

**304. C. Loring Jackson u. A. W. Field: Ueber die Einwirkung von Brom auf Toluol und einige Derivate desselben.**

[Der Amerikanischen Akademie vorgelegt am 12. Juni 1878.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war der, dem Beilstein'schen Gesetz eine genauere Form zu geben, indem wir die Menge des Broms bestimmten, welches in die Seitenkette bei verschiedenen Temperaturen, sowie in Anwesenheit verschiedener Mengen von Jod eintraten. Zu diesem Zwecke wurde das Produkt des Bromirens mit alkoholischen Ammoniak erhitzt, und nach dem Zersetzen der gebildeten Bromide der Amine, das Bariumbromid durch Titiren mit Bariumhydrat bestimmt.

**Einwirkung von Brom auf Toluol (Siedepunkt) 111°).**

Versuch	Menge der Substanz	Temperatur		Procente der Theorie	Zeit in Minuten
		im Bade	im Kolben		
I.	5 g	100°	98—100°	54	20
II.	10 g	100°	97—98°	55	60
III.	10 g	100°	95°	65	55
IV.	5 g	120°	110—114°	82	10
V.	10 g	120°	112—114°	87	20
VI.	10 g	120°	111—113°	74	20

**Einwirkung von Brom auf Parachlortoluol (Schmpkt. 7°, Siedepkt. 160°).**

VII.	6.9 g	100°	81—86°	69	45
VIII.	-	120°	110—113°	80	
IX.	-	140°	130—135°	92	20
X.	-	167°	157—161°	95	15

**Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol (Schmpkt. 28.5°, Siedepkt. 185°).**

XI.	9.4 g	100°	87—92°	51	
XII.	-	100°	90—93°	58	40
XIII.	-	120°	111—114°	95	25
XIV.	-	120°	110—114°	90	30
XV.	-	140°	130—134°	88	10
XVI.	-	170°	160—164°	92	8
XVII.	-	190°	180—184°	94	5

## Einwirkung von Brom auf Orthobromtoluol (Siedepkt. 182°).

Versuch	Menge der Substanz	Temperatur		Procente der Theorie	Zeit in Minuten
		im Bade	im Kolben		
XVIII.	9.4 g	100°	90°	21	30
XIX.	-	100°	86—92°	31	45
XX.	-	100°	90°	32	55
XXI.	-	120°	110—114°	74	50
XXII.	-	140°	130—134°	83	25
XXIII.	-	170°	160—164°	84	10
XIV.	-	190°	180—184°	84	15

Die Resultate unserer Arbeit sind im Folgendem zusammengestellt.

I. Derjenige Theil des Beilstein'schen Gesetzes, welcher angeht, dass Benzylverbindungen sich bei hoher und substituirt Toluole bei niedriger Temperatur bilden, wird durch unsere Versuche bestätigt.

II. Die Benzylverbindungen beginnen ungefähr beim Siedepunkt des Toluols (111°) das Hauptprodukt zu sein, mit anderen Worten, es kann kein Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt eines substituirt Toluols und der Temperatur, bei welcher das Brom hauptsächlich in die Seitenkette einzutreten anfängt, gefunden werden. Ueber 111° findet eine allmälige Zunahme der sich bildenden Menge mit der Temperatur statt, aber die ganze Zunahme von 111° bis zum Siedepunkt der Substanz ist gewöhnlich geringer als diejenige von 100°—111°.

III. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Brom aufgenommen wird, steigert sich mit der Temperatur.

IV. Toluol nimmt Brom rascher auf, als seine Substitutionsprodukte. Dieses Resultat wird durch die Beobachtung von Beilstein und Kuhlberg bestätigt, dass es um so schwerer war Chlor in die Seitenkette einzuführen, je mehr Chlor am Kern haftete.

V. Die Monobromtoluole scheinen das Brom in folgender Reihenfolge in die Seitenkette aufzunehmen: In der Parastelle am schnellsten; dann folgt die Meta- und zum Schluss die Orthostellung.

VI. Derjenige Theil des Beilstein'schen Gesetzes, welcher angeht, dass beim Vorhandensein von Jod keine Benzylverbindung gebildet wird, selbst beim Siedepunkt nicht, ist unrichtig, wenn der Gehalt des Jods 10 pCt. oder weniger beträgt, und es ist wahrscheinlich, dass ein wenig Benzylbromid aus Toluol sich bei 111° bildet, selbst beim Vorhandensein von 40 pCt. Jod.

Harward-Universität Cambridge, V. S. Amerika, 1. Juni 1880.