

methylsulfat hinzugegeben. Nach einiger Zeit trübt sich die Reaktionsflüssigkeit, und das braun gefärbte Methylierungsprodukt fällt zunächst in öligen Tröpfchen aus, die indessen bald erstarren. Kristallisiert man das Präparat aus verdünntem Alkohol um, so erhält man rote Nadelchen vom Schmp. 170°. Die Farbe hat sich also durch die Einführung der Methylgruppen vertieft, die Löslichkeit gegenüber verschiedenen Solvenzien geloben.

0.1064 g Sbst.: 21.4 ccm (15°, 729 mm).

$C_{12}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 22.76. Gef. N 22.87.

619. Henry A. Torrey und W. H. Hunter: Über die roten und weißen isomeren Silbersalze des 2.4.6-Tribrom-phenols.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In der bisher vorliegenden Literatur ist nur ein Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-phenols erwähnt, das Purgotti¹⁾ durch doppelte Umsetzung aus dem Calciumsalz dargestellt und als einen orangerot gefärbten Niederschlag beschrieben hat. Bei Versuchen, dieses gleiche Salz durch Fällen einer Lösung des Natriumsalzes mit überschüssigem Silbernitrat zu erhalten, ließen wir einmal zufällig den nur zum Teil ausgewaschenen Niederschlag einige Stunden auf dem Filter stehen; als wir dann das Auswaschen des Produktes zu Ende führen wollten, bemerkten wir, daß es — mit Ausnahme einiger Partikelchen, die in den Ecken des Filters getrocknet waren — sich vollständig entfärbt hatte. Da wir wußten, daß beim Fällen des Salzes nur ein geringer Überschuß von Silbernitrat angewendet worden war, so benutzten wir das so entstandene, lufttrockne, weiße Salz direkt zu einer Silberbestimmung. Hierbei, sowie bei allen folgenden Silberbestimmungen, brachten wir in das Carius-Rohr lediglich das Wägeröhrchen mit der Substanz und die erforderliche Menge rauchender Salpetersäure.

Der bei der Analyse für den Silbergehalt gefundene Wert:

$C_6H_2Br_3OAg$. Ber. Ag 24.65. Gef. Ag 26.71,

wies bereits mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, daß dieses weiße Salz ein Isomeres des roten sei, und wir bemühten uns deshalb, die bei seiner Herstellung einzuhaltenden Bedingungen möglichst genau festzustellen. Eine Erklärung für seine Bildung auf dem Filtrierpapier vermochten wir damals noch nicht zu geben.

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 16, 527.

Schließlich gelang es uns dann auch, drei Darstellungsmethoden für das weiße Salz aufzufinden. Wird das Tribromphenol in einem kleinen Überschuß von Natronlauge aufgenommen, die Lösung mit Essigsäure oder Salpetersäure neutralisiert und nach starkem Verdünnen zu der siedenden Flüssigkeit eine gleichfalls ziemlich verdünnte Höllensteinlösung hinzugefügt, so fällt ein Niederschlag aus, der anfangs hell orange gefärbt erscheint, bei längerem Kochen und Rühren aber langsam weiß wird. Eine auf diese Weise hergestellte Probe des Salzes wurde gut mit Wasser, hiernach rasch auch mit kochendem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und zur Analyse gebracht. Das nur schwach rötlich gefärbte Präparat gab bei der Silber- und Brombestimmung nachstehende Zahlen:

$C_6H_3Br_3OAg$. Ber. Ag 24.65, Br 54.79.
Gef. » 25.06, » 54.67.

Aus diesen Zahlen geht zweifellos hervor, daß das weiße Salz die gleiche empirische Zusammensetzung hat wie das rote. Wir bemühten uns dann, da das beschriebene Verfahren nur ziemlich unbefriedigende Ergebnisse lieferte und manchmal überhaupt kein rein weißes Salz entstehen ließ, die Darstellungsmethode zu verbessern; hierbei fanden wir, daß, wenn die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht wird, sich ein Verdünnen derselben erübrigt und man nach dieser Methode leicht reichliche Quantitäten des neuen Salzes herstellen kann. Hiernach könnte es scheinen, als ob die Gegenwart von Hydroxylionen für das Entstehen des weißen Salzes aus dem roten notwendig wäre. — Nach den beiden im voranstehenden erwähnten Methoden ist es unmöglich, in einem Versuch mehr als 1 g des weißen Salzes zu erhalten, das überdies gelegentlich noch durch kleine Mengen des roten Isomeren oder aber durch Silberoxyd verunreinigt erscheint. Schließlich gelang es uns jedoch, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches auch bei Anwendung größerer Substanzmengen ein stets rein weißes Präparat lieferte. Wir hatten bemerkt, daß sowohl das weiße als auch das rote Salz in Ammoniak löslich ist, und daß, sobald selbst nur eine geringe Quantität Ammoniak zu dem roten Salz hinzugegeben wird, letzteres alsbald beginnt, sich zu entfärben. Nach dieser Beobachtung liegt die Vermutung nahe, daß bei der eingangs erwähnten Beobachtung möglicherweise die Einwirkung einer geringen Menge Ammoniakgas auf das feuchte, rote Silbersalz Veranlassung zum Auftreten der weißen Modifikation gegeben hat. Die dritte Darstellungsmethode für das weiße Salz gestaltete sich dementsprechend wie folgt:

Das frisch gefällte, gut ausgewaschene, rote Salz wurde in einer kleinen Menge starken Ammoniaks aufgenommen; hiernach verdünnten

wir die Lösung und gaben so viel gleichfalls verdünnte Schwefelsäure hinzu, daß fast alles Ammoniak neutralisiert wurde. Bei letzterer Manipulation beginnt bereits die Ausfällung eines weißen Salzes, welches möglicherweise die Ammoniumverbindung des Tribromphenols ist und von kaltem Wasser nur spärlich gelöst wird. Bei dem Zufügen der Säure muß man gut darauf achten, daß noch genügend Ammoniak in freier Form vorhanden ist und die Reaktion der Flüssigkeit stets deutlich alkalisch bleibt. Nachdem dann durch Zufügen von mehr Wasser die Flüssigkeit klar geworden ist, gibt man in kleinen Anteilen eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat hinzu, bis sich ein Niederschlag auszuschcheiden beginnt. Ist dieser von rötlicher Farbe, so versucht man zunächst, ihn durch Verrühren mit der Flüssigkeit in die weiße Modifikation umzuwandeln; gelingt dies nicht, so fügt man tropfenweise starkes Ammoniak hinzu, bis die Fällung entweder weiß wird oder aber sich löst. Aus der auf diese Weise wieder geklärten Flüssigkeit erhält man dann durch erneutes Verdünnen mit Wasser und nochmaliges Eintragen von Silbernitrat einen rein weißen Niederschlag. Hierauf wird unter stetem Umrühren mit dem Hinzufügen des Silbernitrats fortgefahren, bis die Fällung vollständig geworden ist.

Ein Teil des auf diese Weise hergestellten Produkts wurde gut ausgewaschen, im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zu konstantem Gewicht getrocknet und dann analysiert.

$C_6H_2Br_3OAg$. Ber. Br 54.79, Ag 24.65.

Gef. » 54.48, » 24.66.

Da die weiße Form des Silbersalzes die stabilere ist, so enthält das rote Salz möglicherweise oft kleine Mengen derselben beigemischt; der sichere Nachweis in guten Proben des roten Salzes ist jedoch selbst auf mikroskopischem Wege schwierig, während es andererseits ziemlich leicht gelingt, nach der gleichen Methode Spuren der roten Verbindung in Präparaten des weißen Salzes mit Sicherheit zu erkennen.

Eine Probe des roten Salzes gab die folgenden Analysenzahlen:

$C_6H_2Br_3OAg$. Ber. Br 54.79. Gef. Br 54.12.

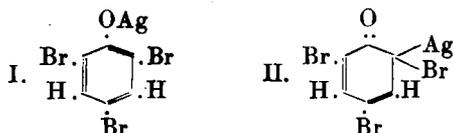
Abgesehen von der verschiedenen Farbe und Stabilität ist es bisher nicht gelungen, irgendwelche Unterschiede zwischen den beiden Salzen aufzufinden. Beide geben bei Verdünnung des Gemisches durch Alkohol mit Äthyljodid oder -bromid den normalen Äthyläther vom Schmp. 69—71°, den Purgotti¹⁾ bereits aus dem roten Salz hergestellt hat.

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 16, 528.

Als die Umsetzung mit Äthyljodid ohne Hinzugabe eines Verdünnungsmittels vorgenommen wurde, entstand merkwürdigerweise an Stelle des normalen Äthers ein amorphes Produkt, das oberhalb 250° unter Zersetzung schmolz, kein Jod und anscheinend auch keine Äthylgruppe enthielt, da es sich auch bei Anwendung von Methyljodid bildete. Die weiße und die rote Modifikation verhielten sich hierbei völlig gleichartig.

Essigsäure nimmt beide Silbersalze beim Kochen auf; nach dem Abkühlen scheidet sich dann 2.4.6-Tribrom-phenol aus, das durch Feststellung seines Schmelzpunktes identifiziert werden kann.

Die große Ähnlichkeit im Verhalten des weißen und des roten Silbersalzes deutet darauf hin, daß sich die beiden Substanzen auch in ihrer Konstitution sehr nahe stehen. Man wird deshalb wohl kaum in der Annahme fehl gehen, daß das farblose Silbersalz die normale benzoide Formel I hat — da ein so konstituierter Körper ungefärbt sein muß —, während das rote Isomere die chinoide Formel II besitzen wird, die in gewisser Hinsicht der Auffassung von Hantzsch bezüglich der isomeren Nitrophenolsalze entspricht und gleichzeitig an die rote Farbe des Tetrabrom-*o*-chinons erinnert. Wenn die beiden



Salze sich tatsächlich in dieser Weise strukturell unterscheiden, so sollte es allerdings möglich sein, auch zwei Reihen von Estern darzustellen, von welchen die eine ebenfalls ungefärbt, die andere aber gefärbt sein müßte. Bisher sind jedoch alle unsere Bemühungen, die chinoide Formel des roten Salzes in dieser Weise zu stützen, fehlgeschlagen, doch sollen die Versuche noch fortgesetzt werden.

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß wir mit der weiteren Untersuchung dieser höchst interessanten Salze und ihrer Derivate beschäftigt sind, und daß wir uns auch bemühen werden, unsere Kenntnisse in Bezug auf die oben erwähnte neue Einwirkungsart der Alkylhalogenide zu erweitern.

Harvard College, Cambridge, Mass., 6. August 1907.