

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.

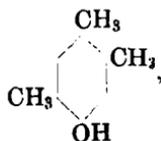
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

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

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass aus dem Pseudocumenol,



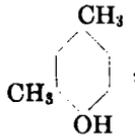
unter dem Einfluss starker Salpetersäure eine Verbindung entsteht, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach ein Dinitropseudocumenol, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2OH$, ist, jedoch keinen Phenolcharakter besitzt und sich leicht unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt. Gleichzeitig wurde mitgetheilt, 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

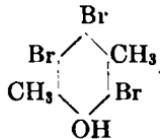
¹⁾ Diese Berichte 29, 1105.

stehen, die aus dem Pseudocumenol und anderen Phenolen gewonnen worden sind, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn F. Rapp eine nähere Untersuchung dieser Substanzen begonnen.

Zunächst haben wir festgestellt, dass die Bildung derartiger Nitrirungsproducte keineswegs auf das Pseudocumenol und seine Derivate beschränkt ist, sondern auch bei anderen Phenolen gelingt, allerdings nicht in allen Fällen. Günstig für die Entstehung dieser Verbindungen scheint die Anhäufung von Bromatomen im Molecül der Phenole zu sein; ob andere Substituenten ähnlich wirken, ist noch nicht geprüft worden. Beispielsweise ist es uns noch nicht gelungen, das *as. m*-Xylenol,



in ein gut charakterisirtes, alkaliunlösliches Nitrirungsproduct zu verwandeln, während das dreifach bromirte *as. m*-Xylenol ohne jede Schwierigkeit eine solche Verbindung liefert. Ebenso leicht reagirt das Tribromderivat des *p*-Xylenols,

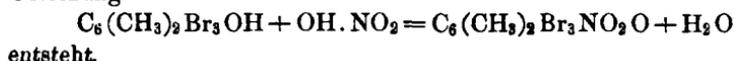


Dies ist bemerkenswerth, weil in diesem Phenol keine zum Hydroxyl paraständige Methylgruppe vorhanden ist, die sonst derartige Reactionen begünstigt.

Die Nitrirung der bisher untersuchten, vollständig bromirten Phenole verläuft äusserst glatt. Man braucht nur die Phenole mit starker, reiner Salpetersäure zu verreiben — bei Verarbeitung grösserer Mengen kühlt man zweckmässig mit Eiswasser — bis sich die anfangs zäh gewordene Masse in ein hartes, körniges Pulver verwandelt hat, dann ist die Umwandlung vollendet. Man filtrirt darauf, wäscht mit verdünnter Salpetersäure und trocknet auf Thon. Die so erhaltenen Producte pflegen bereits den richtigen Schmelzpunkt zu haben und analysenrein zu sein. Die Ausbeuten sind vorzüglich. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus und können besonders aus Aether, mit oder ohne Zusatz von Ligroïn, in prachtvollen, diamantglänzenden, flächenreichen Krystallen gewonnen werden.

In grösserer Menge ist ausser dem bereits früher (a. a. O.) beschriebenen Product aus Dibrompseudocumenol das entsprechende

Derivat des *as. m*-Tribromxylenols dargestellt worden, das nach der Gleichung



Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_3\text{NO}_3$.

Procente: N 3.46, Br 59.41.

Gef. » » 3.38, » 59.71.

Die Verbindung schmilzt, rasch erhitzt, bei 97° unter stürmischer Gasentwicklung; bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich schon früher.

Eine sehr bemerkenswerthe Umwandlung erleiden diese Nitrirungsproducte, wenn man ihre Lösungen in einem beliebigen hochsiedenden Mittel über 100° erhitzt, bis die rasch eintretende, lebhafte Entwicklung von Stickoxyden aufhört. Beim Erkalten scheiden sich dann stickstofffreie Zersetzungsproducte in gleichfalls hervorragend schönen Krystallen aus. Am besten sind nach unseren Erfahrungen die Ausbeuten, wenn man mit Eisessig arbeitet und auf 1 g Nitrokörper etwa 3 cc Eisessig anwendet. Man erhält dann etwa 50—60% vom Gewichte des Ausgangsmaterials an Zersetzungsproducten. Etwas weniger gut sind die Ausbeuten, wenn man mit Essigsäureanhydrid oder Xylol erhitzt.

Die Verbindung, welche man auf diese Weise aus dem Nitrirungsproduct des Dibrompseudocumenols erhält, schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus mässig verdünnter Essigsäure oder Lignoïn und Benzol constant bei $158—159^\circ$. Ihre 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 34.83, H 3.22, Br 51.61.

Gef. » » 34.76, » 3.12, » 51.53.

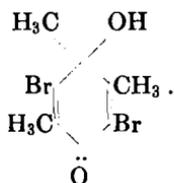
Diese Analyse und der Schmelzpunkt zeigen, dass der Körper identisch ist mit einer Verbindung, die Zincke ¹⁾ durch Behandlung des Dibrompseudocumenols mit Salpetersäure, wahrscheinlich in der Wärme, direct erhalten hat. Zincke giebt den Schmelzpunkt zu $161—162^\circ$ an.

Um die Identität ganz sicher zu stellen, haben wir Dibrompseudocumenol mit mässig verdünnter Salpetersäure (1 : 2) gekocht. Zuerst wurde die Masse klumpig, dann körnig-krystallinisch, ein Zeichen, dass das Nitrirungsproduct entstanden war, was überdies an einer herausgenommenen Probe noch besonders nachgewiesen wurde. Bei weiterem Erhitzen begann die Entwicklung von Stickoxyden, und das Pulver löste sich allmählich auf. Aus der erkalteten Lösung schied sich beim Kratzen mit einem Glasstab, rascher auf Zusatz von Wasser, ein feines, weisses Krystallmehl aus. Die Substanz schmolz,

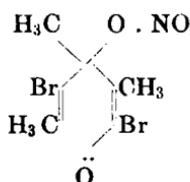
¹⁾ Diese Berichte 28, 3125.

mehrfach aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, constant bei 158° bis 159° und war in jeder Beziehung identisch mit dem Spaltungsproduct des Nitrokörpers.

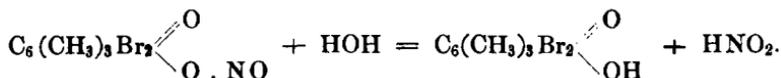
Zincke giebt dem Körper die Formel



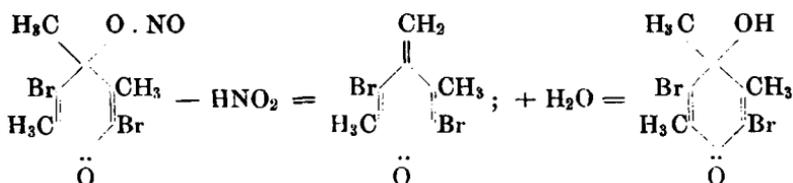
Dann könnte man das Nitrirungsproduct als den Salpetrigsäureester dieses Alkohols von der Formel



und seine Zersetzung beim Kochen mit Eisessig als einen Verseifungsprocess auffassen:



Oder man könnte annehmen, dass unter dem Einfluss der höheren Temperatur das Nitrirungsproduct direct ein Molekül salpetrige Säure abspaltet, die in Stickoxyde und Wasser zerfällt, und sich darauf Wasser an das intermediär entstandene Methylenchinon anlagert:

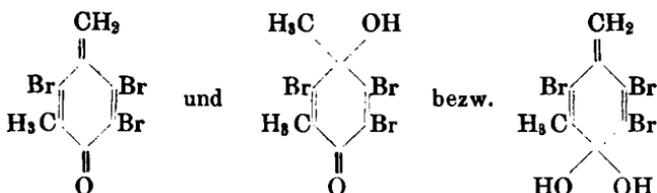


Dies würde erklären, warum der gleiche Körper auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Xylol, also unter Ausschluss von Wasser, aber in schlechterer Ausbeute, entsteht.

Um zu prüfen, ob das Zersetzungsproduct (158 — 159°) entsprechend der Zincke'schen Formel eine Hydroxylgruppe enthält, wurde es mit Essigsäureanhydrid behandelt. Das Anhydrid wirkt ein, wie schon Zincke beobachtet hat, aber verhältnissmässig langsam, denn es bedarf mehrstündigen Kochens, um die Reaction zu vollenden. Das entstehende Product haben wir trotz häufigen Umkrystallisirens

aus Lignoïn anscheinend noch nicht in völlig reinem Zustand erhalten denn es schmolz noch unscharf zwischen 90° und 95° , und eine Brombestimmung ergab 1 pCt. Brom mehr, als sich für eine Monoacetylverbindung berechnet. Immerhin darf es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass thatsächlich ein Monoacetat entsteht, was zu Gunsten der Zincke'schen Formel spricht. Auf die Bedeutung, welche dieses Ergebniss für die Ermittlung der Constitution des Dibrompseudocumenolbromids hat, ist bereits in der ersten der vorhergehenden Mittheilungen hingewiesen worden.

Die analoge Verbindung, welche durch Zersetzung des Nitrirungsproductes des *m*-Tribromxylenols entsteht, schmilzt bei $173-174^{\circ}$ und verhält sich ähnlich wie das Pseudocumenolderivat. Indessen tritt hier eine eigenthümliche Complication ein. Eine grössere Anzahl von Brombestimmungen haben nämlich zwei verschiedene Reihen von Werthen geliefert. Die aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirten Präparate gaben Zahlen, die auf die Formel $C_9H_7Br_3O_2$ stimmen, die Analysen der aus Lignoïn krystallisirten Präparate stimmten dagegen, mit einer Ausnahme, auf die um ein Molekül Wasser ärmere Formel $C_9H_5Br_3O$. Ob hier wirklich zwei Verbindungen vorliegen, die leicht durch Wasser-Aufnahme oder -Abspaltung in einander übergehen, und ob das Lösungsmittel auf ihre Bildung von Einfluss ist, muss noch näher untersucht werden. Falls die wasserärmere Verbindung das einfache Molekulargewicht besitzt, was noch nicht festgestellt ist, könnte in ihr der erste Vertreter der von Zincke (a. a. O.) gesuchten Methylenchinone vorliegen; die Beziehungen der beiden Substanzen könnten dann durch die Formeln



zum Ausdruck gebracht werden.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchung und ihrer Ausdehnung auf andere Phenole ist Hr. F. Rapp beschäftigt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.