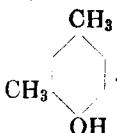


203. K. Auwers und G. Frhr. v. Campenhausen:
 Ueber Bromderivate des *as. m*-Xylenols.

(Eingegangen am 11. April.)

Für die Versuche mit *as. m*-Xylenol, , diente anfangs ein

von Kahlbaum bezogenes Präparat. Da sich dieses jedoch als nicht einheitlich erwies, wurde reines *as. m*-Xylenol aus dem entsprechenden Xylidin, welches den Höchster Farbwerken entstammte, in der üblichen Weise dargestellt. Das mit Wasserdampf übergetriebene Phenol wurde schliesslich im Vacuum fractionirt und ging unter 50 mm Druck constant bei 136° über.

Darstellung des Tetra- und Pentabromderivates.

So lange Brom nur kurze Zeit auf *as. m*-Xylenol einwirkt, bildet sich fast ausschliesslich das bereits von Jacobsen¹⁾ beschriebene Tribromxylenol vom Schmelzpunkt 179°, selbst wenn das Brom in erheblichem Ueberschuss angewandt wird. Erst bei langer Einwirkungsdauer des Broms geht die Bromirung weiter und liefert unter den unten angegebenen Bedingungen als Hauptproduct der Reaction ein Tetrabromderivat, dem oft nicht unbeträchtliche Mengen eines Pentaderivates beigemengt sind. Beide Substanzen sind unlöslich in Alkalien. Weitere Reactionsproducte konnten noch nicht isolirt werden; erwähnt sei nur, dass sich unter Umständen ein sehr bromreicher Körper bildet, der unter 100° schmilzt und in Alkalien leicht löslich ist.

Vorläufig haben wir uns nur mit den beiden alkaliunlöslichen Verbindungen beschäftigt. Da sie sich in ihren Eigenschaften sehr ähneln, ist ihre Trennung mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verbunden, und es ist uns noch nicht gelungen einen Weg zu finden, der beide Producte in befriedigender Ausbeute liefert. Im Folgenden ist die Methode angegeben, bei der wir vorläufig stehen geblieben sind, die wir aber selbst für verbesserungsbedürftig erachten.

Je 5 g reines Xylenol wurden in einer offenen Schale schnell mit etwa 20 g Brom versetzt. Auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom entsteht lediglich das Tribromxylenol von Jacobsen. Man löst darauf das Product in Eisessig auf, fügt weitere 15–20 g Brom hinzu und erwärmt das Gemisch 1–2 Tage in einem Kolben mit langem Steigrohr oder im bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade. Bei dieser zweiten Bromirung kann man die Reactionsproducte von etwa 30 g Xylenol ohne Schaden für die Ausbeute zusammen-

¹⁾ Diese Berichte 11, 25.

geben. Sobald eine Probe nach Verjagung des überschüssigen Broms nur spurenweise in Alkali löslich ist, kann man die Reaction als beendet ansehen. Man erhitzt darauf die Flüssigkeit in einer offenen Schale, um den Ueberschuss des Broms und einen Theil des Eisessigs zu vertreiben, und lässt dann erkalten. Die Masse erstarrt zu einem röthlich-braunen Krystallkuchen, den man zunächst auf Thon von anhaftenden Schmieren befreit, darauf zweimal mit kaltem Eisessig verreibt und absaugt, endlich in gleicher Weise zweimal mit Ligoïn wäscht. Es hinterbleibt ein hellrosa gefärbtes, in Alkali unlösliches Product, dessen Gewicht etwa das Dreifache des angewandten Xylenols beträgt.

Zur Zerlegung des Rohproductes in seine Bestandtheile wird es mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Ligoïn gekocht. Sobald $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der Masse sich gelöst hat, filtrirt man siedend heiss ab. Auf dem Filter hinterbleibt ein Rückstand, der überwiegend aus dem hoch schmelzenden Pentaderivat besteht, während aus dem Filtrat sich das Tetraderivat beim Erkalten ausscheidet. Das Pentaderivat wird jetzt von Neuem mit einer kleinen Menge Ligoïn gekocht, um etwas beigemengtes Tetraderivat auszuziehen; das aus dem ersten Filtrat gewonnene Tetraderivat dagegen in siedendem Ligoïn nahezu gelöst, von dem kleinen Rückstand ungelösten Pentaderivates durch Filtriren getrennt u. s. w. Durch systematische Fortsetzung dieser Behandlungsweise, wobei man stets die ungefähr gleich schmelzenden Fractionen mit einander vereinigt, gelingt es schliesslich, eine leidliche Scheidung der beiden Körper zu erreichen. Zur völligen Reinigung werden die Substanzen schliesslich noch mehrfach aus siedendem Ligoïn oder Eisessig umkrystallisirt.

Tribromxylenbromid, $C_6(CH_3)_2Br_3O \cdot Br$.

Das Tetrabromderivat scheidet sich aus Ligoïn in langen, flachen, glänzenden Nadeln aus, die büschelförmig verwachsen sind und meist hellrosa gefärbt, völlig rein jedoch weiss sind. Der Schmelzpunkt eines Präparates wurde bei $129-131^\circ$ constant; ein anderes Präparat, welches Hr. Ziegler aus einer grösseren Substanzmenge inzwischen dargestellt hat, schmilzt etwas höher, bei $135-136^\circ$. Der letztere Schmelzpunkt wird vermuthlich richtiger sein.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_4O$.

Procente: C 21.92, H 1.37, Br 73.05.

Gef. » 21.68, 22.07, 22.25, » 1.43, 2.12, » 73.40.

Ausser in Ligoïn, Eisessig und Wasser ist die Verbindung in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Soda und Aetzkalkalien greifen sie bei längerem Stehen an.

Wie in dem Dibrompseudocumenolbromid ist ein Bromatom des Körpers leicht ersetzbar.

Methoxytribromxylenol, $C_6H_3Br_3(OH)CH_2 \cdot OCH_3$.

Zur Darstellung des Methoxylderivates kocht man das Tetrabromderivat einige Minuten mit etwa der 5fachen Menge Methylalkohol und fällt darauf durch Zusatz von Wasser das Reactionsproduct aus. Es ist bis auf Spuren löslich in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Aus heissem Lignoïn krystallisirt der Körper in feinen, weissen Nadeln, die constant bei 100^0 schmelzen. In allen anderen organischen Mitteln, ist er sehr leicht löslich.

Die Analysen ergaben, dass ein Bromatom durch eine Methoxygruppe ersetzt ist.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_3O_2$.

Proc.: C 27.76,	H 2.31,	Br 61.70.
Gef. » » 28.56, 28.32, 28.94, 28.80,	» 3.26, 3.86, 3.84, 2.39,	» 61.85.

Aethoxytribromxylenol, $C_6H_3Br_3(OH)CH_2 \cdot OC_2H_5$.

In analoger Weise gewinnt man das Aethoxyderivat, welches in seinen Eigenschaften der Methoxyverbindung völlig gleicht. Es krystallisirt aus Lignoïn in sternförmig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt $110-112^0$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}Br_3O_2$.

Procente:	Br 59.55.
Gef. » »	» 60.63, 60.57.

Tribromxylenoldibromid, $C_6(CH_3)_2Br_3(OH) \cdot Br_2(?)$.

Das Pentabromderivat krystallisirt aus Eisessig in derben, glänzenden, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt des Präparates, welches zu unseren Versuchen gedient hat, lag bei $169-171^0$, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass der wahre Schmelzpunkt des Körpers etwas höher liegt. Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sind denen des Tetrabromderivates sehr ähnlich. Von Soda und Natronlauge wird sie rascher angegriffen als das Monobromid.

Analyse: Ber. für $C_6H_5Br_5O$.

Procente: C 18.57, H 0.97, Br 77.38.

Ber. für $C_6H_7Br_5O$.

Procente: C 18.49,	H 1.35,	Br 77.07.
Gef. » » 18.94, 19.17,	» 1.45, 1.30,	» 78.74, 76.30.

Die Ergebnisse der Analysen lassen die Wahl zwischen den beiden Formeln $C_6H_5Br_5O$ und $C_6H_7Br_5O$ offen, von denen die letztere vorläufig als die wahrscheinlichere betrachtet werden darf.

Dimethoxytribromxylenol, $C_6H_3Br_3(OH)OCH_3 \cdot CH_2 \cdot OCH_3(?)$.

Behandelt man das Pentabromderivat in der üblichen Weise mit Methylalkohol, so erhält man eine alkalilösliche Substanz, die aus Lignoïn

in feinen Nadelchen vom Schmp. 93 — 95° krystallisirt und in allen übrigen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich ist. Die Verbindung ist aus dem Pentabromderivat durch Ersatz zweier Bromatome gegen zwei Methoxylgruppen entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}Br_3O_3$.

Procente: C 28.64, H 2.63, Br 57.28.

Ber. für $C_{10}H_{13}Br_3O_3$.

Procente: C 28.50, H 3.09, Br 57.01.

Gef. » » 28.96, » 3.18, » 56.82.

Diäthoxytribromxylenol, $C_6H_3Br_3(OH)OC_2H_5.CH_2.OC_2H_5(?)$.

Das Diäthoxyderivat gleicht der Methylverbindungen in allen Stücken. Es bildet derbe, weisse Nadeln (aus Ligroin), die bei 62° bis 64° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}Br_3O_3$.

Procente: C 32.22, H 3.36, Br 53.69.

Ber. für $C_{12}H_{17}Br_3O_3$.

Procente: C 32.07, H 3.79, Br 53.46.

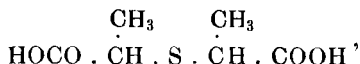
Gef. » » 33.29, 32.70, » 4.19, 4.11, » 54.05.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

204. J. M. Lovén: Stereoisomere Thiodilactylsäuren.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Thiodilactylsäure (Propansäurethio - 2 . 2 - propansäure),



enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül; gemäss der van't Hoff'sche Theorie sind somit zwei räumlich isomere, inactive Formen davon voranzusehen, nämlich eine Paraform, die ähnlich wie die Traubensäure in zwei enantiomorphe (wahrscheinlich optisch entgegengesetzt active) Formen zerlegbar sein soll, und eine Mesoform, die zwei entgegengesetzt asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthält.

Anzeichen für die Existenz verschiedener Thiodilactylsäuren habe ich zwar schon bei meiner ersten Arbeit mit diesem Körper bemerkt und in meiner Dissertation erwähnt¹⁾; da ich indessen nur eine Form der Thiolactylsäure in zuverlässig reinem Zustande in Händen hatte, habe ich nur diese in dem deutschen Auszug²⁾ angeführt.

¹⁾ Lund's Univ. Arsskrift 18, 18.

²⁾ Journ. prakt. Chem., N. F. 29, 373.