

# Über einige Bromderivate des *o*-Kresols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben

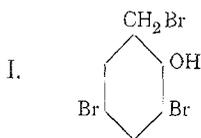
Von  
Moritz Kohn und Marzell Jawetz

(Mit 2 Textfiguren)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

Durch M. Kohn und F. Wilhelm<sup>1</sup> sowie durch M. Kohn und L. Safrin<sup>1</sup> sind die Einwirkungen des Äthylenbromids, des Trimethylenbromids, des  $\beta$ -Bromäthylphenyläthers und des  $\gamma$ -Brompropylphenyläthers auf die Dioxybenzole untersucht und die hierbei entstehenden Äthylen- und Trimethylenäther beschrieben werden. Im Folgenden berichten wir über die Umsetzungen eines Derivates



des Benzylbromids, des 3,5-Dibrom-2-Oxy-1-Brommethylbenzols (I) mit den Dioxybenzolen.

Dieses Dibrom-*o*-oxybenzylbromid ist zuerst von Auwers und Büttner<sup>2</sup> durch Bromierung des Saligenins erhalten worden. Später konnten Auwers und Schröter<sup>3</sup> zeigen, daß der genannte Körper auch auf einem einfacheren Wege, durch direkte Einwirkung von Brom auf *o*-Kresol, entsteht. Zu dem gleichen Ergebnis sind auch Zincke und Hedenström<sup>4</sup> gelangt. Die außerordentlich

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1922, 550 u. f.

<sup>2</sup> Ann. 302, 136, 146.

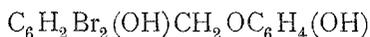
<sup>3</sup> Ann. 344, 142.

<sup>4</sup> Ann. 350, 279.

große Reaktionsfähigkeit des aliphatisch gebundenen Bromatoms in verschiedenen bromierten Oxybenzylbromiden ist in den umfangreichen und gründlichen Untersuchungen von Auwers<sup>1</sup> und von Zincke<sup>2</sup> festgestellt worden. Auwers<sup>3</sup> hat für die gebromten Oxybenzylbromide wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalien die Bezeichnung »Pseudophenole« vorgeschlagen. Schon bei seinen ersten Versuchen über die Kondensation von Pseudophenolen mit Phenolen ist es dem genannten Autor klar geworden, daß diese Reaktion, bei der Diphenylmethanderivate entstehen, nur wenig glatt verläuft.<sup>4</sup> Eine spätere eingehendere von Auwers in Gemeinschaft mit Rietz<sup>5</sup> ausgeführte Arbeit hat dieses Urteil im wesentlichen bestätigt. Bei diesen Versuchen war stets das Gemisch des Pseudophenols mit dem Phenol (z. B. Kresol, Naphtol) ohne Anwendung eines Kondensationsmittels auf höhere Temperatur bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung erhitzt werden.

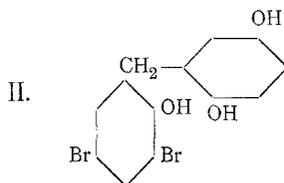
Fußend auf den im hiesigen Laboratorium ausgeführten, bereits erwähnten Arbeiten von Kohn und Wilhelm<sup>6</sup> sowie von Kohn und Safrin,<sup>6</sup> haben wir in gleicher Weise das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid mit den Dioxybenzolen in Gegenwart von Kali zur Umsetzung gebracht.

Unter diesen Bedingungen hofften wir zu den gebromten Oxybenzyläthern



zu gelangen.

Die Reaktion verläuft hier recht gut. Man erhält in allen drei Fällen krystallisierte Produkte, die nach den Ergebnissen der Elementaranalysen die erwarteten Benzyläther sind. Indessen hat die Benzoylierung dieser Körper gelehrt, daß diese Auffassung sich



nicht vertreten läßt. Man gelangt wohl in allen drei Fällen zu festen Benzoylderivaten, die aber keine Dibenzoylkörper, sondern, wie die Analysen außer Zweifel stellen, Tribenzoylderivate sind. Die Entstehung solcher Tribenzoylderivate ist aber nur dann er-

<sup>1</sup> Namentlich von Bd. 301 der Annalen an.

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie, 56, 157; 58, 441; 59, 239.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 34, 4256 (1901); Annalen, 344, 93.

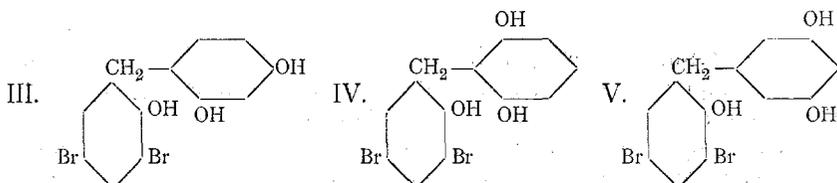
<sup>4</sup> Auwers, Berl. Ber., 37, 1478 (1904).

<sup>5</sup> Berl. Ber., 38, 3302 (1905).

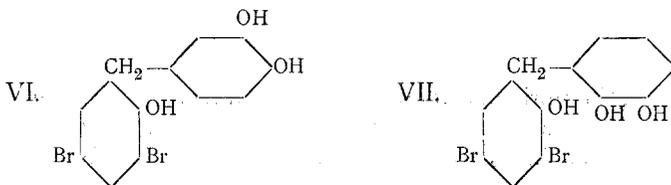
<sup>6</sup> A. a. O.

klärlich, wenn die Kondensationsprodukte des Dibrom-*o*-oxybenzylbromids mit den Phenolen keine Benzyläther, sondern Dibromtrioxydiphenylmethane darstellen.

Die Struktur des aus Hydrochinon und Dibrom-*o*-oxybenzylbromid hervorgehenden Körpers (II.) kann nicht fraglich erscheinen, weil das Bromatom hier nur mit einem zur Hydroxylgruppe *o*-ständigen Wasserstoffatom austreten kann.



Beim Resorzin sind drei Möglichkeiten (III., IV. und V.) vorhanden, von denen allerdings die erste (III.) die wahrscheinlichste ist, da bei ähnlichen Kondensationen, z. B. bei der Bildung des Resazetophenons, die Reaktion im gleichen Sinne verläuft.

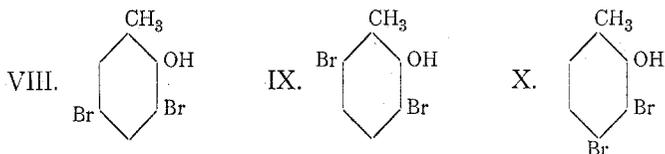


Beim Brenzkatechin ist von den beiden Eventualitäten (VI. und VII.) die zweite ebenfalls nicht durch Analogiefälle zu stützen.

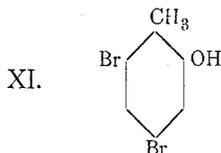
Nach den von M. Kohn und A. Fink<sup>1</sup> im niedrigen Laboratorium gemachten Beobachtungen reagiert das 2,3,4,6-Tetrabromphenol mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, indem *m*-Bromphenol, das Pentabromphenol mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, indem in vorzüglicher Ausbeute 3,5-Dibromphenol neben Brombenzol entsteht. Es erweisen sich also bei der Friedel-Craft'schen Reaktion die zur Hydroxylgruppe *o*-ständigen Bromatome sowie das *p*-ständige, im Gegensatz zu den *m*-ständigen Bromatomen als gegen Wasserstoff austauschbar. Wir haben die gleiche Reaktion mit dem Tetrabrom-*o* Kresol ausgeführt. Man erhält hierbei neben flüchtigen Fraktionen, die vermutlich ein Gemisch verschiedener, niedriger gebromter Kresole darstellen, ein bei 282 bis 286° unter Atmosphärendruck unzerstört übergehendes Destillat, welches sofort krystallinisch erstarrt. Dieser Körper, der auch durch die Darstellung seines Benzoylderivates charakterisiert

<sup>1</sup> Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 22. Februar 1923.

wurde, ist ein neues Dibrom-*o*-Kresol. Unsere Substanz unterscheidet sich von den bisher bekannten drei Dibrom-*o*-Kresolen<sup>1</sup> (VIII., IX., X.) deutlich.

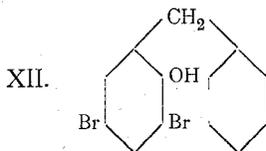


Sie erinnert hingegen in allen ihren Eigenschaften an das 3,5-Dibromphenol und wir müssen uns ihre Entstehung aus dem Tetrabrom-*o*-Kresol so vorstellen, daß hier ebenfalls das zur Hydroxylgruppe *o*-ständige sowie das *p*-ständige Bromatom einen Austausch gegen Wasserstoff erfahren haben. Das neue Dibrom-*o*-Kresol ist demnach als das 1-Methyl-2-oxy-4,6-Dibrombenzol (XI.) (4,6-Dibrom-*o*-Kresol) zu betrachten.



Es geht übrigens auch aus bisher unveröffentlichten, an verschiedenen anderen Bromphenolen im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen hervor, daß nur die zur Hydroxylgruppe *o*- und *p*-ständigen Bromatome bei Gegenwart von Benzol und Aluminiumchlorid leicht gegen Wasserstoff ersetzt werden. Überdies sind hier bereits Versuche in Angriff genommen worden, um weitere Argumente für die Richtigkeit der Auffassung unseres Dibrom-*o*-Kresols als 1-Methyl, 2-oxy-4,6-Dibrombenzol beizubringen.

Läßt man auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wirken, so erhält man bei genügend langer Erhitzungsdauer und bei Anwendung eines wirksamen Alumi-



numchlorids statt des erwarteten Dibromoxydiphenylmethans (XII.) merkwürdigerweise gewöhnliches Phenol.

Dasselbe zeigt den richtigen Siedepunkt, das Benzoylderivat den richtigen Schmelzpunkt und nach Messungen von K. Hlawatsch die in der Literatur angegebene Krystallform des Phenylbenzoats.

<sup>1</sup> Zincke und Nelson Janney, Ann., 398, 354 (1913).

Man muß wohl annehmen, daß das erwartete Diphenylmethanderivat sich primär gebildet hat, später jedoch bei der Friedel-Craft's-Reaktion eine Aufspaltung unter Bildung von 2, 4-Dibromphenol erfahren hat, aus welchem letzterem durch weitere Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid schließlich Phenol neben Brombenzol hervorgehen.

Das für die im folgenden beschriebenen Versuch erforderliche 2-Oxy-3, 5-Dibrombenzylbromid wurde nach der trefflichen Vorschrift von Aüwers und Schröter<sup>1</sup> dargestellt.

### Diphenylmethanderivat aus Dibrom-*o*-oxybenzylbromid und Brenzkatechin (VI).

Für die Umsetzung des Dibromoxybenzylbromids mit den Dioxybenzolen wurden, wie in der Einleitung bereits erwähnt, die Bedingungen eingehalten, die in den Arbeiten von Kohn und Wilhelm<sup>2</sup> wie von Kohn und Safrin<sup>2</sup> sich bewährt haben.

Es kamen auf 1 Mol des Benzylbromids 1 Mol Ätzkali und etwa 4 Mole des betreffenden Dioxybenzols in Gegenwart von wenig Wasser. 17 g durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigtes und nachher getrocknetes Dibrom-*o*-oxybenzylbromid werden mit 30 g Brenzkatechin und 15 *cm*<sup>3</sup> Wasser in einem Kolben auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler erwärmt, indem gleichzeitig eine Lösung von 3·5 g Ätzkali und 3·5 g Wasser von oben in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln zugefügt wird.

Man erhält 1 Stunde im lebhaften Sieden, kühlt sodann ab, gießt den Kolbeninhalt in etwa 1 l kaltes Wasser ein und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Man läßt mehrere Stunden stehen, zerkleinert durch Verreiben die großen Klumpen des krystallinisch erstarrten Rohproduktes, saugt ab und wäscht mit Wasser nach.

Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Sie schießt beim Erkalten in Nadeln an, die vakuumtrocken bei 157 bis 159° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Die Analysen ergaben:

I.	0·2488 g	Substanz	lieferten	0·3772 g	CO <sub>2</sub>	und	0·0679 g	H <sub>2</sub> O.
II.	3·678 mg	>	>	5·620 mg	CO <sub>2</sub>	und	0·95 mg	H <sub>2</sub> O. <sup>3</sup>
III.	3·856 mg	>	>	5·87 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·02 mg	H <sub>2</sub> O.
IV.	4·436 mg	>	>	1·875 mg	Br.			

Gef.: I. C = 41·35, H = 3·05; II. C = 41·67, H = 2·89; III. C = 41·52, H = 2·96; IV. Br = 42·26%;

ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: C = 41·71%, H = 2·67%, Br = 42·74%.

<sup>1</sup> Annalen, 344, 142.

<sup>2</sup> A. a. O.

<sup>3</sup> Die Mikroelementaranalysen danken wir Herrn Dr. A. Schoeller.

Das Benzoylderivat des Brenzkatechinkörpers erhält man, wenn man das Diphenylmethanderivat mit überschüssigem Benzoylchlorid übergießt und unter Zusatz von Kalilauge kräftig schüttelt.

Das als zähe Masse ausgeschiedene rohe Benzoylderivat erstarrt beim Stehen mit der alkalischen Flüssigkeit im Laufe mehrerer Stunden zu einem kompakten Kuchen. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz läßt sich nur sehr schwer umkrystallisieren. Sie ist in kochendem Alkohol wohl schwer löslich, scheidet sich aber beim Erkalten und Abdunsten des Lösungsmittels zuerst ölig aus und wird erst nach längerer Zeit fest.

Für die Analysen wurde sie bei 60° im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Analysen ergaben:

- I 4·018 *mg* Substanz lieferten 8·72 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·24 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·867 *mg* » » 8·410 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·20 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 III. 3·402 *mg* » » 0·804 *mg* Br.  
 IV. 3·114 *mg* » » 0·738 *mg* Br.

Gef.: I. C = 59·590/0, H = 3·450/0; II. C = 59·310/0, H = 3·470/0; III. Br = 23·630/0; IV. Br = 23·730/0;

ber. für C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>: C = 59·480/0, H = 3·20, Br = 23·320/0.

Die Substanz war bei 75° geschmolzen, doch ist es möglich, daß, wenn ein geeigneterer Weg zum Umkrystallisieren sich finden würde, der Schmelzpunkt noch höher wäre.

### Diphenylmethanderivat aus Dibrom-*o*-oxybenzylbromid und Resorzin (III).

Die Darstellung erfolgt in völlig analoger Weise und mit den gleichen Gewichtsmengen wie des Brenzkatechinkörpers, nur genügt es hier, zu der Mischung des Dibromoxybenzylbromids und Resorzins 5 *cm*<sup>3</sup> Wasser hinzuzufügen.

Der Körper wird ebenfalls durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·2314 *g* Substanz lieferten 0·3501 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0585 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2070 *g* » » 0·3140 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0532 *g* H<sub>2</sub>O.  
 III. 3·744 *mg* » » 5·715 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·98 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 IV. 3·478 *mg* » » 5·29 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·90 *mg* H<sub>2</sub>O.  
 V. 4·284 *mg* » » 1·82 *mg* Br.  
 VI. 3·145 *mg* » » 1·335 *mg* Br.

Gef.: I. C = 41·260/0, H = 2·820/0; II. C = 41·370/0, H = 2·870/0; III. C = 41·630/0, H = 2·92; IV. C = 41·480/0, H = 2·890/0; V. Br = 42·490/0; VI. Br = 42·450/0;

ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: C = 41·710/0, H = 2·670/0, Br = 42·770/0.

Die Substanz färbt sich von 190° an gelb, später lichtbraun und hat sich bei 202° zu einer braunen Schmelze vollständig verflüssigt.

Das Benzoylderivat wird in der üblichen Weise wie das des Brenzkatechinkörpers dargestellt. Sein Krystallisationsvermögen ist ebenfalls ein sehr träges. Die benzolische Lösung scheidet nach dem Versetzen mit Petroläther allerdings bisweilen erst im Laufe mehrerer Tage das Benzoylderivat krystallinisch aus. Die vollständigen Analysen lassen auch hier keinen Zweifel, daß ein Tribenzoylderivat vorliegt.

Die Analysen ergaben:

I. 0·3139 g	Substanz	lieferten	0·6851 g	CO <sub>2</sub>	und	0·0955 g	H <sub>2</sub> O.
II. 0·2859 g	»	»	0·6238 g	CO <sub>2</sub>	und	0·0869 g	H <sub>2</sub> O.
III. 3·400 mg	»	»	7·45 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·04 mg	H <sub>2</sub> O.
IV. 3·450 mg	»	»	7·525 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·06 mg	H <sub>2</sub> O.
V. 3·404 mg	»	»	0·796 mg	Br.			

Gef.: I. C = 59·52, H = 3·41<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; II. C = 59·51<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 3·34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; III. C = 59·76<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 3·42<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; IV. C = 59·49<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 3·43<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; V. Br = 23·38<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;

ber. für C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>: C = 59·48<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 3·20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Br = 23·32<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Der Schmelzpunkt ist kein scharfer. Die Substanz ist, nachdem sie einige Grade früher weich geworden ist, bei 132° geschmolzen.

### Diphenylmethanderivat aus Dibrom-*o*-oxybenzylbromid und Hydrochinon (II).

Die Darstellung erfolgt in der gleichen Weise wie die der im vorangehenden beschriebenen beiden isomeren Diphenylmethanderivate. Wegen der schwereren Löslichkeit des Hydrochinons setzt man am Anfang 20 g Wasser hinzu.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2137 g	Substanz	lieferten	0·3255 g	CO <sub>2</sub>	und	0·0550 g	H <sub>2</sub> O.
II. 4·052 mg	»	»	6·210 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·05 mg	H <sub>2</sub> O.
III. 3·848 mg	»	»	5·885 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·04 mg	H <sub>2</sub> O.
IV. 3·616 mg	»	»	1·531 mg	Br.			
V. 3·540 mg	»	»	1·496 mg	Br.			

Gef.: I. C = 41·54<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 2·87<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; II. C = 41·80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 2·89<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; III. C = 41·71<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 3·02<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; IV. Br = 42·34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; V. Br = 42·25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>: C = 41·71<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 2·67<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Br = 42·77<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die Substanz färbt sich von 160° an dunkel und verkohlt bei höherer Temperatur.

Das Benzoylderivat wird in gleicher Weise dargestellt und umkrystallisiert, wie das bereits beschriebene Benzoylderivat des Resorzinkörpers.

Die Analysen ergaben:

- I. 3·934 mg Substanz lieferten 8·595 mg CO<sub>2</sub> und 1·28 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·492 mg » » 0·796 mg Br.

Gef.: I. C = 59·590/0, H = 3·640/0; II. Br 22·810/0;

ber. für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>: C = 59·480/0, H = 3·200/0, Br = 23·320/0.

Der Schmelzpunkt ist ein unscharfer. Bei 145° ist volle Verflüssigung eingetreten.

### Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Tetrabrom-*o*-Kresol.

40 g Tetrabrom-*o*-Kresol<sup>1</sup> werden mit 112 g Benzol und 50 g feinpulverigem wasserfreiem Aluminiumchlorid 1 Stunde lang unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln des Kolbeninhaltes erhitzt. Das Gemisch reagiert unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, wobei sich manchmal am Hals des Kolbens eine Violettfärbung bemerkbar macht, die scheinbar vom Eisengehalt des angewandten Aluminiumchlorids herrührt, welches mit Phenolen die charakteristische Färbung liefert.

Das Reaktionsgemisch wird, nachdem es erkaltet ist, allmählich in Wasser eingetragen, welches vorher mit roher Salzsäure ansäuert wurde. Die Zersetzung erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung, während sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ansammelt. Hierauf wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die gesammelten ätherischen Auszüge mit Kalilauge versetzt, welche den sauren Anteil aufnimmt, während der neutrale im Äther bleibt. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand destilliert.

Unter einem Druck von 758 mm geht nach einem geringen Verlauf alles von 283 bis 287° über; das Destillat erstarrt sofort zu einem kompakten Krystallkuchen.

Ausbeute 15 g aus 40 g Tetrabrom-*o*-Kresol.

Die Substanz wird für die Analyse durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther gereinigt. Lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 98 bis 101°.

Die Analysen ergaben:

- I. 3·259 mg Substanz lieferten 3·810 mg CO<sub>2</sub> und 0·73 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·544 mg » » 2·148 mg Br.  
 III. 0·1969 g » » beim Glühen mit Kalk 0·2781 g AgBr.

Gef.: I. C = 31·880/0, H = 2·500/0; II. Br = 60·610/0; III. Br = 60·110/0;  
 ber. für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>OBr<sub>2</sub>: C = 31·580/0, H = 2·270/0, Br = 60·15.

<sup>1</sup> Die Darstellung des Tetrabrom-*o*-Kresols aus *o*-Kresol wird in der gleichen Weise vorgenommen, wie dies M. Kohn und A. Fink für die Darstellung des Pentabromphenols aus Phenol in ihrer Arbeit beschrieben haben.

Die alkalische Lösung des Dibrom-*o*-Kresols liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid ein rasch krystallinisch erstarrendes Benzoylderivat. Dasselbe wird nach mehreren Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält Nadeln vom Schmelzpunkt 91 bis 93°.

Die vakuumtrockene Substanz lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. 3·686 mg	Substanz	lieferten	6·115 mg	CO <sub>2</sub>	und	0·97 mg	H <sub>2</sub> O.
II. 4·181 mg	»	»	6·945 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·05 mg	H <sub>2</sub> O.
III. 3·485 mg	»	»	1·517 mg	Br.			
IV. 3·448 mg	»	»	1·505 mg	Br.			

Gef.: I. C = 45·24<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 2·94<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; II. C = 45·30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 2·80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; III. Br = 43·53<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; IV. Br = 43·65<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;

ber. für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: C = 45·41<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 2·70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Br = 43·24<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Herr Dr. K. Hlawatsch teilt über die Krystallform des neuen Dibrom-*o*-Kresols mit:

Aus warmem Petroläther auskrystallisiert, erhält man sehr lange, dünne Nadeln, welche gewöhnlich spießig, ohne erkennbare Endflächen, ausgehen. Sie zeigen gerade Auslöschung, in der Längsrichtung liegt  $\alpha$  (die Richtung des kleinsten Brechungs-exponenten), welche zugleich spitze Bisektrix ist. Blättchen  $\perp$  auf die Längsrichtung konnten jedoch nicht erhalten werden. Spaltblättchen nach einer Fläche ( $c$ ) der Längszone zeigen den Austritt einer stumpfen  $\perp$  Bisektrix. Danach könnte auf rhombisches oder monoklines Krystallsystem geschlossen werden, welcher Annahme die mit Petroläther ausgeführten Ätzversuche nicht widersprachen, die aber nur

Zacken mit einem Winkel von 40 oder 60° ergaben, dessen Halbierende auf die Längskante ungefähr senkrecht stand. Vereinzelt Krystalle zeigten aber eine Ausbildung, die die Zugehörigkeit zur triklin-pedialen Klasse vermuten lassen. Wo Endflächen vorhanden sind, ist es stets nur eine, diese aber wechselt, außerdem sind die Messungen sehr schwankend. Es kann daher das Achsenverhältnis, mit Ausnahme des Verhältnisses  $a:c$  und des Winkels  $\nu$  nicht angegeben werden. Die Krystalle wurden nach der Längszone polargestellt und auf diese Stellung beziehen sich die Messungen der Tabelle I mit den in Kolonne 2 angeführten Indizes, zum Vergleich mit 1,3,5-Dibromphenol und 1,2,3,5-Tribromtoluol (Jäger) ist aber Buchstabenbezeichnung und perspektivisches Bild so gewählt, daß die Längszone der Orthodomenzone der genannten Substanzen entspricht, ebenso auch die Indizes in Kolonne 3. Ferner ist auch ein Achsenverhältnis für diese Aufstellung ausgerechnet.

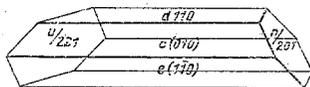


Fig. 1.

Die Ausbildung der Flächen war bei  $c, d, e$  wechselnd,  $a$  war nur einmal als sehr schmale Fläche entwickelt.  $n$  trat nur an jenen Enden auf, an denen  $e, c, d$  im Uhrzeigersinn aufeinander folgten,  $b, o, u$  (jedes für sich allein) am entgegengesetzten. In Fig. 1 ist darum an einem Ende  $n$ , am anderen  $u$  gezeichnet.

Elemente der Prismenstellung:  $a:b:c = 0·78746:1:0·38938$ ,  $\alpha = 83° 24' 7''$ ,  $\beta = 90° 24'$ ,  $\gamma = 96° 00' 3''$ ,  $\lambda = 83° 25' 1''$ ,  $\mu = 90° 17' 5''$ ,  $\nu = 85° 58'$ , für die Orthodomenstellung  $a:b:c = 2·02237:1:2·56818$  ( $a:c = a$  in der ersten Angabe).  $\beta$  und  $\gamma$ , beziehungsweise  $\mu$  und  $\nu$  wechseln die Plätze. Die Genauigkeit der Elemente ist natürlich nur zur Rechnungskontrolle, in Wirklichkeit ist auch die zweite Dezimale nicht sicher, mit Ausnahme von  $\alpha$  in der ersten Stellung.

Bstb.	Symb. I	Symb. II	Fl.-Anz.	gemessen		berechnet	
				$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
<i>c</i>	010	001	25	0°00'	89°59'	— —	90°00'
<i>d</i>	110	101	27	47 55.	90 00.	— —	90 00
<i>e</i>	$\bar{1}10$	$\bar{1}01$	28	55 20.	90 00	— —	90 00
<i>a</i>	100	100	1	84 07	90 00	83°58'	90 00
<i>b</i>	001	010	3	?	1— <i>ca</i>	176 29	6 35.
<i>o</i>	$\bar{1}11$	$\bar{1}11$	1	—67 05	25 16	65 04	28 15.
<i>u</i>	$\bar{2}21$	$\bar{2}12$	2	—63 41	47 27	59 58	48 36
<i>n</i>	201	210	4	89 28	49 13	89 23	44 57

Zum Vergleich seien die Winkel der Längszone denen des 1,3,5-Dibromphenol und des 1,2,3,5-Tribromtoluol zusammengestellt.

Buchstaben	Dibromoxykresol	Dibromphenol	Tribromtoluol
<i>c : d</i>	001 : 101	47 55.	56 01
<i>c : e</i>	001 : $\bar{1}01$	55 20.	56 15
<i>c : a</i>	001 : 100	83 58	89 45

Leider ist es mit Rücksicht auf die schwankenden Werte der Endfläche (Differenzen um mehrere Grade) völlig wertlos, die topischen Parameter zu berechnen.

Die von den alkalischen Anteilen befreite, die neutralen Produkte enthaltende ätherische Lösung wird durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand wird der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, um die flüchtigen Anteile von einer kleinen Menge harziger Nebenprodukte zu befreien. Das mit Wasserdampf übergegangene schwere Öl wird vom Wasser im Scheidetrichter getrennt, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der Hauptanteil ist Brombenzol.

Wird die Erhitzung auf 3 bis 4 Stunden ausgedehnt, wie es in der Arbeit von M. Kohn und A. Fink beschrieben ist, so verringert sich die Ausbeute an dem Dibrom-*o*-Kresol wesentlich und die nieder siedenden Fraktionen nehmen an Menge zu. Der Eintritt der Methylgruppe in das Benzolmolekül in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe erhöht also offenbar auch die Beweglichkeit der zur Hydroxylgruppe *m*-ständigen Bromatome bei der Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

#### Einwirkung von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Dibrom-*o*-oxybenzylbromid (I).

Man erhitzt ein Gemisch von 35 g Dibrom-*o*-oxybenzylbromid mit 105 g Benzol und 35 g Aluminiumchlorid 4 Stunden auf dem

lebhaft siedenden Wasserbad. Die weitere Verarbeitung wird in der üblichen Weise vorgenommen. Der phenolische Anteil wird mit Kalilauge vom neutralen, der das gebildete Brombenzol enthält, abgetrennt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers geht alles von 179 bis 183° über. Das Benzoylderivat zeigt den Schmelzpunkt des Phenylbenzoats (68 bis 70°).

Die Analysen des vakuumtrockenen Phenylbenzoats ergaben

- I. 3·676 mg Substanz lieferten 10·635 mg CO<sub>2</sub> und 1·80 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·515 mg » » » 10·14 mg CO<sub>2</sub> und 1·68 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: I. C = 78·90%, H = 5·47; II. C = 78·67%, H = 5·33%;  
 ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>: C = 78·79%, H = 5·05%.

Herr Dr. K. Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz mit:

Farblose, dicke Prismen von mittelstarker Doppelbrechung; durch die Prismenfläche sieht man isochromatische Kurven, welche die Lage einer optischen Achse außerhalb des Gesichtsfeldes andeutet. Die Trace der Achsenebene bildet mit der Prismenkante zirka 42°,  $\gamma'$  mit der Vertikalachse zirka 40°.

Die Substanz wurde von Dauber (Lieb. Ann., 1854, 90, 192, später von Bodewig, Zschr. f. Kr., 1880, 4, 63) gemessen.

Übereinstimmend mit diesen früheren Resultaten wurde gefunden: Krystallsystem monoklin; Achsenverhältnis: 0·8490 : 1 : 0·7753,  $\beta = 101^\circ 08'$ .

Bstb.	Sbst.	Fl.-Anz.	Hlawatsch		Bodewig		Dauber
			$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	
<i>a</i>	100	—	— —	— —	90° —	90° —	— —
<i>b</i>	010	—	— —	— —	— —	90 —	— —
<i>m</i>	110	27	50°28'	89°57'	50°24'	90 —	50°25'
<i>c</i>	001	7	89 57	11 08	90 —	11 05'	— —
<i>l</i>	$\bar{1}01$	5	90 —	36 36	90 —	36 27	— —

Dauber hatte nur die Flächen *m* und *c*, welche letztere er als Doma auffaßte, beobachtet, Bodewig, außer den oben angeführten sieht die beiden Pinakoide der Prismenzone. (Die Winkel Daubers und Bodewigs sind umgerechnet auf zweikreisige Messungen.) Bodewigs Angabe von Zwillingen nach (100) dürfte aber auf einem Mißverständnis der Angabe Daubers beruhen, letzterer sagt: rhombische Prismen mit einer auf die stumpfe Kante aufgesetzten Schiefendfläche. Die Lage der Achsenebene gibt Bodewig übereinstimmend mit meiner Beobachtung in der Symmetrieebene an.

Berechnete Kantenwinkel:

*m* : *c* 81° 26' (Dauber 81° 22', Bodewig 81, 29).

*m* : *l* 62° 37'.

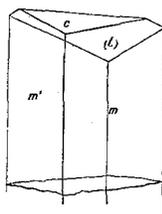


Fig. 2.

Die Isolierung des Brombenzols aus dem neutralen Anteil erfolgt in der üblichen Weise.