

627. Julian Schramm: Ueber die Bildung des Parabrombenzylbromids durch Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol, ohne Mitwirkung der Wärme.

[Ein Auszug aus der im XII. Bande d. Ber. d. Krakauer Akad. d. Wissensch. gedruckten Arbeit.]

(Eingegangen am 16. December.)

Die Substitution der Wasserstoffatome in der Seitenkette der Derivate des Toluols durch Chlor oder Bromatome wurde bis jetzt nur bei höheren Temperaturen beobachtet, auf Grund der Arbeiten Beilstein's und Kuhlberg's, Jackson's und Lowry's, Wachen-dorff's u. a. ist es nämlich zu einer allgemeinen Ansicht geworden, dass die genannte Substitution nur unter Mitwirkung der Wärme erfolgen kann. Jackson und Field waren sogar bemüht dem Beilstein'schen Reaktionsprinzip eine genauere Form zu geben (diese Berichte XIII, 1215), und kamen zu dem Resultate, dass die Benzylverbindungen überhaupt ungefähr bei 111° C., also beim Siedepunkte des Toluols, als Hauptprodukt der Einwirkung auftreten. Für das Toluol ist nun diese Gesetzmässigkeit unbedingt giltig, was aber die substituirten Toluole anbelangt, so habe ich in dem Verhalten des Parabromtoluols gegen Brom eine merkwürdige Ausnahme entdeckt, welche zu weiteren Studien in derselben Richtung auffordert. Die Resultate meiner bisherigen Arbeit sind im Folgenden enthalten.

Lässt man Brom portionsweise auf rohes Bromtoluol (Gemisch von Ortho- und Para-Bromtoluol) im Verhältnisse der Molekulargewichte ohne Zusatz von Jod einwirken, so beginnt eine regelmässige Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, und das Gemisch entfärbt sich nach einiger Zeit vollkommen. Die Reaktion geht langsam im zerstreuten Tageslichte von Statten, viel rascher im direkten Sonnenlichte. Bevor man noch $\frac{3}{4}$ der berechneten Brommenge hinzuffügt, verwandelt sich das bis dahin flüssige Reaktionsprodukt in einen Krystallbrei, so dass es zweckmässig ist das Produkt durch lauwarmes Wasser im flüssigen Zustande zu erhalten, um die Einwirkung gleichmässig zu Ende zu führen. Lässt man das so erhaltene Produkt einige Stunden stehen, so scheidet sich daraus eine bedeutende Menge des festen Körpers in Form von 3—4 cm langen Krystallnadeln aus, und aus dem abgegossenen flüssigen Antheile kann man durch Abkühlung in einer Kältemischung noch einen Theil desselben gewinnen. Ein zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um das Produkt in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Dasselbe Produkt entsteht auch durch direkte Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Toluol, die Ausbeute ist aber dabei minder befriedigend. Es greift die Augen und die

Schleimhäute stark an, schmilzt bei 61—62° C. und die Zusammensetzung desselben entspricht infolge einer Analyse der Formel $C_7H_6Br_2$:

	Gefunden	Berechnet
Br	63.83	64.00 pCt.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass der nach der beschriebenen Methode dargestellte Körper identisch ist mit Jackson's Parabrombenzylbromid, welches durch Einwirkung von Brom auf siedendes Parabromtoluol erhalten wurde, da es sich aber dabei um die Mitwirkung der Wärme handelte, so habe ich den Versuch unter sorgfältiger Abkühlung des Bromtoluols mit eiskaltem Wasser wiederholt. Die Reaktion verlief dabei ebenfalls in der beschriebenen Richtung.

Um die Constitution des in Rede stehenden Körpers zu ermitteln, habe ich Brom auf reines Parabromtoluol im Verhältnisse der Molekulargewichte einwirken lassen, und zwar sowohl auf geschmolzenes Parabromtoluol bei 29° C., als auch auf eine kalt gehaltene Lösung desselben in Chloroform. In beiden Fällen bildete sich derselbe feste Körper vom Schmelzpunkt 61° C., es war also hiermit die Parastellung des einen Bromatoms bewiesen. Ich muss auch hervorheben, dass bei Anwendung reinen Parabromtoluols die Reaktion fast quantitativ verläuft. Der chemische Ort des anderen Bromatoms ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

1. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert der genannte Körper wesentlich Parabrombenzoesäure (beobachteter Schmelzpunkt 240° C.).

2. Eine alkoholische Lösung desselben giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber.

3. Beim Kochen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung liefert er Essigsäureparabrombenzylester, unter Ausscheidung von Bromnatrium.

4. Bei längerem Kochen mit Wasser liefert er Parabrombenzylalkohol vom Schmelzpunkt 77.0—77.5 C°. Eine Analyse des letztgenannten Körpers ergab:

42.73 pCt. Brom, anstatt 42.78 pCt., berechnet für C_7H_7OBr .

Ich habe übrigens alle genannten Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers mit den Eigenschaften des nach Jackson's Methode dargestellten Parabrombenzylbromids verglichen, und eine vollkommene Uebereinstimmung gefunden. Den anfänglich für den Parabrombenzylalkohol angegebenen Schmelzpunkt von 69° C. hat auch Jackson nachträglich auf 77° C. corrigirt (diese Berichte XV, 363).

Es unterliegt hiermit keinem Zweifel, dass der nach der genannten Methode dargestellte Körper Parabrombenzylbromid ist. Die beschriebene Darstellungsweise desselben liefert eine sehr befriedigende Ausbeute und ein reines Produkt, man vermeidet dabei das umständ-

liche Verfahren der Einwirkung in der Siedetemperatur, wozu Jackson nur ganz kleine Portionen rohen Bromtoluols (etwa 15 g) auf einmal anzuwenden empfiehlt. Die Destillation mit Wasserdämpfen, ohne welche man bei der Jackson'schen Methode niemals ein ganz reines Produkt bekommt, und wobei auch ein beträchtlicher Theil desselben in den Parabrombenzylalkohol übergeführt wird, ist hier ganz unnöthig. Ich will hier noch die Bemerkung machen, dass das Parabrombenzylbromid noch vor Jackson's Arbeiten in den Händen der Chemiker war; Jannasch bemerkt nämlich in der Fussnote, Ann. Chem. Pharm. 176, 288, dass bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Toluol, ohne Gegenwart von Jod und an der Sonne, sich ein bei 250—270° C. unter theilweiser Zersetzung siedendes, stark die Augen angreifendes Produkt bildet, welches aus Alkohol in langen Prismen krystallisirt und bei 63° C. schmilzt. Wie leicht sich übrigens das Parabrombenzylbromid bildet, möge hier noch ein Beispiel angeführt werden; ich habe nämlich aus einem bei 0° C. dargestellten Einwirkungsprodukte von 172 g Brom auf 100 g Toluol, wo also Brom in einer sogar zur Bildung monosubstituierter Toluole unzureichenden Menge vorhanden war, 4 g Parabrombenzylbromid isolirt, während gegen 11 g Toluol noch unangegriffen blieben. Die Ursache des starken, die Augen und die Schleimhäute angreifenden Geruches, welcher beim Behandeln von Toluol mit 1 Molekül Brom auftritt, ist also grösstentheils in der Bildung des Parabrombenzylbromids zu suchen, wiewohl auch, wie man es entsprechend dem Gesetze Maxwell's, welcher wahrscheinlich auch für flüssige Körper giltig ist, anzunehmen pflegt, sich dabei etwas Benzylbromid bilden kann.

Um die angeführte Abweichung von dem Beilstein'schen Reaktionsprinzip, sowie von der Gesetzmässigkeit Jackson's und Field's zu deuten, mögen mir hier noch einige theoretische Betrachtungen erlaubt sein. Es wurde nämlich schon darauf hingewiesen, dass zwei Bromatome bei der Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe sich gegenseitig abstossen. Beispielsweise zeigte V. Meyer, dass beim Behandeln von Brombenzol mit Brom Paradibrombenzol entsteht; Wroblewski, dass beim Bromiren des Metabromtoluols Paradibromtoluol sich bildet; Jannasch, dass beim Behandeln des Paraxylols mit 2 Mol. Brom die zwei in den Benzolkern eintretenden Bromatome ebenfalls gegenseitig die Parastellung annehmen. Limpricht folgert wiederum aus dem Verhalten der Amidobenzolsulfonsäuren gegen Brom, dass jedes neu eintretende Bromatom zum vorhandenen die Metastellung annimmt und die abstossende Kraft der Bromatome ist dabei so gross, dass, wenn bereits für das dritte eintretende Bromatom keine Metastelle mehr frei ist, sogar der Schwefelsäurerest eliminirt wird. Als Ursache des angeführten, abweichenden Verhaltens des Parabromtoluols gegen Brom wäre also die abstossende Kraft des schon an der

Parastelle vorhandenen Bromatoms zu betrachten, welche das andere eintretende Bromatom sogar in die Seitenkette versetzt und auf diese Weise dieselbe Wirkung ausübt, wie die Wärme. Das Verhalten des Parabromtoluols gegen Brom steht aber auch mit den Nölting'schen Gesetzen nicht im Einklang. Wenn nämlich in ein Diderivat C_6H_4AB ein Körper C eintritt, so üben nach Nölting, wenn A weder OH noch NH_2 ist, A und B gleichzeitig den orientirenden Einfluss auf C aus, wenn $AB = 1.2$ oder $= 1.4$ war. Ist $AB 1.4$, wie eben beim Parabromtoluol, so sollte die neu eintretende Gruppe nach 2 gehen, also die Orthostellung zur Methylgruppe annehmen. Hier ist aber im Gegentheil der prädominirende Einfluss des Bromatoms so stark, dass die Methylgruppe sich an demselben garnicht beteiligt und dass in ihr sogar ein Wasserstoffatom durch das neu eintretende Bromatom substituirt wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist wohl auch in der stark abstossenden Kraft des an der Parastelle sich befindenden Bromatoms zu suchen.

Andere Arbeiten in der angedeuteten Richtung werde ich unternehmen und vor Allem das Verhalten des Parabromäthylbenzols sowie des Paranitrotoluols gegen Brom untersuchen.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium des Professors
Radziszewski.

628. O. Fischer und E. Täuber: Zur Kenntniss des Flavanilins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die bisherigen Untersuchungen über das Flavanilin¹⁾ ergaben bezüglich der Constitution dieses Körpers insofern positive Anhaltspunkte, als es durch Oxydationsversuche mit dem aus Flavanilin auf bekannte Weise erhaltenen Flavenol nachzuweisen gelang, dass jenes einer neuen Klasse von Chinolinfarbstoffen angehört.

Das Flavenol lässt sich nämlich durch Oxydationsmittel, wie früher beschrieben, in eine Lepidincarbonensäure umwandeln, die durch weitere Oxydation eine Tricarbonensäure des Picolins giebt.

In der zweiten Abhandlung wurde ferner bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass es gelingen werde, die Picolintricarbonensäure weiter zu oxydiren.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1500 und XVI, 68.