42.48.

Sein nach Schotten-Baumann erhaltener Dibenzoyl ester löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Äther, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig oder Alkohol Balken vom Schmp. 111°.

0.1407 g Sbst.: 0.0673 g Ag Br.

C₂₀H₁₃O₄Br (397.12). Ber. Br 20.13. Gef. Br 20.35.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

189. F. Arndt: Thio-flavanone, Thio-chromanone und -chromonole. (Gemeinsam mit den HHrn. W. Flemming, E. Scholz und V. Löwensohn.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 20. März 1923.)

Seit einigen Semestern sind mit obigen und anderen Mitarbeitern größere Versuchsreihen in der Thiopyron-Reihe in Gang, deren Veröffentlichung erst für später vorgesehen war, weil sie noch nicht abgeschlossen sind. Im Heft 3 dieser »Berichte« erschienen jedoch eine Arbeit von F. Krollpfeiffer und W. Schäfer¹⁾ über die Darstellung von Tetralonen aus γ -Aryl-buttersäuren, sowie eine Arbeit von K. Zahn²⁾ über Keto-thiazine, welche, obschon nicht in unser Gebiet gehörig, mit manchen unserer Wege und Gesichtspunkte soviel Ähnlichkeit aufweisen, daß einiges von unseren Ergebnissen schon jetzt mitgeteilt werden soll, um den Schein einer Beeinflussung durch die genannten Arbeiten zu vermeiden.

Unser Ausgangspunkt war die Frage, ob bei den Flavon-Farbstoffen ein Ersatz des Ring-Sauerstoffes durch Ring-Schwefel eine ähnliche Vertiefung der Farbe bewirken würde, wie sie der Thioindigo gegenüber dem gelben Oxindigo aufweist, sowie, ob auch von sechsgliedrigen, entsprechend gebauten schwefelhaltigen Ringsystemen sich thioindigoide Farbstoffe gewinnen lassen würden.

Ein Thioflavonderivat, nämlich die Benzalverbindung (III) des 6-Methyl-thioflavanons (II), wurde erstmalig von v. Auwers und mir³⁾ erhalten durch Kondensation des *o*-Aceto-*p*-thiokresol-methyläthers (I) mit Benzaldehyd und Salzsäuregas:

¹⁾ B. 56, 620 [1923]. ²⁾ B. 56, 578 [1923].

³⁾ K. Auwers und F. Arndt, B. 42, 2706 [1909].