

## Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf einige Brombenzole.

Von Fritz Blau.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1886.)

Es ist bisher nicht gelungen in Substitutionsproducten des Benzols, die ausser Halogenatomen keine anderen Substituenten enthalten, erstere gegen Hydroxyl oder Methoxyl auszutauschen. Nichtsdestoweniger ist dies möglich, wie die nachstehenden Versuche zeigen, die unternommen wurden, um das Brom im Monobrombenzol, Paradibrombenzol und im symmetrischen Tribrombenzol durch Methoxyl zu ersetzen.

Das theilweise Gelingen dieser Umsetzung ist geeignet, die als allgemeine Regel geltende Ansicht über die Unangreifbarkeit halogensubstituierter Benzole bedeutend einzuschränken. Ueberdies sind durch dieselbe einige neue Derivate des Benzols bekannt geworden, bei welchen über die relative Stellung der Seitengruppen kein Zweifel obwalten kann.

Zur Einführung von Methoxyl an Stelle des Brom liess ich auf die Brombenzole in Methylalkohol gelöstes Natriummethylat einwirken; der zur Darstellung desselben verwendete Methylalkohol war rein, acetonfrei und so weit von Wasser befreit, als dies durch Destilliren über Kalk zu erreichen war; in einem speciellen Falle wurde auch mehrfach über Natrium destillirter Methylalkohol angewandt.

Immer aber, ob nun das Natriummethylat aus vollkommen entwässertem, oder aus geringe Mengen von Wasser enthaltendem Methylalkohol dargestellt worden war, ergab sich eine Wirkung, als ob ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumhydroxyd, oder was in der Wirkung dasselbe ist, methyalkoholische Natronlauge benutzt worden wäre.

Schliesslich muss ich noch erwähnen, dass beim Zuschmelzen der Glasröhren, in welchen die Reaction ausgeführt wurde, infolge des Methylalkoholdampfes leicht Verpuffung eintritt, wodurch eine geringe Menge Wasser gebildet wird. Man vermeidet dies leicht dadurch, dass man während des Zuschmelzens den grössten Theil der Röhre in Eis kühlt.

### **I. Einwirkung von Natriummethylat auf Monobrombenzol.**

Eine genau gewogene Natriummenge (meist circa 1.5 Grm.) wurde in einer Einschmelzröhre in 20 bis 25 Ccm. Methylalkohol gelöst und hierauf die berechnete Menge reines benzolfreies Monobrombenzol vom Siedepunkt  $155^{\circ}$  zugefügt; die Röhren wurden nun zugeschmolzen und längere Zeit möglichst hoch erhitzt. Manche hielten Temperaturen bis  $270^{\circ}$  aus, meist aber platzten sie über  $230^{\circ}$ . Ich begnügte mich daher damit, auf  $220^{\circ}$  bis höchstens  $230^{\circ}$  zu erhitzen; dabei blieb mehr als die Hälfte der eingelegten Röhren erhalten. Nach 24stündigem Erhitzen entwich beim Öffnen derselben viel Wasserstoff.

Der Röhreninhalt wurde sammt den ausgeschiedenen Bromnatriumkrystallen in einen Kolben gespült und mit Alkohol vollkommen nachgewaschen; die alkoholische Lösung war farblos oder doch kaum merklich gelb gefärbt.

Nun wurde der Alkohol abdestillirt, und riss hierbei eine beträchtliche Menge eines Öls mit, das beim Verdünnen mit Wasser farblos herausfiel; die vom Alkohol befreite Flüssigkeit, die an und für sich stark alkalisch reagirte, wurde mit Wasser in eine Retorte gebracht, mit einem Überschuss von reinem Kali versetzt, und so lange mit Wasserdampf destillirt, als derselbe noch etwas mitriss.

Das aus dem früher abdestillirten Alkohol durch viel Wasser ausgeschiedene Öl wurde mit dem durch Wasserdampf abgetriebenen vereint, die letzten Reste des Öls den Destillaten durch Ausschütteln mit Äther entzogen und der Verdunstungsrückstand mit der Hauptmenge zusammen, wie in Folgendem ausgeführt werden wird, verarbeitet. Ich will zum Unterschied von dem alkalischen Rückstand *B* das vereinigte, alles mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung Flüchtige enthaltende Öl mit dem Buchstaben *A* bezeichnen.

### Untersuchung von A.

Das Öl wurde zunächst vom Äther befreit und mit Chlorcalcium getrocknet, dann der fractionirten Destillation unterworfen. Durch sehr sorgfältiges systematisches Fractioniren gelang es, dasselbe scharf in eine kleine von 80—85°, eine sehr bedeutende von 150—155° und endlich in eine von 210—300° übergende Fraction zu zerlegen. Letztere konnte nicht näher untersucht werden, da sich aus ihr keine genügende Menge eines constant siedenden Productes gewinnen liess, doch dürfte dieselbe wohl Diphenyloxyd (Phenoläther) enthalten haben.

Die Zwischenfractionen von 85—159°, sowie von 155—210° waren schliesslich nur einzelne Tropfen, die bloss darum nicht auf den Siedepunkt der Hauptfractionen gebracht werden konnten, weil sie eben wegen ihrer Kleinheit nicht mehr weiter zu destilliren waren.

Nachdem die von 80—85° siedende Fraction nochmals über Chlorcalcium getrocknet worden war, ging alles bei 80—81° über. In der Kälte erstarrte das Destillat; beim Behandeln einer Probe mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstand ein nach bitteren Mandeln riechendes Öl, das nach dem Waschen mit Wasser und Reduciren mit Zink und Salzsäure die charakteristischen Anilinreactionen gab. Es bleibt demnach wohl kein Zweifel, dass das vorliegende Destillat Benzol ist, doch wurde dies zum Überfluss durch Dampfdichte und Verbrennung controlirt. Die Dampfdichte gab die etwas zu hohe Zahl 2·91, während Benzol 2·70 verlangt.

#### Analyse.

0·1723 Grm. Substanz lieferten 0·5829 Grm. Kohlensäure und 0·1217 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
C . . . . .	92·27	92·31
H . . . . .	7·85	7·69.

In dem bei 150—155° siedenden Theile des Destillates musste, wenn die zu erwartende Reaction C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br + NaOCH<sub>3</sub>

=  $C_6H_5OCH_3$  + NaBr eingetreten war, alles gebildete Anisol neben allem noch etwa unangegriffenen Brombenzol enthalten sein.

Da es aussichtslos war, die beiden so nahe beisammen siedenden Körper Anisol und Brombenzol zu trennen und ersteres in reinem Zustand zu isoliren, musste ich, um Aufschluss über die relativen Mengen der beiden Körper zu erhalten, zu dem Mittel greifen, das Anisol zu zerlegen und auf diese Weise in eine zur quantitativen Analyse geeignete Form zu bringen; dies ist durch Spaltung mit Jodwasserstoffsäure leicht zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde eine genau gewogene Menge des bei  $150\text{--}155^\circ$  übergegangenen Destillates mit constant siedender Jodwasserstoffsäure drei Stunden lang auf etwa  $140^\circ$  erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre, in der diese Operation vorgenommen worden war, wurde der Inhalt in eine Flasche gespült, mit starker Natronlauge versetzt und hierauf das Brombenzol mit Äther extrahirt. Die rückständige alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure nahezu neutralisirt, und endlich der letzte Rest des Alkali durch Zusatz von Natriumbicarbonat in kohlen-saures Alkali verwandelt. Das dadurch in Freiheit gesetzte Phenol wurde nun mit Äther aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand aus sehr verdünnter wässriger Lösung mittelst Bromwasser als Tribromphenolbrom gefällt und nach dem Behandeln mit Alkohol als Tribromphenol bestimmt.

5·237 Grm. des Gemisches gaben bei dieser Bestimmung 5·187 Grm. Tribromphenol; dies entspricht 1·693 Grm. Anisol gleich  $32\cdot32\%$ . Eine Verbrennung desselben Gemisches ergab damit übereinstimmend  $32\cdot50\%$  Anisol. Vorstehende Zahlen können selbstverständlich nur als annähernder Ausdruck für das Mischungsverhältniss gelten, da Verluste bei den ausgeführten Operationen unvermeidlich waren, obwohl sie durch alle Vorsichtsmassregeln auf ein Minimum gebracht worden sein dürften. Es kann aber immerhin mit Sicherheit behauptet werden, dass das untersuchte Gemisch aus etwa zwei Dritteln Brombenzol und einem Drittel Anisol bestand. Ich werde späterhin wieder auf dasselbe zurückkommen.

### Untersuchung von B.

Der alkalische hellgefärbte Retortenrückstand *B* wurde, da er eine geringe Trübung zeigte, filtrirt und mit sehr verdünnter Salpetersäure sehr schwach sauer gemacht. Darauf wurde mit Äther extrahirt, und so neben der gelblich gefärbten Lösung eine farblose wässerige Flüssigkeit erhalten, in welcher ich den Bromgehalt bestimmte, um so ein Urtheil darüber zu bekommen, wie viel von dem mit Natriummethylat in äquivalentem Verhältniss erhitzten Brombenzol in Reaction getreten.

Zwei Analysen, eine mit einem Theile der wässerigen Flüssigkeit direct, und eine in der Weise ausgeführt, dass die mit kohlen-saurem Kali versetzte Flüssigkeit zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Salpeter und Soda geschmolzen wurde, gaben übereinstimmende Resultate, nach welchen etwa 60 Procent des Brombenzols mit dem entsprechenden Theile des angewandten Natriummethylats unter Bildung von Bromnatrium reagirt haben mussten.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Äthers eine bedeutende Menge eines Öls, das möglichst vom Wasser und Äther befreit der Destillation unterworfen wurde. Das Thermometer stieg rasch auf 175°, und von dieser Temperatur bis 185° ging die Hauptmasse über.

Das hellgelbe Destillat begann schon bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren; in der Kälte erstarrte es zum grossen Theil, und wurde durch rasches Absaugen geschieden in Krystalle von reinweisser Farbe und in ein Öl, das ein wenig gelb gefärbt war, worauf dieses, sowie jene für sich destillirt wurden.

Der krystallinische Antheil ging nahezu völlig von 179—183° über; er erwies sich durch alle qualitativen Reactionen als reines Phenol, das sich selbst bei monatelangem Stehen an der Luft nicht färbte. Dies wurde durch die Dampfdichtenbestimmung, sowie auch durch die Analyse bestätigt.

Erstere ergab die Zahl 3·29 bezogen auf Luft, Phenol verlangt 3·25.

#### Analyse.

0·1557 Grm. Substanz gaben 0·4352 Grm. Kohlensäure und 0·0913 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_6O)$
C . . . . .	76·23	76·59
H . . . . .	6·52	6·38

Auch das durch Absaugen von den Krystallen getrennte Öl erstarrte nach der Destillation fast völlig. Der weitaus grössere Theil ging unter  $200^\circ$  über und erwies sich als nahezu reines Phenol; über  $200^\circ$  wurde ein schon bei Handwärme leicht schmelzendes krystallinisches Destillat erhalten, das an der Luft bald dunkel wurde, alle Phenolreactionen gab, neben diesem Körper aber auch geringe Mengen höher siedender Substanzen enthalten haben dürfte.

Natriummethylat und Brombenzol setzen sich demnach im äquivalenten Verhältniss auf  $220^\circ$  erhitzt nicht in glatter Weise unter Entstehung von Bromnatrium und Anisol um; es entstehen vielmehr, wie im Vorstehenden angegeben, neben Anisol fast gleich viel Phenol und überdies geringe Mengen von Benzol und wahrscheinlich auch Diphenyloxyd. Unter allen Umständen aber entzieht sich ein sehr bedeutender Theil (etwa 40 Procent) des angewandten Brombenzols überhaupt der Reaction.

Es wurde nun versucht, ob eine vollständigere Umsetzung dadurch erzielt werden könne, dass das oben besprochene Gemisch von etwa ein Drittel Anisol und zwei Drittel Brombenzol nochmals der Einwirkung von überschüssigem Natriummethylat unterworfen wurde. Das Erhitzen wurde viel länger fortgesetzt als oben angegeben ( $5 \times 24$  Stunden) und das Reactionsproduct in der früher beschriebenen Weise verarbeitet. Es hat sich hiebei das interessante Resultat ergeben, dass es nicht gelingt, eine relativ grössere Ausbeute an Anisol zu gewinnen; es bleibt vielmehr auch jetzt das Mischungsverhältniss von Anisol und Monobrombenzol genau das gleiche. Da aber abermals Bildung von Benzol in geringer, von Phenol und Bromnatrium in bedeutender Menge constatirt wurde, so geht aus diesem Umstande mit Sicherheit hervor, dass auch das Anisol an der Reaction theilnahm in dem Maasse als das Brombenzol verbraucht wurde; oder mit anderen Worten, dass der Maximalgehalt eines Brombenzol-Anisolgemisches an letzterem Körper unter den obwaltenden Umständen etwa 30% beträgt.

Dass das procentische Verhältniss thatsächlich unverändert geblieben ist, zeigt nachstehende Analyse der aus dem Reactionsproduct, wie oben erhaltenen von 150 — 155° siedenden, daher das Brombenzol und Anisol enthaltenden Fraction.

**Analysen.**

- I. 0·3201 Grm. Substanz gaben 0·6592 Grm. Kohlensäure und 0·1350 Grm. Wasser.
- II. 0·2509 Grm. Substanz gaben 0·1942 Grm. Bromsilber und 0·0063 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 32·27% Anisol + 67·73% Brombenzol
	I.	II.	
C . . . . .	56·16	—	56·16
H . . . . .	4·69	—	4·53
Br . . . . .	—	34·80	34·52

**II. Einwirkung von Natriummethylat auf Paradibrombenzol.**

Dibrombenzol wurde, wie bei Monobrombenzol angegeben worden ist, mit der zwei Bromatomen äquivalenten in Methylalkohol gelösten Natriummethylatmenge durch fünfmal 24 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Wird eine höhere Temperatur angewandt (der Versuch wurde auch bei 200° angestellt), so tritt so bedeutende Verharzung ein, dass sich kaum ein reiner Körper aus dem Reactionsproduct abscheiden lässt.

Wenn die Einwirkung in analoger Weise erfolgte wie beim Monobrombenzol, so konnten nachstehende Körper gebildet werden: für den Fall, dass sich die Einwirkung des Natriummethylats auf beide Bromatome erstreckte, Hydrochinon sowie der Mono- und der Dimethyläther desselben, für den Fall aber, dass ein Bromatom unangegriffen blieb, Monobromphenol und Monobromanisol.

Die Reactionsmasse war bräunlich gefärbt und enthielt viel Bromnatrium; sie wurde mit Alkohol herausgespült und filtrirt, wobei neben Bromnatrium nur eine sehr geringe Menge einer hellgefärbten Substanz zurückblieb, die nicht näher untersucht

werden konnte und die eine bedeutende Menge Kieselsäure (aus den Glasröhren) enthielt. Der Alkohol riss beim Abdestilliren eine ganz unansehnliche Menge eines farblosen Öls über, das auch in der Kälte nicht erstarrte und in Wasser etwas löslich ist. Dasselbe ist identisch mit dem durch Destillation des alkalischen Rückstands mit Wasserdampf leicht übergehenden, aber leider nur in geringer Menge erhaltenen Öle.

Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren desselben blieben etwa  $1\frac{1}{2}$  Grm. einer noch etwas Wasser enthaltenden Flüssigkeit zurück, die in einem weiten Intervalle ( $200\text{--}240^\circ$ ) sich verflüchtigte. Nach dem Trocknen mit Pottasche und zweimaligem Destilliren aus einem Retörtchen ging fast alles von  $205\text{--}220^\circ$  über; da das Quecksilber des Thermometers am längsten bei etwa  $210^\circ$  verweilte, fing ich den bei  $210\text{--}212^\circ$  übergehenden Theil getrennt auf.

Obwohl angenommen werden musste, dass auch diese Partie keinen reinen Körper, sondern ein Gemenge von mehreren und zwar wahrscheinlich Monobromanisol und Hydrochinondimethyläther enthalte, entschloss ich mich, nachdem durch eine qualitative Reaction der Bromgehalt festgestellt war, das Öl zu analysiren, um womöglich einen Anhaltspunkt über die Natur desselben zu gewinnen.

#### Analyse.

0·2327 Grm. Substanz gaben 0·3978 Grm. Kohlensäure und 0·0856 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ein Gemisch von 93% Monobromanisol und 7% Hydrochinondimethyläther
C . . . . .	= 46·63	46·64
H . . . . .	= 4·09	3·99

Da auch der Siedepunkt zwischen dem des Monobromanisol und dem des Hydrochinondimethyläthers liegt (ersteres siedet bei  $223$ , letzterer bei  $205$ ), so dürfte in der That ein Gemisch beider Körper vorliegen.

Der Retortenrückstand wurde jetzt schwach angesäuert und das Destilliren mit Wasserdampf fortgesetzt. Die Ausbeute an

dem aus saurer Lösung übergehenden farblosen in Wasser etwas löslichen Öle war weitaus besser. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen und der möglichst getrocknete Verdunstungsrückstand in einem Retörtchen der Destillation unterworfen.

Dabei spaltete die Substanz Bromwasserstoff ab, und ein dunkler, allerdings nicht sehr bedeutender Rückstand hinterblieb. Nach zweimaligem Destilliren zeigte sich, dass die Hauptmenge von 230 — 240° und davon wieder wohl drei Viertel zwischen 235 und 236° überging. Dieser Antheil wurde für sich nochmals destillirt und in das fast ohne Rückstand bei 236° übergegangene Destillat ein Stückchen Pottasche geworfen, worauf es rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung erstarrte. Die Masse, die noch Bromwasserstoff enthielt, wurde dadurch von demselben befreit, dass sie erst einige Zeit im geschmolzenen Zustande mit dem kohlen-sauren Kali in Berührung blieb und schliesslich einige Tage über Kalk stehen gelassen wurde. Der Schmelzpunkt war 63° und änderte sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Chloroform nicht. Siedepunkt, sowie Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften sind mit jenen des Parabromphenols übereinstimmend.

Analysen.

- I. 0.2060 Grm. Substanz gaben 0.3154 Grm Kohlensäure und 0.0555 Grm. Wasser.
- II. 0.1811 Grm. Substanz lieferten 0.1933 Grm. Bromsilber und 0.0018 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5BrO$
	I.	II.	
C . . . . .	41.75	—	41.62
H . . . . .	2.99	—	2.89
Br . . . . .	—	46.12	46.24

Der Körper ist demnach Parabromphenol und musste entsprechend den Angaben Fittigs beim Verschmelzen mit Kali nicht Hydrochinon, sondern unter Umlagerung der Seitenketten Resorcin liefern. Der Versuch bestätigte dies. Nachdem die Kalischmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und filtrirt worden war, wurde mit Äther aufgenommen, und der Verdunstungsrückstand, der über Schwefelsäure allmählig zu erstarren begann, destillirt.

Das Destillat erstarrte fast völlig und wurde nach dem Absaugen auf einer Thonplatte aus Benzol zweimal umkrystallisirt, wodurch sich der Schmelzpunkt von  $95^{\circ}$  auf  $108^{\circ}$  erhöhte. Fittig gibt für aus Benzol umkrystallisirtes Resorcin  $110^{\circ}$  an. Durch die Eisenreaction, sowie durch die Reaction von Barth und Weidel wurde der weitere Beweis geliefert.

Nachdem alles aus alkalischer sowohl, als auch aus saurer Lösung flüchtige, mit Wasserdampf abgetrieben worden war, blieb in der Retorte ein zäher, bei etwas höherer Temperatur dickflüssiger, schwarzbrauner Körper zurück. Versuche aus demselben Hydrochinon oder den Monomethyläther desselben abzuscheiden, misslangen. Beim Destilliren zersetzt sich die Substanz sehr stark, und das Destillat, das übrigens nur einen geringen Theil der destillirten Masse ausmacht, während in der Retorte eine kohlige Masse zurückbleibt, wird an der Luft bald wieder harzartig.

Vielleicht liesse sich durch Einhaltung einer niederen Temperatur die Harzbildung vermeiden oder einschränken, geht ja doch bei  $150^{\circ}$  die Reaction ausserordentlich schöner von statten als bei  $200^{\circ}$ .

### III. Einwirkung von Natriummethylat auf symmetrisches Tribrombenzol.

Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, wie schon beim Monobrombenzol beschrieben worden ist, und über die drei Bromatome äquivalente Natriummenge wurde noch ein 10procentiger Überschuss genommen.

Um Harzbildung zu vermeiden, hielt ich es für vortheilhafter die Röhren längere Zeit nicht allzustark zu erhitzen, als sie kürzere Zeit einer höheren Temperatur auszusetzen. In dem einen, wie in dem anderen Falle ist die Reaction insofern vollständig, als keine nachweisbare Menge von Tribrombenzol unangegriffen bleibt.

Wurde 2—3 Tage lang auf  $120$ — $130^{\circ}$  erwärmt, so war der Röhreninhalt bräunlichgelb gefärbt und enthielt die charakteristischen Bromnatriumkrystalle, daneben aber auch nadelförmige Krystalle in geringerer Menge.

Das mit Alkohol in einen Kolben gespülte Reactionsproduct wurde hierauf vom Alkohol und Methylalkohol befreit, wobei mit

den Alkoholdämpfen eine geringe Menge eines durch Wasser abscheidbaren Öls sich verflüchtigte. Der stark alkalisch reagirende Rückstand wurde hierauf mit wenig Wasser versetzt und mit Äther extrahirt. Dieser nahm eine bedeutende Menge eines Öls auf, das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit brauner Farbe zurückblieb und nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Kälte, zu einem mit Öl durchtränkten Krystallkuchen erstarrte.

Derselbe wurde mit mässig starker, kalter Kalilauge übergossen, der Brei einige Zeit umgerührt, filtrirt und mit immer verdünnter Lauge, zum Schluss mit Wasser nachgewaschen. Auf diese Weise wurde ein in Kali unlöslicher, von einem darin löslichen Körper getrennt. Ich will diesen mit *A*, jenen mit *B* bezeichnen.

Dies erscheint darum merkwürdig, weil ursprünglich *A* mit *B* zugleich der stark alkalischen Lösung durch Äther entzogen worden war; nichtsdestoweniger ist die Trennung eine ziemlich vollständige.

Bequemer aber und für die Gewinnung von *B* besonders geeignet ist folgendes Vorgehen. Das vom Alkohol befreite Rohproduct, das *A* und *B* enthält, wird, alkalisch wie es ist, aus einer Retorte mit gespanntem Wasserdampf destillirt. *B* geht verhältnissmässig sehr leicht über und setzt sich im Destillat als bald erstarrendes Öl zu Boden. (Das schon früher beim Abdestilliren des Alkohols in geringer Menge mitgerissene Öl ist damit identisch.)

Man kann nun den Retortenrückstand ansäuern und weiter destilliren, wobei *A* übergeht. Doch habe ich den grössten Theil dieses Körpers nach seiner auf die eine oder die andere Weise erfolgten Trennung von *B* auf folgende Weise gereinigt. Die alkalische Lösung von *A* wird angesäuert und mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein braunes Öl, das schon beim Abkühlen durch kaltes Wasser zum Theil erstarrt. Dasselbe wurde durch Destillation aus einem kleinen Retörtchen im Wasserstoffstrome als ein kaum merklich gelb gefärbter, etwas von Öl durchzogener Krystallkuchen erhalten, während im Retörtchen eine nicht allzu bedeutende harzige Masse zurückblieb. Wird das Destillat nochmals übergetrieben, so bleibt fast kein

Rückstand, und das Übergegangene ist nunmehr schneeweiss; es wird von den geringen noch vorhandenen Spuren eines Öls durch Pressen gereinigt.

Das so gewonnene Product gibt zwar bei der Analyse schon dieselben Resultate wie durch Umkrystallisiren gereinigtes, scheint aber doch eine Beimischung zu enthalten, die den Schmelzpunkt alterirt und auch bewirkt, dass es sich an der Luft und am Lichte langsam gelblichgrau färbt. Zum Umkrystallisiren kann warmes Wasser verwendet werden, in dem es schwer löslich ist, besser jedoch ist zu diesem Zwecke Petroleumäther zu benützen. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt bleibt es an der Luft schneeweiss; es wird bei 75° weich und ist bei 76·5° völlig geschmolzen. In Äther, Alkohol und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in Wasser und Petroleumäther. Mit Eisenchlorid gibt es eine stark violette, nicht wieder verblassende Färbung. Von diesem Körper erhält man über 40 Procent des angewandten Tribrombenzols.

#### Analysen.

I. 0·3550 Grm. Substanz gaben 0·3690 Grm. Kohlensäure und 0·0534 Grm. Wasser.

II. 0·1964 Grm. Substanz gaben 0·2920 Grm. Bromsilber und 0·0015 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4Br_2O$
	I.	II.	
C . . . . .	28·34	—	28·57
H . . . . .	1·67	—	1·59
Br . . . . .	—	63·83	63·49

Die Substanz ist demnach ein bisher unbekanntes Dibromphenol, und da ich vom symmetrischen Tribrombenzol ausgegangen war, ist auch anzunehmen, dass das Product symmetrische Stellung besitze; dies wurde bestätigt durch die

#### Verschmelzung mit Kali.

Dibromphenol wurde mit der 8—10fachen Menge Kali sehr vorsichtig verschmolzen, da die Reaction auch bei gelinder Temperatur sehr heftig ist.

Die erkaltete Schmelze, wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, vom Harz filtrirt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei zu bemerken ist, dass die durch den Äther entfärbte Flüssigkeit bald wieder nachdunkelte. Der Verdunstungsrückstand bestand aus einer braunen Masse, die nur partiell krystallinisch erstarrte, und sich in Wasser leicht löste. Die verdünnte wässrige Lösung wurde mit Bleizucker versetzt, von dem dabei Ausgeschiedenen filtrirt, worauf aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde. Das nunmehr schwach essigsäure Filtrat wurde mit gefällttem kohlen-saurem Kalk neutralisirt, und nachdem vom Überschuss des letzteren getrennt worden war, mit Äther abermals aufgenommen. Der Verdunstungsrückstand bestand aus hellgelben, noch etwas klebrigen Krystallen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhöhte sich ihr Schmelzpunkt von  $195^{\circ}$  auf  $202^{\circ}$  (Phloroglucin  $209^{\circ}$ ). Einen mit Salzsäure befeuchteten Holzspahn färbten sie intensiv rothviolett, mit Vanillin und concentrirter Salzsäure gaben sie eine intensiv rothe Fällung. Auch mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit entstand ein dunkelzinnrother Niederschlag. Der Geschmack endlich war ausgesprochen süß.

Damit ist das Product der Kalischmelze als Phloroglucin identificirt. Da das Dibromphenol vom Schmelzpunkt  $76.5^{\circ}$  aus symmetrischem Tribrombenzol entsteht, und symmetrisches Phloroglucin aus ihm erhalten wird, so ist damit die relative Stellung seiner Seitenketten bewiesen.

Wie schon erwähnt, ist die Ausbeute an Dibromphenol eine sehr befriedigende; leider ist dies nicht der Fall bei dem, sei es durch Destillation mit Wasserdampf, sei es durch Behandeln mit Kali von demselben getrennten Körper.

## B.

*B* wurde in einer Menge erhalten, die  $10\%$  des angewandten Tribrombenzols nie erreichte. Es wurde durch Pressen von einer öligen Substanz befreit. Der Presskuchen war gelblich, wenn *B* von *A* durch Natronlauge, schneeweiss, wenn es durch Wasserdampf davon getrennt worden war. Die Substanz wurde aus Äther, Alkohol, Ätheralkohol und Methylalkohol umkrystallisirt, von welchen Lösungsmitteln sie in bedeutender Menge auf-

genommen wird. Die so gewonnenen Krystalle sind vollkommen gleichartig aussehende, allseitig prächtig ausgebildete, scheinbar rhombische Tafeln. Verschiedene Krystallisationen aber zeigten bei gleichem Habitus sehr differirende Schmelzpunkte. (32—35°, 34—37°, 38—42°.) Analysen dieses schönen vollkommen unzersetzt destillirbaren Körpers gaben wechselnde Resultate.

Die Dampfdichte wurde als um 240 liegend bestimmt ( $H=1$ ). Ich vermuthete daher, dass ich es mit einem Gemenge zu thun haben müsste, und zwar von Dibromanisol und Monobromresorcin-dimethyläther. Ersterem entspricht das Moleculargewicht von 266, letzterem von 217.

Endlich gelang es mir nach sehr häufigem erfolglosem Umkrystallisiren eine geringe Menge von anders aussehenden schönen nadelförmigen Prismen zu erhalten, und zog mit ihrer Hilfe aus der Lösung der plattenförmigen Krystalle in Methylalkohol eine genügende Menge homogener Prismen, um dieselben für sich umkrystallisiren zu können. Die so gewonnenen, prächtigen Krystalle wurden verwendet, um durch Analyse und Dampfdichte über die Natur derselben ins Klare zu kommen.

#### Analysen.

I. 0·2248 Grm. Substanz gaben 0·2647 Grm. Kohlensäure und 0·0490 Grm. Wasser.

II. 0·2209 Grm. Substanz gaben 0·3028 Grm. Bromsilber und 0·0031 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Dibromanisol.
	I.	II.	
C . . . . .	32·11	—	31·58
H . . . . .	2·42	—	2·26
Br . . . . .	—	59·37	60·15

Dass die Analysen der Substanz nicht vollkommen auf Dibromanisol stimmten, ist durch die Schwierigkeit ihrer Trennung von dem zweiten Körper leicht zu erklären.

Letzterer zeigte nämlich einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoff-, dagegen einen kleineren Bromgehalt. Die Dampfdichtebestimmung beseitigt jedoch jeden Zweifel an der oben aufgestellten Formel.

Dampfdichtenbestimmung nach V. Mayer.

Substanz = 0.0849 Grm.  $t = 14^\circ$  B = 751.5 Mm. V = 7.85 Ccm.

	Gefunden	Berechnet	
Dampfdichte . . . . .	261.	266.	(H = 1.)

Der Schmelzpunkt des Dibromanisol liegt bei  $37-38^\circ$ , bei dem Umstande aber, dass dasselbe jedenfalls eine geringe Menge des mit ihm zusammen krystallisirenden Körpers noch enthielt, dürfte die Annahme, dass das vollkommen reine Dibromanisol etwas höher schmelze, gerechtfertigt sein.

Ich konnte von diesem Körper nur eine sehr geringe, nur für die nothwendigsten Bestimmungen genügende Menge isoliren; nachdem im Ganzen bloss 0.6 Grm. erhalten worden waren, gelang es mir nicht, aus den Mutterlaugen auch nur einen einzigen nadelförmigen Krystall zu bekommen. Trotzdem aber änderten die prachtvollen Rhomben von ausgezeichneter Spaltbarkeit, die ich nun ausschliesslich erhielt, noch immer ihre Zusammensetzung, und zwar in der Weise, dass der Bromgehalt langsam fiel, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hingegen allmählig stieg.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Br . . . . .	58.5	54.8	51.6
C . . . . .	—	34.7	35.7
H . . . . .	—	2.9	3.3

Alles deutete auf ein Gemisch von Dibromanisol mit einem zweiten bromfreien Körper, oder einem von geringerem Bromgehalt; über diesen zweiten Körper, der ja keine Hydroxylgruppe enthalten kann, bleibt kaum eine andere Annahme, als dass er Monobromresorcinäther oder Phloroglucintrimethyläther sei, es ist mir jedoch nicht gelungen, daraus eine reine analysirbare Substanz zu isoliren.

Ich muss nun noch eines Versuchs erwähnen, durch den ich über das in den rhombisch geformten Krystallen vorliegende Gemisch ins Klare zu kommen hoffte. Die Reaction von Natriummethylat auf Tribrombenzol wurde nämlich in etwas veränderter

Weise durchgeführt. Den zur Darstellung von Natriummethylat nöthigen Methylalkohol entwässerte ich völlig dadurch, dass ich ihn vorher mehrfach über Natrium destillirte, in der Meinung, dadurch die Bildung des Dibromphenols einzuschränken, dagegen aber mehr an methoxyirten Producten zu gewinnen.

Ausserdem erhitzte ich auf höhere Temperatur ( $150^{\circ}$ ), weil ich hoffte, dadurch den Austausch eines zweiten Bromatoms zu befördern. Allerdings konnte ich, um Harzbildung zu vermeiden, diese Temperatur nur kürzere Zeit (14 St. lang) einhalten.

Die Trennung der Producte wurde in der schon erwähnten Weise mittelst Wasserdampfes bewirkt; leider aber war auch diesmal das Dibromphenol Hauptproduct.

Der Körper der aus alkalischer Lösung durch Wasserdampf übergerissen wurde, krystallisirte nunmehr aus Methylalkohol in prächtigen, sechsseitigen, dem Ansehen nach von den früher beschriebenen völlig verschiedenen Platten von ausgezeichneter Spaltbarkeit. Dieselben zeigten einen höheren Schmelzpunkt (von  $55-59^{\circ}$ ). Leider aber erhielt ich zu wenig, um sie für die Analyse reinigen zu können, und da mein Vorrath an Tribrombenzol zu Ende war, musste ich die Versuche abbrechen.

Späterhin werde ich über diese Körper weitere Versuche anstellen, und ebenso hoffe ich in nicht allzu ferner Zeit über das Verhalten anderer Brombenzole beim Erhitzen mit Natriummethylat berichten zu können.

---