

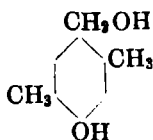
185. K. Auwers: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Lässt man Brom vorsichtig auf Phenolalkohole einwirken, so entstehen, soweit meine Beobachtungen bis jetzt reichen, im Allgemeinen nicht einfache Bromsubstitutionsproducte, sondern alkaliumlösliche Verbindungen, welche das gleiche chemische Verhalten zeigen wie die Derivate, die durch energische Bromirung aus Pseudocumenol, *as. m*-Xylenol und anderen Phenolen gebildet werden.

Am genauesten habe ich vorläufig, gemeinsam mit Hrn. H. Ercklentz, das Product, welches aus Brom und *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol,



entsteht, untersucht. Löst man diesen Phenolalkohol, den man leicht aus *p*-Xylenol nach der Lederer-Manasse'schen Methode gewinnt, in Eisessig, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf, und lässt unter Eiskühlung eine Lösung von Brom in den gleichen Mitteln zutropfen, so verschwindet die Farbe des Broms, bis ziemlich genau ein Molecül Brom auf ein Molecül Oxyalkohol verbraucht ist. Bromwasserstoff wird dabei nur in geringer Menge gebildet, dagegen trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedene Wassertröpfchen. Man filtrirt darauf von einigen ungelösten Flocken ab und lässt an der Luft eindunsten. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die im Wesentlichen aus dem neuen Bromderivat besteht. Zur Reinigung nimmt man das Reactionsproduct in kaltem Aether auf, der ein hochschmelzendes, noch nicht näher untersuchtes Nebenproduct ungelöst lässt. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt man den Bromkörper schliesslich noch ein- bis zweimal aus heissem Eisessig um. Die Ausbeute ist befriedigend.

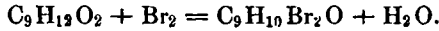
Die Substanz krystallisirt aus Eisessig in langen, glänzenden Nadeln, die an der Luft, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, rasch porzellanartig werden. In diesem Zustand schmilzt der Körper scharf und constant bei 81°. Seine empirische Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ .

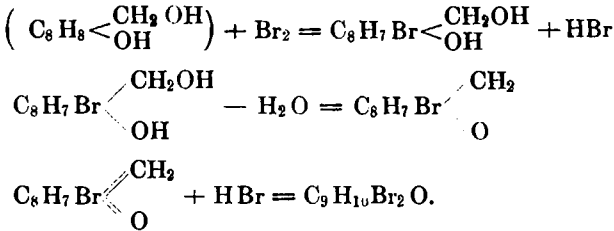
Procente: C 36.74, H 3.40, Br 54.43.

Gef. » » 36.20, » 3.95, » 54.30.

Die Entstehung des Körpers aus dem *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol entspricht der Gleichung:



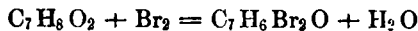
Vermuthlich wirkt das Brom zunächst substituierend, der nascirende Bromwasserstoff spaltet dann aus dem Oxyalkohol ein Molecül Wasser ab und lagert sich schliesslich in irgend einer Weise an das chinonartige Zwischenproduct an:



Der Körper steht in nächster Beziehung zu dem alkaliunlöslichen Dibrompseudocumenolbromid,  $C_9H_9Br_3O$  (vgl. die vorhergehende Mittheilung) und kann vorläufig als Monobrompseudocumenolbromid bezeichnet werden. Wie sich das Tribromderivat unter geeigneten Bedingungen sehr glatt zu dem alkalilöslichen Dibrompseudocumenol,  $C_9H_{10}Br_2O$ , reduciren lässt, so liefert die neue Verbindung in analoger Weise behandelt das Monobrompseudocumenol,  $C_9H_{11}BrO$ , vom Schmp.  $32^\circ$ . Ausserdem wird der neue Körper durch überschüssiges Brom quantitativ in das erwähnte Tribromderivat des Pseudocumenols übergeführt.

Erwähnt sei noch, dass Alkohole und Basen die Verbindung bereits in der Kälte unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in alkali-lösliche Substanzen verwandeln, ganz wie dies beim Tribromderivat der Fall ist. Ein Theil dieser Derivate ist bereits rein dargestellt und analysirt worden und soll später im Zusammenhang mit anderen Versuchen beschrieben werden.

Aus den Ergebnissen der Versuche, die mit anderen Oxyalkoholen angestellt worden sind, hebe ich hervor, dass auch Ortho-Oxyalkohole mit Brom in ähnlicher Weise reagiren. So entsteht aus Saligenin und Brom nach der Gleichung



eine bei  $98^\circ$  schmelzende, alkaliunlösliche Bromverbindung, die dem aus *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol gewonnenen Product analog zu sein scheint.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6Br_2O$ .

Procente C 31.58, H 2.25, Br 60.15.

Gef. » » 32.02, » 2.70, » 60.36.

Mit der näheren Untersuchung dieser Verbindung ist Hr. G. Büttner beschäftigt.

Durch die Auffindung dieser neuen Reaction wird das Studium der Bromverbindungen vom Typus des Dibrompseudocumenolbromids wesentlich erleichtert. Bisher konnten derartige Verbindungen in befriedigender Ausbeute nur aus Phenolen mit paraständiger Methylgruppe gewonnen werden, also aus einem verhältnissmässig beschränkten Kreis von Ausgangsmaterialien, die zum Theil überdies recht kostbar waren. Lassen sich dagegen, wie es den Anschein hat, Phenolalkohole durch Brom allgemein in analoge Verbindungen umwandeln, so steht eine weit grössere Zahl von diesen Körpern der Untersuchung zur Verfügung, da ja zahlreiche Phenolalkohole durch die schöne Methode von Lederer und Manasse leicht zugänglich geworden sind.

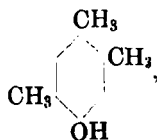
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 136. K. Auwers: Ueber eine Klasse eigenthümlicher Nitrirungsproducte von Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass aus dem Pseudocumenol,



unter dem Einfluss starker Salpetersäure eine Verbindung entsteht, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach ein Dinitropseudocumenol,  $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2OH$ , ist, jedoch keinen Phenolcharakter besitzt und sich leicht unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt. Gleichzeitig wurde mitgetheilt, dass auch das Dibrompseudocumenol,  $C_6(CH_3)_3Br_2OH$ , bei gleicher Behandlung ein analoges, alkalionlösliches Nitrirungsproduct liefert, indem an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatome treten. Isomer mit diesem Körper war eine Verbindung, die aus dem Dibrompseudocumenolbromid durch Umsetzung mit Silbernitrit entstand.

Da anzunehmen war, dass diese Körper ihrer Constitution nach in naher Beziehung zu den eigenthümlichen Bromirungsproducten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1105.