

Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatische Bromderivate

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1898.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt,¹ dass das Tetrabrommorin, mit Jodwasserstoff vom Siedepunkte 127° am Rückflusskühler gekocht, innerhalb drei Stunden das ganze Brom verliert und Morin liefert.

Ebenso liess sich das Brom im Dibromäthylquercetin durch Wasserstoff rücksostituieren.

Ich konnte nun aber darauf hinweisen, dass eine ähnliche Beobachtung bezüglich des Tribromphloroglucins bereits von Benedikt² vorliegt, und habe meinerseits das Studium der Rücksstitution des Broms bei aromatischen Verbindungen mittelst Jodwasserstoff vom specifischen Gewicht 1·7 in Aussicht gestellt.

Vom Phloroglucin ausgehend habe ich mir die Frage gestellt, ob es für den Verlauf dieser Reaction gleichgiltig ist, wenn an Stelle der Hydroxylgruppe ein anderes Radical tritt. Zu diesem Behufe habe ich die Derivate des Metaorcins und der symmetrischen Dioxybenzoësäure studirt.

Beim Metaorcin stand mir das von Herzig und Zeisel³ dargestellte Dibromdiäthylorcine vom Schmelzpunkt 142—144° zur Verfügung. Dasselbe wurde mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (1·70) zwei Stunden am Rückflusskühler

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 708.

² Benedikt und Schmidt, Monatshefte für Chemie, IV, 604.

³ Monatshefte für Chemie, XI, 316.

gekocht. Nach dem Erkalten und Verdünnen war Alles in Wasser löslich, und aus dieser Lösung liess sich ein Körper mit Äther extrahiren, der, aus Wasser umkrystallisirt und gereinigt, den constanten Schmelzpunkt $54-57^{\circ}$ besass. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen *m*-Orcins liegt bei 58° .

Die Tribromdioxybenzoësäure habe ich selbst aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure dargestellt. Entgegen den früheren Angaben von Barth¹ habe ich die Bromirung in Eisessig vorgenommen. Beim Zutropfeln von Brom kommt bei der Menge, welche drei Molekülen entsprechen würde, ein deutlicher Überschuss zum Vorschein. Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Substanz lag bei $187-189^{\circ}$ (Barth und Senhofer 183°).

Auch hier erhielt ich nach dreistündigem Kochen mit Jodwasserstoff eine vollkommene Rücksubstitution, indem die Substanz vollkommen bromfrei war und den Schmelzpunkt $233-234^{\circ}$ der symmetrischen Dioxybenzoësäure besass.

Die Ausbeute war in beiden Fällen nahezu quantitativ, so dass die Rücksubstitution wohl als die einzige vor sich gehende Reaction betrachtet werden kann.

Durch diese beiden Versuche ist erwiesen, dass bei Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in der Metastellung die dritte Gruppe Methyl oder Carboxyl sein kann, ohne dass die Reaction eine Änderung erleidet. Ob diese beiden Hydroxylgruppen für diesen Vorgang nöthig sind oder nicht, müssen weitere Versuche zeigen. In dieser Beziehung wäre der Ersatz durch Methyl insofern interessant, als sich damit der ganze Charakter der Substanz ändern würde. Es ist nicht unmöglich, dass zum Eintritt der Rücksubstitution die saure Natur des Bromderivates unerlässlich ist.

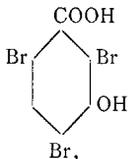
Die bisher untersuchten Stoffe hatten zwei Metastellungen, so dass immer die Configuration $CX-CBr-CY$ möglich war. Es war daher von Interesse, zu beobachten, wie sich die Tribrommetaoxybenzoësäure gegen Jodwasserstoffsäure verhalten würde.

¹ Barth und Senhofer, Ann. Ch. Pharm., CLIX, 225.

Die Tribrommetaoxybenzoësäure ist schon bekannt und wurde von Werner¹ beschrieben. Ich habe dieselbe wieder durch Bromiren in Eisessig erhalten, und zwar in sehr guter quantitativer Ausbeute. Die Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 145—147° (Werner 146 bis 147°).

Die Reaction mit Jodwasserstoffsäure gestaltet sich in dem Falle viel träger und langsamer. Nach dreistündigem Kochen wurde unterbrochen und das Product untersucht. Dasselbe erwies sich als bromhaltig, und der Schmelzpunkt lag bei circa 160°. Nach weiterem Kochen (7 Stunden) erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 180—185°, aber die Substanz erwies sich noch immer nicht als bromfrei. Schliesslich erhielt ich nach weiterem Kochen (8 Stunden) einen bromfreien Körper vom Schmelzpunkt 200—201°, also Metaoxybenzoësäure. Das Ende der Reaction wurde also hier anstatt wie früher mit 2 bis 3 Stunden mit 18 Stunden erreicht.

Die einfachste Erklärung für diese Thatsache ist die an und für sich wahrscheinliche Annahme, dass der Tribrommetaoxybenzoësäure folgende Configuration zukommt



und dass bei Anwesenheit zweier Substituenden in der Meta-stellung beide Orthostellungen leicht rücksubstituierbar sind. Es ist so unmittelbar klar, dass die Stellung zwischen den beiden Substituenden eine bevorzugte ist, da sich in diesem Falle die Wirkung beider Metasubstituenden summiren kann. Mit Rücksicht auf diesen Umstand wäre es sehr interessant, bei der Tribromoxybenzoësäure die Zwischenproducte bei der unvollkommenen Rücksubstitution zu studiren. Dies musste ich leider aus Mangel an Material unterlassen, zumal als die Stellung der dabei eventuell entstehenden Dibrom-, respective Monobromoxybenzoësäuren erst zu ermitteln wäre.

¹ Bl. 46, 276 nach Beilstein citirt.

Man könnte nun aber aus dem bisherigen experimentellen Material den Schluss ziehen, dass es bei dieser Reaction überhaupt nur auf die symmetrische Stellung der Bromatome ankommt und die Anwesenheit zweier oder dreier Substituenten in der Metastellung ganz nebensächlich ist. Dem scheint nun nicht so zu sein, wie ein Versuch mit der symmetrischen Tribrombenzoësäure zur Genüge gezeigt hat. Dieselbe wurde mit Jodwasserstoffsäure 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht, ohne dass eine merkbare Zersetzung stattgefunden hätte. Der Schmelzpunkt lag nach wie vor bei 187—189°.

Von weiteren negativen Versuchen wären noch die mit Orthobromtoluol, Orthobrombenzoësäure und Parabrombenzoësäure zu nennen. Alle diese Körper sind gegen kochende Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 vollkommen resistent.

Aus diesen Thatsachen kann man wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass diese Reaction wesentlich bedingt ist durch mindestens zwei in der Metastellung vorhandene Substituenten, und zwar derart, dass dann alle zu diesen Gruppen in der Orthostellung befindlichen Bromatome sehr leicht rücksubstituiert werden. Dabei darf man aber nicht übersehen, dass die bisher untersuchten Körper wesentlich sauren Charakter besitzen. Ob diese Regel ganz allgemein ohne Ausnahme auch bei den basischen und neutralen Bromderivaten gilt, müssen erst künftige Versuche erweisen. Leider sind die einschlägigen Körper nur schwer zu erhalten, und ich gedenke daher, in Zukunft diese Verhältnisse nur in dem Masse weiter zu verfolgen, als mir die dazu geeigneten Bromderivate zur Verfügung stehen werden.

Ich habe seinerzeit¹ gezeigt, dass Tribromphloroglucin, sowie andere bromirte Phloroglucinderivate sehr leicht mit verdünnten Alkalien quantitativ das Brom abgeben. Man könnte

¹ Monatshefte für Chemie, VI, 887.

nun erwarten, dass die Abspaltbarkeit von Brom mit verdünnten Alkalien und die Rücksubstitution des Broms mittelst Jodwasserstoff correspondirende Reactionen sind, so zwar, dass bei allen Metasubstitutionsderivaten das Brom in der Orthostellung in beiden Fällen eliminirt werden kann.

Zur Klarstellung dieser Relation habe ich Tribromdioxybenzoësäure mit halogenfreiem verdünnten Alkali erwärmt und in der That nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen massigen Niederschlag von Bromsilber erhalten. Es hat sich aber gezeigt, dass der Niederschlag durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure erhalten wird. Lässt man nämlich die alkalische Lösung erkalten, säuert kalt mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht kein Niederschlag. Erwärmt man die Lösung, so kommt derselbe sofort zum Vorschein. Bromsilber entsteht übrigens in der Wärme auch mit Silbernitrat und Salpetersäure allein und ebenso mit Silbernitrat und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Der Niederschlag bleibt aber selbst beim Erwärmen aus bei der Behandlung mit Silbersulfat und verdünnter Schwefelsäure.

Es ist wohl selbstverständlich, dass ich nun den Versuch mit Tribromphloroglucin und verdünntem Alkali wiederholt habe. Ich konnte mich überzeugen, dass beim Tribromphloroglucin der Niederschlag von Bromsilber schon beim Ansäuern der erkalteten Lösung quantitativ ausfällt.

Die beiden Reactionen stehen also nicht in der vermutheten Relation zu einander. Diese Thatsache stimmt übrigens mit früheren Beobachtungen ganz gut überein. Durch Versuche mit den bromirten echten Äthern des Phloroglucins haben Herzig und Pollak es wahrscheinlich gemacht, dass die Reaction mit verdünntem Alkali nur dem Phloroglucin als Triketohexamethylen zukommt. Da es nun anderseits bekannt ist, dass die Dioxybenzoësäure nur sehr schwer in der tautomeren Form reagirt, so ist eigentlich das Ausbleiben dieser Reaction bei ihr sehr begreiflich.
