

b) Darstellung nach von Walther und Keßler¹⁾. 3 g 4-Nitro-2-amino-1-methyl-anilin und 4 g Benzoessäureanhydrid wurden mit 50 ccm Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das in reichlicher Menge entstandene 4-Nitro-2-benzoyl-amino-1-methyl-anilin krystallisierte aus heißem Benzol oder Toluol in langen, seidglänzenden, gelben Nadelchen vom Schmp. 197°. Bei 3-stündigem Erhitzen der Benzoylverbindung im Einschlußrohr auf 150° erhielten wir graue Krystalle, die, aus heißem Eisessig umkrystallisiert, farblos wurden und bei 262° schmolzen. Sie erwiesen sich als das 1-Methyl-2-phenyl-5-nitro-benzimidazol-chlorhydrat. Beim Umlösen in mit Ammoniak versetztem Alkohol lieferten sie das bei 189° schmelzende oben beschriebene 1-Methyl-2-phenyl-5-nitro-benzimidazol. Eine Mischprobe mit diesem zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Gießen, Chem. Laborat. d. Hessischen Landes-Universität.

13. Hans Jost und Friedrich Richter: Über einige Bromderivate des Thymols.

[Aus d. Laborat. d. Hofmann-Hauses zu Berlin.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1922.)

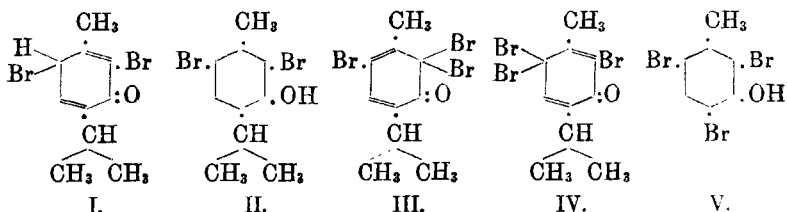
Durch Behandlung von Thymol in Eisessig mit 2 Mol. Brom erhielt vor zwanzig Jahren Dannenberg²⁾ eine Verbindung $C_{10}H_{12}OBr_2$, die er als gelbes, in Alkalien unlösliches Öl beschreibt und als ein Ketobromid der Formel I. betrachtet. Eine Stütze dieser Auffassung sieht er in der Tatsache, daß dieselbe Verbindung sich auch aus Thymol und Bromkalk bildet³⁾. Destilliert man das Öl, so bleibt die Temperatur bei 40° längere Zeit konstant, worauf sich die Flüssigkeit unter Aufkochen verfärbt und ein Öl übergeht, das aus dem bekannten 2.4-Dibrom-thymol (II.) besteht. Die Dannenbergsche Verbindung weicht nun von den normalen Ketobromiden dadurch ab, daß sie statt der Gruppe $.CBr_2$. die Gruppe $CHBr$. in *para*-Stellung zum $.CO$. enthält⁴⁾. Sie wäre also mit dem gewöhnlichen Dibrom-thymol desmotrop und hätte deshalb einer sorgfältigen Charakterisierung bedurft⁵⁾. Wir haben

1) J. pr. [2] 74, 243 [1906]. 2) M. 24, 67 [1903]. 3) l. c., S. 69.

4) *ortho*-Stellung von $.CHBr$. und $.CO$. ist natürlich gleichfalls in Betracht zu ziehen.

5) Analog gebaute normale Ketobromide scheinen wenigstens in der monocyclischen Reihe nicht bekannt zu sein; in gewisser Hinsicht ließe sich die Dannenbergsche Verbindung mit einigen (damals nicht bekannten) »wasserhaltigen Methylen-chinonen« vergleichen, die sich außerordentlich leicht in die desmotropen Phenol-Formen umwandeln, z. B.

aus diesem Grunde die Angaben von Dannenberg nachgeprüft und sind dabei zu teilweise abweichenden Ergebnissen gelangt.



15 g Thymol (0.1 Mol.) in 100 ccm Eisessig wurden bei 0° mit 32 g Brom (0.4 At.) in 10 ccm Eisessig versetzt. Das nach kurzem Stehen mit Wasser gefällte Öl wurde mit Wasser und sehr verd. Thiosulfat-Lösung gewaschen und war in diesem Zustande in 1-proz. Natronlauge fast völlig löslich¹⁾. Beim Ansäuern der natron-alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure schied sich Dibrom-thymol in reichlicher Menge als vollkommen farbloses Öl aus. Nach Dannenberg reagiert das Rohprodukt mit Alkalien — deren Konzentration übrigens nicht angegeben wird — »unter Abscheidung eines gelblichweißen Niederschlages, wobei ein chinon-artiger Geruch auftritt«²⁾. Wir haben diesen Niederschlag, dessen äußerst voluminöse Beschaffenheit über seine Menge täuscht, gleichfalls beobachtet und gefunden, daß seine Bildung den von Dannenberg gewählten Arbeitsbedingungen zuzuschreiben ist. Die Einwirkung von Brom auf Thymol bei Zimmertemperatur bleibt nämlich nicht, wie Dannenberg meinte, bei der Bildung einer Dibromverbindung stehen, sondern es bildet sich mit großer Leichtigkeit ein Tribromderivat, C₁₀H₁₁OBr₃. Dieses ist nun ein wirkliches Ketobromid (siehe dessen Beschreibung weiter unten) und reagiert mit Alkali unter Abscheidung des genannten gelblichweißen Produktes. Wendet man etwas weniger als die für Dibromthymol berechnete Menge Brom an, so bildet sich dieses Ketobromid nur in verschwindend geringer Menge, und das rohe Dibromthymol ist dann in Alkali glatt löslich. Das vermeintliche Dibrom-



(Zincke, Krügener, A. 330, 64 [1904]; Zincke, Birschel, A. 362, 224 [1908]; vergl. indessen Auwers, B. 39, 3164 [1906]).

¹⁾ Zusatz von 50-proz. Kalilauge zu dieser Lösung bewirkt Fällung.

²⁾ l. c., S. 68.

thymol-ketobromid, $C_{10}H_{12}OBr_2$, von Dannenberg ist demnach aus der Literatur zu streichen.

Das bisher nur als Öl bekannte Dibrom-thymol erstarrt nach der Vakuum-Destillation in Äther-Kohlensäure zu einer glasartigen Masse, die beim langsamen Auftauen in den krystallinischen Zustand übergeht. Mit Hilfe der so gewonnenen Impfkristalle kann man die Verbindung bei Winterkälte in zentimeterlangen, glasklaren, farblosen Prismen erhalten.

Schmp. + 3.5—4°. Sdp.₁₆ 160—161° (F. i. D.); Sdp.₂₅ 175° (F. i. D.). d_{13}^{13} 1.6631; $d_{14.5}^{14.5}$ 1.6618; $d_{17.4}^{17.4}$ 1.6588.

0.1852 g Sbst.: 0.2636 g CO_2 , 0.0694 g H_2O . — 0.1985 g Sbst.: 0.2424 g Ag Br.

$C_{10}H_{12}OBr_2$. Ber. C 38.98, H 3.93, Br 51.90.
Gef. » 38.8, » 4.19, » 51.97.

Zur Charakterisierung wurde durch $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Benzoylchlorid und etwas $POCl_3$ auf 170—180° das Benzoat dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelchen; die bei 89—90° schmelzen. Dannenberg gibt den Schmp. zu 80—81° an; wir konnten niedriger schmelzende Partien auch bei sorgsamem Fraktionieren nicht finden.

0.1800 g Sbst.: 0.3255 g CO_2 , 0.0663 g H_2O . — 0.2001 g Sbst.: 0.1818 g Ag Br.

$C_{17}H_{16}O_2Br_2$. Ber. C 49.53, H 3.91, Br 38.79.
Gef. » 49.3, » 4.12, » 38.66.

Die Einwirkung von Bromkalk auf Thymol wird von Dannenberg nicht näher beschrieben. Man versetzt 12 g Thymol (0.08 Mol.) in 200 ccm Eisessig unter Schütteln mit 165 ccm Bromkalk-Lösung¹⁾ (0.21 Mol.), indem man durch allmähliche Zugabe von 200 ccm Eisessig das Ausfallen größerer Mengen von Öl verhindert. Das nach kurzem Stehen mit Wasser gefällte tiefgelbe Öl erstarrt nach einiger Zeit zu Krystallen, die sich bei Zimmer-temperatur in kleinen Mengen aus verd. Eisessig oder besser noch aus verd. Alkohol unzersetzt umkrystallisieren lassen. Die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Verbindung krystallisiert aus Petroläther in großen, tiefgelben Platten, sintert gegen 55° und schmilzt bei 59—60°; bei 130° erfolgt unter Verfärbung und Gasentwicklung Zersetzung.

0.1676 g Sbst.: 0.1917 g CO_2 , 0.0444 g H_2O . — 0.1891 g Sbst.: 0.2761 g Ag Br.

$C_{10}H_{11}OBr_2$. Ber. C 31.03, H 2.87, Br 61.97.
Gef. » 31.2, » 2.96, » 62.1.

Offenbar haben wir es hier mit einer Verbindung zu tun, die schon Dannenberg bei der Behandlung von Thymol mit Bromid-

¹⁾ aus Brom, Kalk und Wasser.

Bromat einmal in geringer Menge und unreinem Zustande erhalten hatte (gelbe, alkalilösliche (1) Platten, Schmp. 50—51°, Br-Gehalt 60% bzw. 64%¹⁾) und als Tribrom-thymol betrachtete. Durch ihr gesamtes Verhalten ist die Verbindung indessen eindeutig als Tribrom-*p*-menthadienon (III. oder IV.) charakterisiert, d. h. sie ist ein echtes Ketobromid des Thymols. Auch das sorgfältig gereinigte und über H₂SO₄ aufbewahrte Produkt zersetzt sich im Laufe von etwa 14 Tagen unter Abgabe von Brom und Übergang in eine schmierige Masse; etwas besser scheint es sich im Dunkeln über Kali zu halten. Die reine Verbindung ist in verd. Alkalien unlöslich und scheidet aus neutraler Kaliumjodid-Lösung 2 At. Jod aus: 0.2948 g Sbst. verbrauchten, in alkoholischer Lösung mit Kaliumjodid versetzt, 15.1 ccm 0.1-*n*. Thiosulfat. Bei der Reduktion des Ketobromids mit einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur entsteht Dibrom-thymol, das als Benzoat identifiziert wurde (Schmp. 89—90°, Mischprobe mit Dibromthymol-benzoat 89—90°).

Dasselbe Ketobromid entsteht auch durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf eine Eisessig-Lösung von Thymol oder noch einfacher durch Stehenlassen von Thymol in Eisessig mit überschüssigem Brom. Die Isolierung des Ketobromids aus dem öligen Reaktionsprodukt gelingt, falls dieses nicht von selbst erstarrt, durch häufiges, mitunter verlustreiches Verreiben mit kleinen Mengen Eisessig.

Durch Verreiben mit konz. Schwefelsäure²⁾ läßt sich das Ketobromid leicht in 2.4.6-Tribrom-*m*-kresol (V.) überführen. Bei vorsichtigem Arbeiten unter guter Kühlung scheidet sich nur wenig Brom aus, und das anfangs ölige Produkt erstarrt bald zu einer weißen Krystallmasse. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man weiße, seidenartige Nadeln, die bei 76—79° unscharf schmelzen und sich in Alkalien leicht lösen.

0.1909 g Sbst.: 0.3114 g AgBr.

C₇H₅OBr₃. Ber. Br 69.54. Gef. Br 69.4.

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts in 1—2-proz. Lösung in Benzol ergab 346 und 350, ber. 344.8.

Zum Vergleich aus *m*-Kresol dargestelltes, bei 81.5—82° schmelzendes Tribrom-kresol zeigte alle Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung. Ein Gemisch der beiden Substanzen schmilzt ohne Depression bei 78—80°. Das Ketobromid verhält sich

¹⁾ l. c., S. 72.

²⁾ Versuche von Richter.

demnach gegen Schwefelsäure wie das von Crowther und Mc Combie¹⁾ untersuchte Trichlor-*p*-menthadienon, das gleichfalls anstelle des erwarteten Trichlor-thymols Trichlor-kresol lieferte.

Schließlich haben wir noch die Einwirkung von Alkali²⁾ auf das Ketobromid etwas näher untersucht. Rohes öliges Ketobromid wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und einige Stunden mit 4-proz. Kalilauge geschüttelt. Nach dem Eindampfen der CCl_4 -Lösung bei 25° hinterblieb eine schaumige Masse, die in Äther gelöst und mit Alkohol gefällt wurde. Die anfangs sirupöse Fällung erstarrt bald und bildet nach dem Verreiben mit Eisessig ein amorphes, braunes Pulver, das sich oberhalb 200° bräunt und bei 220 – 230° unter Zersetzung schmilzt. Es ist unlöslich in Alkohol und Eisessig, spielend löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Eine 2.5-proz. Lösung in Benzol ergab eine Gefrierpunkts-Depression von nur 0.03°; vermutlich liegt eine kolloidale Lösung vor. Eine Verbindung von gleichen Eigenschaften hat Cousin³⁾ durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf alkalische Thymol-Lösungen erhalten. Wahrscheinlich ist unser Produkt mit der Cousinschen, als Dibrom-dithymol, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Br}_2$, aufgefaßten Verbindung identisch⁴⁾; die unerquicklichen Eigenschaften der Verbindung laden jedoch nicht zu näherem Studium ein.

Berlin, den 15. Oktober 1922.

14. K. A. Hofmann und Kurt Leschewski: Über Äthyläther- und Äthanol-quecksilbersalze. Erwiderung an Hrn. W. Manchot.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1922.)

K. A. Hofmann und Julius Sand⁵⁾ haben die von ihnen entdeckten Produkte aus Äthylen und Mercurisalzen als echte metallorganische Valenzverbindungen aufgefaßt und ihnen die Strukturformeln:

¹⁾ Soc. 103, 539, 545 [1913]. ²⁾ Versuche von Richter.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. [6] 16, 381 [1902].

⁴⁾ Anm. bei der Korrektur. Die Analysenzahlen stimmen nur annähernd auf diese Formel:

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Br}_2$.	Ber. C 52.63, H 5.3, Br 35.04.
	Gef. » 52.05, » 5.05, » 38.24.

⁵⁾ B. 33, 1340 [1900].