

**386. Karl W. Rosenmund, W. Kuhnhehn und W. Lesch:
Über die gemäßigte Bromierung organischer Substanzen.**

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

(Eingegangen am 8. August 1923.)

Die von uns kürzlich¹⁾ beschriebene Methode der Bromierung unter Verwendung von Pyridin- und Chinolin-Salzen als Brom-Überträger haben wir weiter erprobt und ihre Eignung für die Gewinnung einiger Bromverbindungen untersucht, die bisher unbekannt oder nur auf Umwegen herzustellen waren. Meist verwendeten wir Chinolin-Sulfat, das mit der zu bromierenden Substanz in Eisessig gelöst und dann mit Brom versetzt wurde. In anderen Fällen verdiente die Verwendung von Chinolin-Chlorhydrat den Vorzug. Wo dieses Verfahren nicht zum gewünschten Ziele führte, d. h. wenn Perbromierung eintrat — Monobromtyrosin, Aceto-monobrom-brenzcatechin —, stellten wir erst eine Lösung von Chinolin-Sulfat und Brom in Eisessig her, wobei Chinolin-Sulfat-Dibromid entsteht, und fügten diese Lösung zu der zu bromierenden Substanz. Für maßanalytische Zwecke eignet sich die leicht herzustellende Lösung von Pyridin-Sulfat-Dibromid in Eisessig in hervorragender Weise. Über ihre Verwendung zur »Jodzähl-Bestimmung« in Fetten und Ölen und des Cholesterins, zur Bestimmung des Arsens in saurer Lösung, sowie des Phenols wird anderweit berichtet²⁾.

Bezüglich der Notiz, welche E. Krause³⁾ in diesen »Berichten« zu unserer ersten Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht hat, bemerken wir: Es war uns entgangen, daß Grüttner die Bromierung in Pyridin-Lösung, bei der sich Additionsprodukte aus Brom und Pyridin bilden, allgemein für gemäßigte Bromierung empfiehlt. Wir müssen aber feststellen, daß die Bromierung in Pyridin-Lösung, die übrigens schon vor Krauses Arbeiten bekannt war⁴⁾, zu anderen Resultaten führt als unsere Methode. Wir erhalten beispielsweise aus Pyrogallol das Monobrom-pyrogallol, aus Brenzcatechin das Monobrom-brenzcatechin, aus *p*-Methoxy-nitro-styrol die Dibromverbindung. In Pyridin-Lösung bromiert, gibt ersteres humin-artige Substanzen, das Resorcin in geringer Ausbeute eine nicht näher untersuchte Verbindung, die einen höheren Schmelzpunkt als die Monobromverbindung hat, und bei der Bromierung des Nitro-styrols finden Nebenreaktionen statt, die unter Bromwasserstoff-Abspaltung zu sekundären Produkten führen. Es ergibt sich daraus, daß für die gemäßigte Bromierung die Verwendung der von uns vorgeschlagenen Methode wohl den Vorzug verdient.

Beschreibung der Versuche.

Aceto-brom-pyrogallol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{Br})(\text{OH})_3$.

2.6 g Chinolin in 15 ccm Eisessig mit 2 g konz. Schwefelsäure in 5 ccm Eisessig mischen, Lösung von 3.4 g Aceto-pyrogallol in Eisessig zugeben und unter Eiskühlung 1 Mol. Brom zutropfen. Lebhaft Bromwasserstoff-Entwicklung und sofortige Entfärbung der Bromlösung. Reaktionsprodukt mit Wasser ausfällen. Ausbeute 95% der Theorie. Beim

1) B. 56, 1262 [1923].

2) Im Septemberheft der Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel.

3) B. 56, 1801. [1923].

4) Croß und Cohen, C. 1908, II 153.

schnellen Umkrystallisieren aus Wasser erhält man lange Nadeln. Da beim längeren Erhitzen in Wasser Bromwasserstoff abgespalten wird, wird die Substanz besser durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Die erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser und schmelzen bei 186°.

0.1457 g Sbst. verloren in der Trockenpistole 0.0162 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 0.1028 g Ag Br.

C₈H₇O₄Br + H₂O. Ber. H₂O 6.79, Br 30.15. Gef. H₂O 6.70, Br 30.02.

O-Triacetyl-[aceto-brom-pyrogallol]: Aus Aceto-brom-pyrogallol, Essigsäure-anhydrid und Pyridin. Aus verd. Alkohol krystallisiert, Schmp. 108°.

0.1173 g Sbst.: 0.0560 g Ag Br.

C₁₄H₁₃O₇Br + H₂O. Ber. Br 20.54. Gef. Br 20.52.

Aceto-brom-resorcin, CH₃.CO.C₆H₂(Br)(OH)₂.

Verfährt man bei der Bromierung wie oben, so entsteht ein Gemisch von Dibrom- und Monobrom-aceto-resorcin.

Letzteres entsteht nach folgendem Verfahren: 5.8 g Chinolin-Sulfat werden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Brom zugefügt. Die Mischung wird unter Kühlung und Rühren zu der Lösung von 3.5 g Aceto-resorcin in Eisessig gegeben, die entfärbte Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mehrmals mit verd. Sodalösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der Sodalösung mit verd. Salpetersäure scheiden sich farblose Nadeln ab, die durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden. Ausbeute 90% d. Th., Schmp. 139°.

0.1301 g Sbst.: 0.1049 g Ag Br.

C₈H₇O₃Br. Ber. Br 34.60. Gef. Br 34.32.

Chloraceto-brom-brenzcatechin.

2.8 g Chloraceto-brenzcatechin werden wie das Aceto-pyrogallol bromiert. Nach dem Verdunsten des Eisessigs wird mit Äther aufgenommen, diese Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet: Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man eine graue Krystallmasse, die, aus Toluol krystallisiert, in Form weißer Nadelchen erhalten wird; Ausbeute 2.4 g, Schmp. 137°.

0.1264 g Sbst.: 0.1574 g Ag Cl + Ag Br, welche 0.0681 g Ag Cl und 0.0893 g Ag Br enthalten.

C₉H₆O₃ClBr. Ber. Cl 13.17, Br 30.1. Gef. Cl 13.33, Br 29.8.

Auf die gleiche Weise wurden hergestellt: *p*-Brom-phenol aus Phenol, Chinolin-Sulfat + Br₂, *p*-Brom-anilin aus Anilin-Chlorhydrat, Chinolin-Chlorhydrat + Br₂, 4-Brom-1-naphthol aus 1-Naphthol, Chinolin-Sulfat + Br₂.

3-Brom-tyrosin.

4.6 g Chinolin-Sulfat werden in 25 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 3.2 g Brom in 10 ccm Eisessig hinzugegeben. Diese Lösung gießt man unter lebhaftem Rühren zu einer Aufschlammung von 3.6 g Tyrosin in 20 ccm Eisessig, wobei gut gekühlt wird. Das Brom wird sofort aufgenommen, und das Tyrosin geht in Lösung. Nach beendeter Reaktion wird der Eisessig im Vakuum bei 40° abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd heiß versetzt, um die Schwefelsäure zu entfernen. Aus dem Filtrat wird das Chinolin mit Ammoniak gefällt und ausgeäthert. Die wäßrige Lösung

scheidet nach dem Einengen und Ansäuern nach 24 Stdn. lange, weiße, zu Drüsen vereinigte Nadeln ab, Ausbeute 3.5 g. Das 3-Brom-tyrosin ist fast unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, leichter in Eisessig und sehr leicht in heißem Wasser, aus letzterem scheidet es sich mit 2 Mol. Krystallwasser ab. Es schmilzt bei 223° unter Zersetzung.

0.1342 g Sbst. verloren nach 3-stdg. Trocknen bei 120° 0.0163 g Krystallwasser. — 0.1790 g Sbst.: 0.1135 g AgBr. — 0.1352 g Sbst.: 5.57 ccm N (18°, 758 mm).
 $C_9H_{10}O_3NBr + 2H_2O$. Ber. H_2O 12.16, N 4.73, Br 27.03. Gef. H_2O 12.15, N 4.71, Br 26.90.

Die vorliegende Verbindung ist das 3-Brom-tyrosin; denn bei weiterer Einwirkung von Brom entsteht daraus das von Zeynick⁵⁾ genauer beschriebene 3.5-Dibrom-tyrosin.

Millons Reagens wird durch Monobrom-tyrosin nicht gefärbt.

337. Otto Anderzén und Bror Holmberg: Lignin-Untersuchungen, IV.: Wasserstoffsperoxyd-Oxydationen der Alkali-lignine.

(Eingegangen am 9. Juli 1923.)

Vor zwei Jahren teilten B. Holmberg und Th. Wintzell¹⁾ einiges über die Ligninsubstanzen der Schwarzlauge mit. Mehrere Diplomarbeiten im hiesigen Laboratorium wurden dann der weiteren Untersuchung dieser Substanzen gewidmet, wobei ihr Verhalten gegen reduzierende, wie auch gegen oxydierende Reagenzien studiert wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind allerdings sehr dürftig geblieben; aber um zu zeigen, daß das Thema nicht aufgegeben worden ist, erlauben wir uns, einen Bericht über eine von ihnen zu geben, die nicht ganz ohne Erfolg war, nämlich die Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die Alkali-lignine.

Was die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Ligninsubstanzen betrifft, so ist schon darauf ein Verfahren zur Auslösung des Lignins aus dem Holz gegründet worden²⁾, wobei das Holz mit diesem Oxydationsmittel in 3-proz., schwach ammoniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird und wobei als Oxydationsprodukte Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure nachgewiesen worden sind. Dasselbe Reagens ist dann während der letzten Jahre hier in Stockholm mehrmals bei Lignin-Untersuchungen verwendet worden. So konnte Hj. Johansson 1918 im Reyersholms-Institute die Entstehung der Malonsäure bei der Erhitzung eines Lignosulfonsäure-Präparates aus der Sulfitablauge mit wäßrigem Wasserstoffsperoxyd konstatieren (unveröffentlicht), und dieselbe Säure isolierte dann K. H. A. Melander³⁾ im Laboratorium des Pappersmasse-Kontors nach entsprechender Behandlung des ätherlöslichen Teils der Säurefällung nach Schmelzen derselben Lignosulfonsäure mit Alkali. Andererseits meint P. Klason⁴⁾, daß die Einwirkung von 15-proz. Wasserstoffsperoxyd während 45 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur auf seine sogenannte α -Lignosulfonsäure (als Kalksalz)

⁵⁾ H. 114, 275 (C. 1921, II 1278).

¹⁾ Lignin-Untersuchungen, III.: B. 54, 2417 [1921].

²⁾ J. König, B. 39, 3564 [1906]; J. König und E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzen-Zellmembranen, Berlin 1914, S. 60—61.

³⁾ Svensk Pappers-Tidning 24, 621 [1921].

⁴⁾ B. 55, 452 [1922].