

deckung überhaupt nicht erfaßt zu haben scheint und jedenfalls übersehen hat.

Der Punkt III von Hrn. Feists Behauptungen ist direkt unrichtig. Nach seiner Ansicht sei »schon längst von ihm und Baum widerlegt, was Hantzsch und Denstorff als allgemein gültig behaupten«; nämlich die Tatsache, daß »Je mehr aber die positive Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe abnimmt, um so mehr auch die Fähigkeit zur Bildung von Hydroperhaloiden zurücktritt.« Tatsächlich sind aber, wie eingangs entwickelt ist, auch die Hydrotribromide des Dimethylpyrons und dessen Bromderivate um so leichter zersetzlich, d. i. sie verlieren um so leichter ihren Perbromwasserstoff, je mehr Bromatome in den Pyronring eingetreten sind. Es ist also die in der Reihenfolge: Dimethylpyron — Monobromdimethylpyron — Dibromdimethylpyron zunehmende Zersetzlichkeit dieser Hydrotribromide nur ein anderer Ausdruck, ja geradezu ein Maßstab, dafür, daß mit Abnahme der positiven Natur der sauerstoffhaltigen Gruppe die Fähigkeit zur Bildung von Hydroperbromiden abnimmt, also deren Existenzgebiet sich verkleinert — ohne daß es natürlich völlig auf Null zu sinken braucht.

Hierdurch wird also derselbe Satz, den Hr. Feist berichtigen will, aufs neue bestätigt.

36. Louis Henry: Bemerkungen zur Reaktion von Phosphorpentabromid auf Phenoläther.

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

In Heft Nr. 16 der vorjährigen »Berichte«¹⁾, das ich am 12. Dezember erhalten habe, befindet sich eine Mitteilung der HH. Autenrieth und Mühlhnghaus betitelt: Über die Einwirkung von Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid auf Phenoläther.

Aus dieser Abhandlung möchte ich folgende Zeilen wiederholen:

»Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid wirken auf Phenolalkyläther entweder schon in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade ein, indem unter reichlicher Entwicklung von Halogenwasserstoff neben Phosphortribromid bzw. Phosphortrichlorid im Benzolkern bromierte bzw. chlorierte Phenoläther entstehen. Die Reaktion verläuft hierbei ausschließlich im Sinne der folgenden Gleichung:



¹⁾ S. 4098—4106.

Hierzu erlaube ich mir folgendes zu bemerken: Im Jahre 1869 habe ich der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin eine Arbeit über denselben Gegenstand vorgelegt (Sitzung vom 13. Dezember). Diese Abhandlung findet sich abgedruckt im Band 2 dieser Berichte auf Seite 711 und ist betitelt: Äther-Derivate des Phenols. Man findet dort folgenden Passus, aus dem Zweck und Tragweite meiner Beobachtungen hervorgehen:

»Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphorbromid auf die Phenoläther bleiben die Gruppen OCH_3 und OC_2H_5 unangegriffen: PCl_5 und PBr_5 verhalten sich wie die Gemische von PCl_3 und freiem Cl_2 oder von PBr_3 und freiem Br_2 , es bilden sich PCl_3 und PBr_3 , die überdestillieren und Monochlor- oder Monobromphenoläther neben Salzsäure oder Bromwasserstoff. Diese Reaktionen verlaufen glatt; die Einwirkung findet erst in der Wärme statt, so daß die Operation einer Halogenierung¹⁾ von Phenoläthern mit PCl_5 oder PBr_5 gleichkommt.«

In der zitierten Abhandlung beschreibe ich als Produkte dieser Reaktion: den monochlorierten Methyläther des Phenols, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.\text{OCH}_3$, den monochlorierten Äthyläther, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.\text{OC}_2\text{H}_5$, und den monobromierten Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{OCH}_3$ (Bromanisol.)

Diese Notiz ist der Auszug aus einer ausführlicheren Abhandlung, welche im »Bulletin de l'Académie de Bruxelles« Band 28 (II. Serie) Seite 562 (Sitzung vom 4. Dezember 1869) abgedruckt ist.

Solche Untersuchungen waren damals nötig; denn die Vorstellungen, welche man sich über diesen Gegenstand in jener Zeit machte, waren irrig. Zum Beweis hierfür sei ein Zitat aus Kékulé's großem Handbuch der organischen Chemie angeführt:

»Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ist noch nicht versucht; voraussichtlich wird aus Methoxybenzol (Anisol) Methylchlorid und Monochlorbenzol erhalten werden etc. (Bd. III, S. 71 [1867]).«

Meine Abhandlungen aus dem Jahre 1869 kennen die HH. Autenrieth und Mühlinghaus nicht, trotzdem sich im Beilstein'schen Handbuch, dritte Aufl. II, S. 669 bei *p*-Chlorphenol-methyläther folgende Angabe findet:

»Aus Anisol $\text{CH}_3.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$ und PCl_5 (Henry, B. 2, 710).«

Louvain, den 18. Dezember 1906.

¹⁾ Dieses Wort fehlt durch ein Versehen im Originaltext. Die Red.