Ueber einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols;

von Dr. *Wilhelm Körner*.

(Am 11. Mai der belgischen Academie zu Brüssel auszugsweise mitgetheilt.)

Vor Kurzem hat Kekulé *) eine Theorie entwickelt, welche über die Constitution der aromatischen Verbindungen eben so einfach und elegant Rechenschaft giebt, als sie das eigenthümliche Verhalten dieser Gruppe von Körpern befriedigend erklärt.

Sämmtliche aromatische Verbindungen stellen sich hier nach als nähere oder entferntere Abkömmlinge des Benzols dar, welches gewissermassen den Grundstock oder Stammkern derselben bildet. Nach diesen Ansichten soll der Wasserstoff des Benzols vertreten werden können durch andere Elemente, wie Cl, Br oder J, und eben so durch Atomgruppen, wie z. B. das Radical Hydroxyl, wie der Wasserrest $H\Theta$ (das *eurhyzène* von Laurent) in der letzten Zeit mehrfach bezeichnet worden ist. Man kommt so zu folgender Tabelle :

C_6H_6	C_6H_5Br	$C_6H_4Br_2$	$C_6H_3Br_3$
Benzol	Monobrombenzol	Bibrombenzol	Tribrombenzol
	$C_6H_5(H\Theta)$	$C_6H_4Br(H\Theta)$	$C_6H_3Br_2(H\Theta)$
	Phenylalkohol	Monobromphenylalk.	Bibromphenylalk.
		$C_6H_4(H\Theta)_2$	$C_6H_3Br(H\Theta)_2$
		Brenzcatechin	Monobrombrenzcat.
			$C_6H_3(H\Theta)_3$
			Pyrogallussäure
			u. s. w.

*) Bull. soc. chim. 1865, I, 98.

In allen bromhaltigen Abkömmlingen des Benzols sollte zahlreichen Analogieen nach das Brom gegen das Radical Hydroxyl ausgetauscht werden können. Aus den Bromderivaten des Benzols selbst sollte man hierdurch Phenylsäure, Oxyphenylsäure und Pyrogallussäure erhalten können; die Bromsubstitutionsproducte der Phenylsäure müßten ebenso Brenzcatechin und Pyrogallussäure, das einfach-gebromte Brenzcatechin Pyrogallussäure liefern u. s. w. Versuche in dieser Richtung liegen bis jetzt verhältnißmäßig wenige vor; aus Monobrom- oder Monochlorbenzol hat man sich bis jetzt vergeblich bemüht, Phenylsäure darzustellen. Es liegt dieß wohl nur daran, daß die Bedingungen, unter denen diese theoretisch an sich sehr wahrscheinliche Umwandlung stattfinden kann, noch nicht ermittelt sind. Nach einzelnen hierher gehörigen Beobachtungen scheint es, als ob eine Umwandlung in dieser Richtung ziemlich schwer und erst bei verhältnißmäßig hohen Temperaturen stattfindet.

So hat z. B. Kekulé *) die aus Salicylsäure erhaltene Chlorbenzoësäure, wie auch die nach Peligot's Verfahren dargestellte Brombenzoësäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure übergeführt. Ebenso hat Lautemann **) gezeigt, daß aus Monojodsalicylsäure durch Einkochen mit sehr concentrirter Kalilauge und Erhitzen bis zum Schmelzen Oxysalicylsäure, und aus Bijodsalicylsäure bei gleicher Behandlung Gallussäure gebildet werden kann. Derselbe Chemiker hat außerdem schon beobachtet, daß aus Monojodphenylsäure (durch Erhitzen von Monojodsalicylsäure erhalten) durch Einwirkung schmelzenden Kalihydrats ein sublimirbarer Körper in äußerst kleiner Menge entsteht, den er den Eigenschaften nach für Oxyphenylsäure hält.

*) Diese Annalen CXVII, 159 u. 163.

**) Daselbst CXX, 299 ff.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Bildung von Brom- und Jodsubstitutionsproducten der schon Hydroxyl enthaltenden Abkömmlinge des Benzols und deren Ueberführung im hydroxylreichere Derivate desselben zu versuchen, und habe es außerdem für geeignet gehalten, in einzelnen Fällen diese letztere Reaction umzukehren und den Wasserrest rückwärts durch Chlor oder Brom zu ersetzen. Der Theorie nach muß nämlich in allen hydroxylhaltenden Abkömmlingen des Benzols ein solcher Austausch möglich sein, und man muß so schließlicb Verbindungen erhalten, die mit den direct aus Benzol dargestellten Substitutionsproducten identisch sind, falls man nicht in Isomerieen fällt, was die Theorie eben wohl als möglich voraussieht. Ich habe zunächst wesentlich mit Phenylsäure gearbeitet und theile im Folgenden die wichtigsten der bis jetzt gewonnenen Resultate mit.

Das Material zu diesen Versuchen verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Donny, der blendend weißte, sehr schön krystallisirte Phenylsäure in beträchtlichen Quantitäten mir zur Verfügung gestellt hat.

I. Bromsubstitutionsproducte.

Durch Behandlung der Phenylsäure mit Brom ist bis jetzt nur die Tribromphenylsäure dargestellt; indirect durch trockene Destillation der entsprechenden Bromsalicylsäuren über Baryt ist eine Monobromphenylsäure und eine Dibromphenylsäure in nicht völlig reinem Zustande erhalten worden. Die beiden letzteren sind nur sehr unvollständig untersucht. Meine Versuche fügen diesen Substitutionsproducten noch eine Tetra- und eine Pentabromphenylsäure hinzu, und zeigen außerdem, daß alle direct durch Einwirkung von Brom auf Phenylsäure zu erhalten sind.

Monobromphenylsäure. — Cahours *) erhielt diese Verbindung gemengt mit etwas Carbolsäure durch Destillation eines innigen Gemenges von Bromsalicylsäure, feinem Sande und etwas Baryt, und giebt von ihr an, daß sie eine farblose Flüssigkeit bilde.

Nach folgendem Verfahren erhält man die Monobromphenylsäure leicht und in großer Menge direct aus Phenylalkohol.

160 Gewichtstheile Brom, das sich in einem Kolben befindet, werden mittelst eines Luftstromes zum Verdampfen gebracht, und die so mit Bromdampf gesättigte Luft wird durch einen zweiten Kolben geleitet, der 94 Theile Phenylsäure enthält. Es ist nöthig, die Phenylsäure kalt zu erhalten. Der Luftstrom läßt sich leicht so reguliren, daß alles Brom absorbirt wird und nur Bromwasserstoff entweicht. Richtet man den Apparat so ein, daß die Bromwasserstoffsäure durch Wasser absorbirt wird, so beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung. Das Wasser nämlich, welches zum Auffangen des Bromwasserstoffgases bestimmt, wird sehr bald trübe, und nach längerer Zeit setzt sich ein weißer Körper in Flocken und Fäden in scheinbar sehr reichlicher Menge ab. Dieser Körper, der nach dem Auswaschen und Trocknen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann, besteht der Analyse zufolge aus Tribromphenylsäure.

Die eben beschriebene Methode zur Gewinnung der Monobromphenylsäure ist zeitraubend, liefert aber fast die ganze theoretische Ausbeute, indem nur ein dem Gewicht nach sehr kleiner Theil der Phenylsäure in Tri- und Dibromphenylsäure übergeht. Man stellt die Monobromphenylsäure schneller dar, aber auch mit größerem Verlust, wenn man die Phenylsäure in der 6- bis 8fachen Menge Schwefelkoh-

*) Ann. chim. phys. XIII, 102.

lenstoff auflöst und dieser gut abzukühlenden Mischung das Brom tropfenweise zufügt. Der Schwefelkohlenstoff wird durch Destillation im Wasserbade möglichst entfernt.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Monobromphenylsäure ist noch unrein, enthält nämlich noch unveränderte Phenylsäure, höher gebromte Phenylsäuren in geringer Menge, Bromwasserstoffsäure und beziehungsweise auch Schwefelkohlenstoff.

Zum Zwecke der Reinigung wird sie in verdünnter Natronlauge gelöst, mit stark verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt und das niederfallende Oel gut mit Wasser gewaschen. Um sie vollkommen rein zu erhalten muß sie destillirt werden, welche Operation im luftverdünnten Raum vorzunehmen ist, da sie bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke partielle Zersetzung erleidet.

Zur Herstellung des Vacuums habe ich mich mit bestem Erfolge des folgenden Apparates bedient, der in vielen Fällen eine selbst sehr gute Luftpumpe ersetzen kann, vor der er noch den Vorzug hat, daß er ohne Weiteres die Destillation saurer Körper gestattet. Vgl. Taf. III.

- a. Kolben zur Aufnahme der zu destillirenden Flüssigkeit.
- b. Liebig'sches Kühlrohr.
- c. Vorlage zur Aufnahme des Destillates.
- d. Ballon, in welchem das Vacuum durch Absorption der im Apparate enthaltenen Kohlensäure durch caustisches Kali erzeugt wird.
- e. Barometerrohr.
- f. Cylinder, zur Hälfte mit Quecksilber, zur Hälfte mit Kalilauge von 1,35 bis 1,4 spec. Gew. gefüllt.
- g. Kohlensäureapparat.

Die Handhabung des Apparates ist leicht verständlich :

Man beginnt damit, durch das Rohr h, welches an einigen Punkten verengt ist, einen Kohlensäurestrom durch den Apparat zu leiten. Wenn alle Luft durch Kohlensäure ver-

drängt ist, was man daran erkennt, daß das durch e austretende Gas von Kalilauge vollständig absorbirt wird, so stellt man den Cylinder f in der Art vor, daß das Rohr e beinahe bis aufs Quecksilber hinabreicht, bläst nun mit dem Löthrohre das Rohr h an einer der verengten Stellen zu, und erhitzt rasch einen der Theile des Apparates, um einen Theil der darin enthaltenen Kohlensäure auszutreiben. Beim Erkalten entsteht dann ein luftverdünnter Raum, der das Steigen der Kalilauge im Rohre e zur Folge hat. Wenn fast alle im Cylinder enthaltene Kalilauge in die Kugel d hinaufgestiegen ist, wird der Cylinder so weit gehoben, daß das Barometerrohr ins Quecksilber eintaucht. Die Kalilauge absorbirt äußerst rasch die im Apparate enthaltene Kohlensäure, das Vacuum entsteht in wenigen Augenblicken, und das Quecksilber im Rohre e steigt zu einer Höhe, die 750 MM. übersteigen kann. Die Kalilauge kann nicht durch Natronlauge ersetzt werden.

Die Monobromphenylsäure siedet unter 22 MM. Druck constant bei 132°, unter 9 MM. Druck bei 118° *). In reinem Zustande stellt sie eine farblose ölarartige Flüssigkeit dar, die im leeren Raume ohne Zersetzung flüchtig ist. Bei — 18° konnte sie nicht zum Erstarren gebracht werden. Die geringste Menge Staub u. s. w. färbt sie braun. Ihr spec. Gewicht wurde bei 30° C. zu 1,6606 gefunden (Wasser von 0° als Einheit genommen). Sie hat einen unangenehmen penetranten Geruch, ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Benzol und Schwe-

*) Es erschien mir von Interesse, den Siedepunkt dieser Säure mit dem der Phenylsäure zu vergleichen. Ich habe indeß den Siedepunkt der letzteren nicht unter niederem Drucke als 40 MM. bestimmen können, weil das Kühlen unmöglich wird. Phenylsäure siedet bei 40 MM. constant bei 102°.

felkohlenstoff. Auf die Haut gebracht erzeugt sie augenblicklich eine weiße Blase.

Analysen :

- I. 0,4421 Grm. gaben 0,6727 Kohlensäure und 0,1242 Wasser.
 0,2851 Grm. gaben nach Carius' Methode 0,2973 Bromsilber
 und 0,0071 metallisches Silber.
- II. 0,4162 Grm. gaben mit Natriumamalgam 0,4550 Bromsilber.

Die Formel $C_6H_5Br\Theta$ verlangt :

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C_6	72	41,61	41,48	—
H_5	5	2,90	3,12	—
Br	80	46,24	46,19	46,51
Θ	16	9,25	—	—

Die Monobromphenylsäure vereinigt sich mit Alkalien zu Salzen, die in Wasser sehr löslich sind und wenig erquickliche Eigenschaften besitzen.

Erhitzt man sie mit der äquivalenten Menge reinen Natronhydrates und überschüssigem Jodäthyl einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100 bis 120°, so geht sie in den Methyläther über. Der *Monobromphenylsäure-Methyläther* stellt nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Destilliren ein farbloses dünnflüssiges Liquidum dar, welches ätherartig riecht, brennend gewürzhalt schmeckt und bei 223° (corr.) ohne Veränderung zu erleiden siedet.

Wird Monobromphenylsäure mit weingeistiger Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 160 bis 180° erhitzt, so entsteht rosolsaures Kali.

Ist das Kalihydrat in bedeutendem Ueberschusse vorhanden, so wird Phenylsäure regenerirt.

Durch Salpetersäure wird die Monobromphenylsäure sehr leicht zerstört; trägt man aber die Verbindung in ein kalt gehaltenes Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure ein, läßt 5 Minuten einwirken und gießt dann Alles in viel Was-

ser, so erhält man neben Brompikrin eine harzartige Masse, die ein nitrirtes Bromsubstitutionsproduct in unreinem Zustande darstellt. Zum Zwecke der Reinigung wird diese Masse in der Kälte mit Kalilauge übergossen, wodurch sie sich in ein roth gefärbtes Kalisalz verwandelt, das erst mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf mit etwas Alkohol ausgekocht, und endlich aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt wird. Das so entstandene Kaliumsalz hat die Zusammensetzung : $C_{10}H_2Br(N\Theta_2)_2KO$. Es ist wasserfrei. Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,5662 Grm. verloren bei 100° nur 0,0009 Wasser.

0,5653 Grm. gaben 0,1587 schwefelsaures Kalium.

	AgBr und		Ag.
	berechnet		gefunden
C_{10}	72	23,90	—
H_2	2	0,66	—
Br	80	26,56	26,49
N_2	28	9,30	—
K	39,2	13,04	12,64
Θ_2	80	26,56	—

Das *brombinitrophenylsaure Kalium* bildet aus heissem Wasser krystallisirt prachtvolle grün metallisch glänzende lange Nadeln, die die größte Aehnlichkeit mit Murexid haben. Das Salz zeigt ein sehr lebhaftes Farbenspiel von Grün in Braunroth. Beim Erhitzen verpufft diese Verbindung, doch viel schwächer als pikrinsaures Kalium. In kaltem Wasser, kaltem oder kochendem Weingeist ist es sehr wenig löslich; in kochendem Wasser löst es sich reichlicher, beim Erkalten fast vollständig wieder anschiefsend.

Versetzt man eine heisse wässerige Lösung dieses Salzes mit Salzsäure und läßt langsam erkalten, so erhält man goldgelbe lange Nadeln der *Brombinitrophenylsäure*.

Diese Säure schmilzt bei 78° , ist bei vorsichtigem Erhitzen unverändert flüchtig, färbt die Haut erst gelb, später

roth. An der Luft liegend färbt sie sich (durch Ammoniak?) bald roth. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, aus dem sie beim Erkalten in sehr glänzenden Nadeln anschießt.

Diese Säure hat gleiche Zusammensetzung mit der *Binitrobromphenylsäure* von Laurent *), welche dieser Chemiker durch Behandlung der Binitrophenylsäure mit Brom erhielt. Ob beide Säuren identisch oder aber nur isomer sind, wage ich für den Augenblick noch nicht zu entscheiden; doch bin ich geneigt, sie für verschieden zu halten.

Das Kaliumsalz der Binitrobromphenylsäure enthält nach Laurent 2 Molecule H_2O und stellt gelbe lange Blätter dar, während das Kaliumsalz der Brombinitrophenylsäure nur wasserfrei erhalten werden konnte.

Bibromphenylsäure. — Die Bibromcarbolsäure bildet nach Cahours **), der sie durch Destillation von Bibromsalicylsäure über Sand und Baryt erhielt, ein in der Kälte krystallisirendes Oel. Ueber die Eigenschaften dieses Körpers hat er weitere Angaben nicht gemacht.

Zur Gewinnung der Bibromphenylsäure wird Monobromphenylsäure oder Phenylsäure in derselben Weise mit der erforderlichen Menge Brom behandelt, wie diefs für die Monobromphenylsäure beschrieben ist. Das Product wird im luftverdünnten Raume destillirt und die unter 11 MM. Druck bei 154° übergehende Parthie gesondert aufgefangen.

Man erhält so die Bibromphenylsäure als eine blendend atlasglänzende Krystallmasse, die bei 40° schmilzt und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur umsublimirt. Sie besitzt einen schwachen, aber sehr unangenehmen und äußerst an-

*) Rev. scient. VI, 65.

**) a. a. O.

haftenden Geruch. Kleider und Haare werden auf sehr lange Zeit davon imprägnirt. Unter gewöhnlichem Drucke ist sie dem größten Theile nach unzersetzt flüchtig; im luftverdünnten Raume läßt sie sich bis zum letzten Tropfen ohne Zersetzung destilliren. Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser, dagegen äußerst löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0,4406 Grm. gaben nach Carius' Methode 0,6527 Bromsilber und 0,0028 metallisches Silber.

Dies giebt 63,45 pC. Brom; Bibromphenylsäure verlangt 63,49 pC.

Erwärmt man Bibromphenylsäure mit der genau erforderlichen Menge reinen Aetzkali's (dessen Wassergehalt man kennt) und einigen Tropfen Wasser gelinde und läßt erkalten, so erhält man weißse schöne Warzen von *bibromphenylsaurem Kalium*, die sehr zerfließlich sind.

Schmilzt man äquivalente Mengen Bibromphenylsäure und Aetznatron mit überschüssigem Jodmethyl in ein Rohr ein und erhitzt einige Stunden auf 100 bis 120°, so scheiden sich reichliche Mengen von Jodnatrium aus und es entsteht der *Methyläther der Bibromphenylsäure*. Durch Waschen mit Wasser und Rectificiren ist er leicht rein zu erhalten. Er siedet bei 272° und schmilzt bei 59°. Aus Alkohol krySTALLISIRT er in perlglänzenden Schuppen. Durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Abgießen des Flüssigen erhält man mit Leichtigkeit halbzollgroße durchsichtige rhombische Tafeln von außerordentlichem Glanze. Aus Jodäthyl oder Jodmethyl wird er durch Erkalten in derselben Form erhalten. Dieser Körper ist identisch mit dem von Cahours *) durch Einwirkung von Brom auf Anisol erhaltenen *Bibromanisol*. Cahours giebt den Schmelzpunkt zu 54°.

*) Ann. chim. phys. X, 356; diese Annalen LII, 330.

Die Bibromphenylsäure wird durch Salpetersäure leicht in Pikrinsäure übergeführt. Trägt man aber in ein kalt zu haltendes Gemenge von Kalisalpeter und Schwefelsäure Bibromphenylsäure ein und giest das Gemenge nach 5 Minuten in viel Wasser, so erhält man Bibromnitrophenylsäure als orangerothe Masse. Ein Theil der Bibromphenylsäure liefert hierbei Bromptikrin.

Die rohe Säure wird mit Wasser gewaschen, in welchem sie äußerst schwer löslich ist, und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Sie schieft beim Erkalten fast vollständig in schmutzig gelben Warzen an. Diese Säure ist noch nicht vollständig rein. Man führt sie in das Kaliumsalz über, welches in kaltem Wasser außerordentlich schwer löslich, in kochendem Wasser viel leichter und in Weingeist noch leichter löslich ist.

Aus Wasser durch Erkalten krystallisirt, stellt sich das bibromnitrophenylsaure Kalium in prachtvollen, scharlachrothen Nadeln dar, die in gewisser Richtung angesehen goldgelben Metallglanz zeigen; aus Weingeist erhält man durch freiwilliges Verdunsten viel dunkler rothe farbenförmig gruppirte Nadeln, die grünen Metallglanz besitzen. Die wässerige und weingeistige Lösung dieses Salzes ist roth. Das Salz ist wasserfrei.

Analysen :

0,4302 Grm. verloren bei 100° nur 0,0011 Wasser, entsprechend 0,2 pC.

0,4291 Grm. gaben 0,1091 schwefelsaures Kalium.

0,2296 Grm. gaben 0,2478 Bromsilber und 0,0054 metallisches Silber.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C ₆	72	21,40	—
H ₂	2	0,60	—
Br ₂	160	47,73	47,65
N	14	4,15	—
K	39,2	11,69	11,65
O ₃	48	14,43	—

Die heisse wässrige Lösung dieses Salzes läßt auf Zusatz von Salzsäure (Salpetersäure ist nicht anwendbar, weil sie die Säure sogleich zerstört) die *Bibromnitrophenylsäure* als blafsgelbes Pulver ausfallen, das in Wasser ausnehmend schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man sie in grossen Prismen, die bei 119° schmelzen, sich leicht sublimiren lassen und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirt werden können. Auch mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, so dafs sie aus der wässrigen Lösung durch Eindampfen nicht erhalten werden kann. Sie färbt die Haut gelb.

0,2900 Grm. gaben 0,3598 Bromsilber und 0,0063 metallisches Silber. Diefs entspricht 53,69 pC. Brom. Die Bibromnitrophenylsäure verlangt 53,87 pC.

Durch Vermischen verdünnter Lösungen von bibromnitrophenylsaurem Kalium und Chlorbaryum erhält man das Baryumsalz als orangerother Niederschlag. Nimmt man die Fällung heifs vor und sind die Lösungen sehr verdünnt, so erhält man das Salz in kleinen Nadelchen krystallisirt. Das Silbersalz ist ein braunrother Niederschlag, der die grösste Aehnlichkeit mit neutralem chromsaurem Silber hat.

Der *Methyläther* der Bibromnitrophenylsäure bildet sich durch Uebergiessen des Bibromphenylsäuremethyläthers mit rother rauchender Salpetersäure. Nach kurzer Zeit findet Lösung statt. Wasser fällt aus dieser Auflösung den nitrirten Aether aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird er leicht in langen farblosen, fast diamantglänzenden Nadeln erhalten. Er ist sehr beständig und wird durch weingeistige Kalilösung erst durch langes Sieden verseift.

Tribromphenylsäure. — Die Tribromphenylsäure ist das am Besten gekannte Glied unter den Bromsubstitutionspro-

ducten der Phenylsäure. Laurent *) erhielt sie 1841 durch Behandlung von Carbolsäure mit überschüssigem Brom, Cahours **) durch trockene Destillation der Tribromsalicylsäure über Baryt, und endlich Erdmann durch Einwirkung von Brom auf Indigblau bei Gegenwart von Wasser. Man erhält sie am Leichtesten durch Eintropfen von Brom in Phenylsäure, indem man anfangs abkühlt und gegen das Ende hin die Einwirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt. Beim Erkalten entsteht eine sehr feste krystallinische Masse von gelblicher Farbe. Dieselbe wird in siedendem Weingeist gelöst, filtrirt und durch Erkalten krystallisirt. Man wirft auf ein Filter, presst aus, löst in viel heißem Weingeist und fügt dieser Lösung so viel Wasser zu, daß eine permanente Fällung noch nicht entsteht. Die Tribromphenylsäure scheidet sich beim Erkalten in haarfeinen sehr langen Nadeln aus. Sie ist weiß, hat Seidenglanz, schmilzt bei 95° und ist leicht sublimirbar. Die Säure ist fast geruchlos, sehr löslich in Weingeist, kaum löslich in Wasser. Mit Basen bildet sie Salze, die zum Theil gut krystallisirbar sind.

0,1861 Grm. gaben 0,2926 Bromsilber und 0,0129 metallisches Silber. Dieß entspricht 72,06 pC. Brom. Tribromphenylsäure verlangt 72,15 pC.

Tetrabromphenylsäure. — Erhitzt man Tribromphenylsäure mit einem Molecul Brom in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 170 bis 180° , so verschwindet die Farbe des Broms. Beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Bromwasserstoff und in der Röhre bleibt eine stark gefärbte krystallinische Masse, die ein neues Bromsubstitutionsproduct der Phenylsäure darstellt. Da diese Säure sich nur sehr schwer reinigen läßt, so ist es nöthig, reine

*) Ann. chim. phys. III, 211; diese Annalen XLIII, 212.

**) a. a. O.

Tribromphenylsäure anzuwenden und das Erhitzen so lange zu wiederholen, als noch Bromwasserstoff gebildet wird. Das Product wird gepulvert mit Wasser gewaschen und so lange aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis es fast farblos erscheint. Man beseitigt beim Umkrystallisiren die erste und letzte Portion, und unterwirft schliesslich den Theil von mittlerer Löslichkeit der Sublimation. Die so gewonnene Säure hat die Zusammensetzung der vierfachgebromten Phenylsäure. Sie krystallisirt aus Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 120° schmelzen und bei dieser Temperatur bereits sublimiren. Sehr geringe Mengen von Tribromphenylsäure erniedrigen den Schmelzpunkt bedeutend.

0,2213 Grm. gaben nach Carins' Methode 0,3933 Bromsilber und 0,0075 metallisches Silber. Hieraus berechnet sich der Bromgehalt zu 78,12 pC. Die Tetrabromphenylsäure enthält 78,05 pC. Brom.

Pentabromphenylsäure. — Durch Erhitzen der vorigen Verbindung oder von Tribromphenylsäure mit überschüssigem Brom während mehrerer Tage auf 210 bis 220 im zugeschnittenen Rohr erhält man eine sehr schön krystallisirte Masse neben verflüssigter Bromwasserstoffsäure. Beim Oeffnen entweicht die letztere und nimmt ziemlich das etwa noch vorhandene Brom mit fort. Die Masse wird gepulvert und wiederholt aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Sie ist weniger sehr schwer als vielmehr sehr träge in Schwefelkohlenstoff oder Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung erhält man lange concentrisch gruppirte Nadeln; aus Schwefelkohlenstoff schiefst die Verbindung in sehr grossen diamantglänzenden Nadeln an. Sie schmelzen bei 225° und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in schneeartigen Flocken oder farnkrautartigen Blättchen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Mit Basen giebt sie

schwer lösliche Salze, die ich für den Augenblick nicht weiter untersucht habe.

0,5464 Grm. gaben nach Carius' Methode 1,0311 Bromsilber und 0,0118 metallisches Silber. Hieraus berechnen sich 81,88 pC. Brom. Pentabromphenylalkohol enthält 81,79 pC.

Erwärmt man Pentabromphenylsäure mit starker Salpetersäure, so färbt sie sich roth, löst sich größtentheils auf, und nach Beendigung der ziemlich stürmischen Reaction erhält man gelbe krystallinische Schuppen, die sich durch Wasserzusatz noch vermehren. Nimmt man die Einwirkung in einer Retorte vor, so geht eine reichliche Menge von Brompikrin über. Der Retorteninhalt wird auf ein Filter geworfen, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Er besteht jetzt aus goldglänzenden Blättchen, die die größte Aehnlichkeit mit Jodblei haben. In gelinder Wärme sublimirt diese Verbindung in blafs gelben Flittern. Folgenden Analysen nach ist dieser Körper Nichts anderes als Bromanil.

0,3456 Grm. gaben 0,2146 Kohlensäure und 0,0026 Wasser, entsprechend 16,91 pC. C und 0,06 pC. H.

0,2851 Grm. gaben 0,4995 Bromsilber und 0,0029 metallisches Silber.

Dieses macht auf 100 :

	berechnet	gefunden
C ₆	16,98	16,91
Br ₄	75,50	75,27
O ₂	7,50	—

Man bekommt hiernach bei Einwirkung von Salpetersäure auf Pentabromphenylsäure dieselben Endproducte, welche Stenhouse bei Behandlung von Pikrinsäure mit überschüssigem Brom erhielt.

II. Jodsubstitutionsproducte.

Da es mir wesentlich um die Bildung von Hydroxyl-derivaten zu thun war, so habe ich mich nach einer Methode

umgesehen, die Jodsubstitutionsproducte leicht herzustellen, weil ich besonders von diesen ein günstiges Resultat erwartete, indem diese nämlich im Allgemeinen den Austausch des Haloïdes gegen andere Elemente und Atomgruppen leichter gestatten, als die analogen Brom- oder Chlorverbindungen. Die Jodsubstitutionsproducte der Phenylsäure sind bis jetzt verhältnißmäßig wenig untersucht. Die Trijodphenylsäure ist von Lautemann *) als Nebenproduct bei Darstellung der Jodsalicylsäuren erhalten worden, die Monojodphenylsäure erhielt derselbe Chemiker unrein und in geringer Menge als Zersetzungsproduct der Monojodsalicylsäure. Nach Schützenberger **) entsteht Monojodphenylsäure neben Bijodphenylsäure bei Einwirkung von Chlorjod auf Phenylalkohol ***). Dafs bei der von Lautemann angewandten Reaction die Substitution nicht bei directer Einwirkung des Jodes erfolgt, dafs vielmehr die Jodsubstitutionsproducte erst bei dem zur Reinigung in Anwendung gebrachten Verfahren (Behandlung mit Kalilauge und Salzsäure) entstehen, ist von Kekulé nachgewiesen worden. Dieselben Bemerkungen sind offenbar auch auf das Verfahren von Schützenberger anwendbar. Das eigentliche Product entsteht erst bei der späteren Behandlung mit Alkali und Säure, während bei der directen Einwirkung von Chlorjod auf Phenylalkohol be-

*) Diese Annalen CXN, 299 ff.

**) Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris (Strassbourg 1863), p. 50.

***) Seit Beendigung dieser Arbeit hat Schützenberger weitere Angaben über Gewinnung von Trijodphenylsäure aus Phenylalkohol und Chlorjod gemacht, die dem bisher Bekannten nichts Wesentliches zufügen. Ausserdem erhielt P. Griess durch Zersetzung des aus Jodanilin erhaltenen Diazojodbenzols eine Monojodphenylsäure, die er als fest und krystallisirbar beschreibt. Sie ist vielleicht nur isomer mit dem von mir erhaltenen Substitutionsproduct.

trächtliche Mengen von Jod in Freiheit gesetzt werden, wie dies auch Schützenberger bereits beobachtet hat.

Ich will übrigens bei der Gelegenheit noch erwähnen, daß die von Lautemann angewandte Methode bereits vor langer Zeit von Piria*) in einem ganz ähnlichen Falle benutzt worden ist. Piria erhielt nämlich, als er Mononitrosalicylsäure mit Jod und Kalilauge behandelte, Bijodnitrophenylsäure.

Directe Bildung von Jodphenylsäuren durch Einwirkung von Jod auf Phenylsäure konnte nach dem, was Kekulé**) über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Jodsubstitutionsproducte veröffentlicht hat, nicht wohl erwartet werden; dagegen machten es die Angaben desselben Forschers über die Bildung der Jodsalicylsäuren in hohem Grade wahrscheinlich, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Jodsäure, gleichgültig in welchen Bedingungen, auf Phenylalkohol Vertretung von Wasserstoff durch Jod erfolgen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung vollkommen bewahrheitet.

Monojodphenylsäure. — Zur Darstellung der Monojodphenylsäure läßt man Jod und Jodsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in verdünnter Lösung auf Phenylsäure einwirken.

Jod, Jodsäure und Phenylalkohol werden in den durch folgende Gleichung angegebenen Verhältnissen angewandt :

Man löst vortheilhaft zuerst das Jod und die Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge auf, fügt die Phenylsäure hinzu und säuert dann das Ganze unter stetem Umrühren und nach und nach mit verdünnter Salzsäure an. Hierdurch fällt ein stark gefärbtes Oel zu Boden, welches hauptsächlich aus

*) Compt. rend. de l'Acad. XVII, 187 (1843).

**) Diese Annalen CXXXI, 221 ff.

Monojodphenylsäure besteht, zugleich aber auch schon Trijodphenylsäure enthält. Dieses Oel wird zuerst mit Wasser gewaschen und dann wiederholt mit Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt ist, ausgekocht, wodurch die Trijodphenylsäure gelöst wird. Das zurückbleibende Oel wird abermals in sehr verdünntem Kali gelöst und durch Salzsäure abgeschieden. Es fällt dann fast farblos aus. Es erstarrt bei Winterkälte. Es riecht stark und äusserst unangenehm. Mit Alkalien vereinigt es sich zu Salzen, die in den concentrirten Lösungen der Alkalien unlöslich sind. Kohlensäure zersetzt diese Salze. Salpetersäure scheidet daraus sehr schnell Jod aus. Mit Salpeter- und Schwefelsäure in derselben Weise behandelt, wie dies für die Monobromphenylsäure angegeben ist, liefert sie ein krystallisirbares Nitroproduct; doch wird immer ein grosser Theil durch Ausgabe von Jod zerstört.

Trijodphenylsäure. — Die Phenylsäure hat besondere Neigung, diese Verbindung zu erzeugen, so dass, wie schon bei der Monojodphenylsäure erwähnt, bei Darstellung der letztgenannten Verbindung gleichzeitig Trijodphenylsäure entsteht. Man erhält sie genau wie die Monojodphenylsäure, nur müssen selbstverständlich die Quantitäten der anzuwendenden Materialien geändert werden. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich die Trijodphenylsäure als grauweisse flockige Masse aus. Sie wird durch Umkrystallisiren aus 50 procentigem Weingeist gereinigt. So erhalten krystallisiert sie manchmal in kleinen verfilzten farblosen Nadeln, zuweilen in sehr grossen plattgedrückten Nadeln, ähnlich wie Benzoësäure. Sie hat namentlich in der letzten Form einen sehr hohen Glanz. Sie schmilzt bei 156° und zersetzt sich bei der Sublimation. Ihr Geruch ist schwach, unangenehm und sehr anhaftend.

0,6101 Grm. gaben 0,9109 Jodsilber. Hieraus berechnen sich
80,67 pC. Jod. Trijodphenylsäure enthält 80,7 pC. Jod.

III. Substitutionsproducte der Phenylsäure, welche das Radical Hydroxyl enthalten.

Ich habe bereits oben erwähnt, daß Lautemann beim Einkochen von Jodphenylsäure mit sehr concentrirter Kalilauge und Erhitzen bis zum Schmelzen einen Körper erhielt, den er seinen Eigenschaften nach als Brenzcatechin erkannte. Lautemann *) giebt darüber Folgendes an :

„Es ist mir auch gelungen, Brenzcatechin aus der Jodphenylsäure zu erhalten, dadurch, daß ich diese mit Kalilauge in derselben Weise behandelte, wie ich dies für die Monojodsalicylsäure beschrieben habe. Selbstverständlich konnten die so gebildeten Mengen nur sehr geringe sein, da das Brenzcatechin, das fast eben so empfindlich gegen Kali wie Pyrogallussäure ist, hier unter für sein Bestehen so ungünstigen Bedingungen gebildet wird. Ich habe das so dargestellte Brenzcatechin an seinem Verhalten gegen Eisenchlorid, salpetersaures Silber und an seiner Krystallform erkannt.“

Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen, daß diese Umwandlung durchaus nicht so schwierig ist, und sie beweisen außerdem, daß neben dem Brenzcatechin zugleich auch Hydrochinon, und zwar in überwiegender Menge, entsteht. In welcher Weise die Bildung von Hydrochinon neben Brenzcatechin zu interpretiren ist, lasse ich für den Augenblick unentschieden, und erinnere jetzt nur daran, daß das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Verbindungen schon von mehreren Chemikern beobachtet worden ist.

Trägt man Monojodphenylsäure in schmelzendes Aetzkali, dem so viel Wasser zugesetzt ist, daß die Mischung einen

*) a. a. O.

Schmelzpunkt von 165° zeigt *), so tritt fast momentan alles Jod aus der Verbindung aus und wird durch das Radical Hydroxyl ersetzt. Wenn eine kleine Probe, in verdünnte Salzsäure gegossen, keine Jodphenylsäure mehr abscheidet, ist die Reaction beendet, und man gießt dann den Inhalt des Gefäßes in verdünnte Salzsäure, filtrirt die saure Lösung und schüttelt sie mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine braun gefärbte Krystallmasse zurück, die sich durch Auspressen schon ziemlich entfärbt. Der Presskuchen wird in Wasser gelöst, von einer ölartigen Substanz durch ein benetztes Filter befreit, und ist dann durch Umkrystallisiren leicht farblos zu erhalten. Diese Krystalle bestehen aus einem Gemenge von *Hydrochinon* und *Brenzcatechin*. Diese beiden Körper werden leicht dadurch von einander getrennt, daß man die verdünnte wässerige Lösung mit Bleizucker fällt.

Das Brenzcatechin bildet unlösliches Brenzcatechinblei, das Hydrochinon bleibt in Lösung. Ein Ueberschuß von essigsaurem Blei ist sorgfältig zu vermeiden, weil das Brenzcatechinblei darin nicht unlöslich ist.

Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung bei sehr gelinder Wärme erhält man Krystalle von Oxyphenensäure. Sie färbte Eisenchlorid dunkelgrün, reducirte salpetersaures Silber kalt und färbte sich mit Kali an der Luft grün. Sie schmilzt bei 107° . Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen :

0,3374 Grm. lieferten mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,8086 Kohlensäure und 0,1707 Wasser.

*) Das Aetzkali des Handels schmilzt häufig unter 165° . Es muß dann selbstverständlich noch eingekocht werden.

	berechnet	gefunden
C ₆	65,45	65,30
H ₆	5,46	5,59
O ₂	29,09	—

Durch Behandlung der vom Brenzcatechinblei abfiltrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Eindampfen erhält man reichliche Mengen eines anderen Körpers, der sich der Analyse und seinen Eigenschaften nach als Hydrochinon ausgewiesen hat.

Der Schmelzpunkt desselben wurde zu 165° gefunden. Er färbte Kalilauge braun, reducirte kalt salpetersaures Silber. Ich habe mich auch von seiner Ueberführbarkeit in grünes Hydrochinon überzeugt. Die Ausbeute an Hydrochinon ist äußerst beträchtlich.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,2240 Grm. gaben 0,1128 Wasser und 0,5360 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
C ₆	65,45	65,28
H ₆	5,46	5,60
O ₂	29,09	—

IV. Bromide der gebromten Phenylsäuren.

Die Ersetzung von Hydroxyl durch Halogene ist seit Gerhardt bekannt. Ich habe einige Versuche in der Richtung angestellt, die ich, obgleich sie nicht völlig abgeschlossen sind, dennoch hier einschalten will. Es lag ursprünglich im Plane, diesen Versuchen eine gröfsere Ausdehnung zu geben, und namentlich die Producte mit den durch directe Substitution aus Benzol erhaltenen Producten zu vergleichen. Dieser Gegenstand ist in der Zwischenzeit von Mayer aufgenommen worden *).

*) Vgl. S. 219 ff.

Wird Monobromphenylsäure mit Pentabromphosphor behandelt, so können je nach Umständen verschiedene Producte entstehen. Erhitzt man nämlich längere Zeit sehr gelinde, so verhält sich der Fünffach-Bromphosphor wie Dreifach-Bromphosphor und freies Brom. Das Brom wirkt substituierend auf die Phenylsäure ein und der Dreifach-Bromphosphor bleibt unangegriffen :

Erhitzt man aber gleich von Anfang lebhaft, so erhält man neben Bromwasserstoffsäure und Phosphoroxybromid ein Gemenge verschiedener Bromsubstitutionsproducte des Benzols, die ich ihrer geringen Menge wegen nicht weiter trennen konnte.

Aus Tribromphenylsäure entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentabromid eine Verbindung von der Zusammensetzung des *Quadribrombenzols*, neben Bromwasserstoffsäure und Phosphoroxybromid. Nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser wird es aus Weingeist umkrystallisirt, aus dem es in langen glänzenden Nadeln anschießt. Dieses Product scheint von dem direct dargestellten Quadribrombenzol verschieden zu sein; wenigstens zeigte es nach sehr vielfachem Umkrystallisiren und Sublimiren immer einen Schmelzpunkt von 96° , während sein Isomeres einen sehr beträchtlich höheren Schmelzpunkt besitzt.

Die Analyse gab :

0,3924 Grm. lieferten 0,7209 Bromsilber und 0,0135 metallisches Silber. Diefß entspricht 81,02 pC. Brom. Das Quadribrombenzol enthält 81,22 pC.

Diese Arbeit wurde in Prof. Kekulé's Laboratorium ausgeführt. Möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer für den mir in reichem Mafse zu Theil ge-

wordenen Rath, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der sein Laboratorium seit langer Zeit mir zur Verfügung gestellt war, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Gent, Juli 1865.

Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols ;

von *August Mayer*.

Die Kekulé'schen Theorien über die Constitution der sogenannten aromatischen Verbindungen bieten neben anderen Vortheilen auch den, daß sie einestheils die in dieser Gruppe so häufig beobachteten Isomerieen erklären, anderentheils eine große Anzahl neuer Isomerieen voraussehen.

War es nun an und für sich schon interessant, auf die gebromten Phenylsäuren Bromphosphor einwirken zu lassen, und zu untersuchen, ob die entstehenden Körper isomer oder identisch mit den durch directe Substitution gewonnenen Derivaten des Benzols sind, so wurde diese Untersuchung um so interessanter, seitdem Kekulé auf die mögliche Verschiedenwerthigkeit der Wasserstoffplätze im Benzol aufmerksam gemacht hat.

Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt und lasse die Resultate derselben hier folgen.

Monobrombenzol oder Phenylbromid : $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. — Das Monobrombenzol wurde zuerst von Couper *) durch Ein-

*) Diese Annalen CIV, 225.