

gesetzt, aber schon die in Obigem mitgetheilten Erfahrungen sind insofern von nicht zu unterschätzender Bedeutung auch für die Frage nach der Constitution des Tropins, als sie — eine schnurgerade Consequenz der Constitution des Dimethylpiperidins — das Methyltropin als eine der Fettreihe angehörende Base aufzufassen zwingen. Die experimentelle Bestätigung hierfür wird durch das Studium des Verhaltens von Brom gegen bromwasserstoffsaurer Methyltropin zu erbringen sind. Zugleich sind dadurch auch bedeutsame Winke für die Einschlagung der zur Synthese des Methyltropins und Tropins führenden Wege gegeben.

Nicht weniger wichtig als die Verfolgung dieser Verhältnisse ist ein genaues, systematisches Studium des Verhaltens ungesättigter, dem Dimethylpiperidin analog constituirter Amine¹⁾ der Fettreihe gegen Brom, um zu entscheiden, ob die Ringschliessung der Kohlenstoff-Stickstoffkette auch dann erfolgt, wenn dieselbe mehr oder weniger als 5 Atome Kohlenstoff in normaler Folge enthält. Leider ist es mir durch meine gegenwärtige Stellung nicht vergönnt selbst Theil an diesen Untersuchungen zu nehmen; dieselben werden aber im Laboratorium des Herrn Professor Zincke zu Marburg, in welchem auch die vorstehende Arbeit abgeschlossen wurde, in der angedenteten Richtung fortgeführt werden.

Crumpsall bei Manchester, im September 1886.

561. F. Fittica: Ueber das vierte Monobromphenol (Entgegnung) und vorläufige Mittheilung über ein zweites Monobrombenzol.

(Eingegangen am 15. October).

Im Jahre 1883²⁾ erhielt ich durch sorgfältige Behandlung des Phenols in alkoholischer Lösung mit Brom ein neues: viertes Monobromphenol.³⁾ Dieser Mittheilung entgegen erschien vor Kurzem von A. Hand (aus dem Geuther'schen Laboratorium)⁴⁾ eine Abhandlung, in welcher dieser zum Schlusse kommt, dass die von mir

¹⁾ Das erste Glied dieser Reihe von Aminen würde das Allyldimethylamin $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{N acin.}$

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 28, 176 und Jahresber. für 1883, 898 f.

³⁾ Siehe auch New-York. Acad., Ann. 3, 67 (1884) und Ann. chim. phys. (6) 4, 561 (1885).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 129.

dargestellte Verbindung keine neue, sondern unreines Parobromphenol sei. Enthalte Letzteres eine Spur Wasser, so krystallisire es selbst bei -10 bis -12° nicht, jedoch baldigst, sowie man dieses flüssige Bromphenol über Schwefelsäure stelle. Demgegenüber theile ich hierdurch mit, dass mein Präparat (etwa 8 g), welches, ehe es destillirt wurde, längere Zeit über völlig entwässertem Chlorcalcium gestanden hatte, nach 14 tägigem Stehen über Schwefelsäure nicht die Spur einer Krystallisation, sondern lediglich eine braune Färbung zeigte (das ursprüngliche Präparat war völlig farblos). Ja selbst, als ich neben dem flachen Gefässchen, in welchem sich das Bromphenol über Schwefelsäure befand, Phosphorsäureanhydrid brachte, bildete sich gleichfalls nach wochenlangem Stehen nicht die geringste Menge von Krystallen.

Hiernach muss ich mein früheres Resultat resp. die Existenz eines vierten Bromphenols völlig aufrecht erhalten, zumal da nur die obigen Krystallisationsversuche, sonst aber keine Versuche mit meinem Bromphenol von Seiten Hand's unternommen wurden; vor Allem nicht die Darstellung der neuen Nitroderivate, worauf ich in meiner Originalabhandlung das Hauptgewicht legte. Es ist aber ferner leicht zu zeigen, dass Hand durch Anwendung einer wesentlichen Modification meines Verfahrens gar kein reines viertes Bromphenol, wenigstens nicht in grösserer Ausbeute, erhalten konnte.

In meiner betreffenden Abhandlung¹⁾ ist nämlich ausdrücklich für das Einbringen von Brom die Anwendung eines (trichterförmig erweiterten) Haarröhrchens vorgeschrieben und bemerkt, dass ohne dieses Mittel, wegen zu grosser Temperaturerhöhung der Reaktionsmasse, die Bildung des neuen Körpers hintertrieben werde. Nichtsdestoweniger hat sich Hand eines gewöhnlichen Topftrichters bedient, da Er fand, dass (bei Abkühlung durch Schneewasser) die Temperatur nicht besonders hoch stieg; natürlich nicht, da die durch die Molecularbewegung bewirkte Erhöhung der Temperatur mittelst des Schneewassers fortgenommen wurde. Es darf aber zur Bildung des vierten Bromphenols die Temperatur auch nicht einen Augenblick höher als 20° steigen, und ich selbst konnte genugsam feststellen, dass bei Vernachlässigung der Vorsichtsmaassregeln wesentlich *p*-Bromphenol statt der neuen Verbindung entstand. Daher habe ich nur durch kaltes Wasser gekühlt und die Anwendung des Haarröhrchens vorgeschrieben. Die Thatsache endlich, dass Hand beim Rectificiren Seines Rohproducts grössere Mengen von Bromäthyl erhielt, während ich bis 195° fast gar nichts abdestilliren konnte, beweist auf's Deutlichste, dass bei ihm das anfänglich (nach beiden Methoden) entstandene

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 2, 28, 180 f.

Bromäthyl gar nicht weiter reagirt hat, während es bei der Innehaltung meiner genauen Vorschrift sein Brom wiederum an das Phenol zur Bildung des neuen Körpers würde abgegeben haben. Dies ist meines Erachtens der Grund, weshalb er das vierte Bromphenol nicht rein erhalten hat, sich also aus seinem Product gewöhnliches Parabromphenol abscheiden liess. —

Im Anschluss an Obiges möge es mir erlaubt sein, eine kurze vorläufige Mittheilung über ein zweites Monobrombenzol zu machen.

Uebrigens muss ich bemerken, dass ich an nachfolgend scizzirter Arbeit bereits über zwei Jahre thätig gewesen bin, das Resultat derselben also nicht im banalen Sinne als »vorläufig« bezeichnet werden kann.

Lässt man zu einem Gemenge von 80 g Benzol und 50 g Alkohol, dem 13 g amorpher Phosphor zugesetzt wurde, 160 g Brom mittelst eines trichterförmig erweiterten Haarröhrchens fließen, und zwar unter Abkühlung, giesst nach der Einwirkung in Sodalauge und sodann in Wasser, trocknet, filtrirt und destillirt das in diesem untersinkende Oel, so erhält man wesentlich ein zwischen 66 und 70° (68°) destillirendes Oel (ohne dass zunächst Bromäthyl überginge), das aus einer Molekülverbindung: Monobrombenzol-Benzol der Formel $(C_6H_5Br)_2 \cdot C_6H_6$ besteht (gefunden Br = 40.55 pCt.; berechnet 40.81 pCt.). Diese spaltet sich aber bei weiterem Rectificiren in das neue Monobrombenzol und eine zweite Molekülverbindung vom Siedepunkte 74 bis 76° und der einfacheren Formel $C_6H_5Br \cdot C_6H_6$ (gef: C = 60.79, H = 5.10, Br = 34.29 pCt.; ber.: C = 61.28, H = 4.68, Br = 34.04 pCt.). Letztere Verbindung ist beständiger als die obige; man kann sie unter gewöhnlichem Druck 1 bis 2 mal ohne merkliche Zersetzung destilliren. Das aus der erstenen Molekülverbindung abgespaltene neue Monobrombenzol siedet nach mehrfachem Fractioniren gegen 64° (wahrscheinlich bei 62°), ist aber bis jetzt nicht völlig rein erhalten worden. Da indess das bekannte Monobrombenzol bei 154° siedet, so darf ich wohl mit ziemlicher Sicherheit glauben, dass die von mir gewonnene Verbindung von obigem Siedepunkte ein Isomeres des bekannten ist. Die eine Fraction (Siedepunkt 60 bis 64°) gab bei der Analyse 44.95 pCt. C und 4.86 pCt. H (berechnet für C_6H_5Br : C = 45.86, H = 3.18 pCt.); die andere (Siedepunkt 63 bis 66°) bei der Brombestimmung mit Salpetersäure im Rohr gab 52.59 pCt. Br (berechnet für C_6H_5Br : Br = 50.95 pCt.).

Ich gedenke sobald als möglich meine hier kurz mitgetheilten Versuche wieder aufzunehmen und an einem anderen Orte ausführlicher darüber zu berichten.