Aus dem letzteren Teile der Arbeit ist zu ersehen, dass die Dibromide der ungesättigten Sulfone nur verhältnissmässig schwierig mit Wasser sich umsetzen. Am glattesten verläuft der Process bei dem Phenyl- und p-Tolylallylsulfondibromid unter Bildung von Glycolen, während die entsprechenden Naphtylallylsulfondibromide mit Wasser nur äusserst schwierig reagiren und Verbindungen liefern, über deren Constitution wir vorläufig noch zweifelhaft sind. Dass ein Austausch von Bromatomen gegen Hydroxyl unter Umständen so träge von Statten geht, ist durchaus nichts Auffallendes, denn ein Blick in die Litteratur ¹⁾ zeigt, wie schwierig das Aethylenbromid mit Wasser reagirt und dass nebenbei bei andauernder Einwirkung ausser dem Glycol auch noch Aldehyd entstehen kann. Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass wir selbstverständlich auch andere Mittel als Wasser angewandt haben, um die Bromatome gegen Hydroxyl auszutauschen, leider aber immer in dieser Richtung ohne Erfolg gearbeitet haben.

Zur Kenntniss des im Kerne bromirten Phenacetins;

von
W. Vaubel.

Vor einiger Zeit ²⁾ beschrieb ich in diesem Journal einen durch directe Bromirung des Phenacetins erhaltenen Körper. Ich habe denselben noch etwas genauer untersucht und möchte hier kurz die erhaltenen Resultate anführen. Eine eingehendere Bearbeitung wird von anderer Seite erfolgen.

Das betreffende Bromphenacetin geht durch Kochen mit Kalilauge oder mit Säuren und Ueberführung in die Base in einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper über. In der oben erwähnten Abhandlung gab ich an, dass die betreffende Substanz bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sei und

¹⁾ Ann. Chem. **186**, 393 u. **196**, 353.

²⁾ Dies. Journ. [2] **52**, 421.

daher wahrscheinlich mit dem von Staedel¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Monobrom-p-phenetidin identisch sei. Dies ist demnach unrichtig. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 20°. Dagegen erstarrt die einmal geschmolzene Base mitunter nicht leicht, worauf auch die obige falsche Beobachtung zurückzuführen ist.

Ersetzt man die Amidogruppe durch Behandeln der Diazoverbindung mit Alkohol durch Wasserstoff, so erhält man ein dickflüssiges Oel von eigenartigem Geruch. Dasselbe ist im Stande, noch weiteres Brom aufzunehmen; hierbei kommt also die Aethoxygruppe zur Wirkung, und können wir daher dem Monobromphenacetin mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende

Constitution zuschreiben: C_6H_3 (2) Br

Vielleicht darf ich an diesem Orte noch die merkwürdige Thatsache erwähnen, dass die von der Firma vorm. Hofmann und Schötensack erfolgte Patentanmeldung in Betreff der Darstellung des Bromphenacetins zurückgewiesen wurde, weil die Bromirbarkeit des Phenacetins nichts Unerwartetes sei. Auf unsere Erwiderung hin wurde zunächst die Einspruch erhebende Firma abgewiesen; dieselbe erhob, ohne weitere wesentliche Momente beizubringen, von neuem Einspruch, und nun wurde unsere Anmeldung vom Patentamt abgewiesen. Meines Erachtens geschah dies sehr mit Unrecht, denn wenn p-Phenetidin und p-Aminoacetanilid nicht bromirbar sind, so ist doch sicher die Bromirbarkeit des Phenacetins etwas Unerwartetes. Auf solche Behauptungen hin, wie sie unsere Gegner vorbrachten, durfte meiner Meinung nach eine Versagung des Patentbesitzes nicht erfolgen. So behaupteten sie z. B., „Anilin und p-Toluidin lassen sich bromiren, aber nur schwierig und unter Arbeitsbedingungen, bei denen die Amidogruppe vor der Oxydation möglichst geschützt ist.“ Diese Ansicht ist absolut falsch. Eine sehr bekannte Methode der Gehaltsbestimmung der Aniline und Toluidine des Handels beruht auf der leichten und raschen Bromirbarkeit der betreffenden Basen. Eine weitere Behauptung war: „Dass zunächst

¹⁾ Ann. Chem. 217, 73.

Oxyalkylgruppen die Bromirbarkeit nicht hindern, beweisen die Beispiele des Anisols und des Hydrochinonmonomethyläthers, welche sich leicht bromiren lassen.“ In unserer Erwiderung auf diesen Punkt erwähnten wir Folgendes: „Die Hydroxylgruppe des Phenols bewirkt die Aufnahme von drei Atomen Brom in o- und p-Stellung, wie die Aminogruppe des Anilins; die Methoxylgruppe ruft dagegen nur noch die Aufnahme von einem Atom Brom in p-Stellung hervor. Sie kann also gar nicht etwas verhindern, was sie doch geradezu bewirkt. Dagegen im p-Phenetidin verhindert die Oxyalkylgruppe hauptsächlich die Aufnahme des Broms und zwar die durch die Aminogruppe zu bewirkende Aufnahme in m-Stellung zum Oxyalkyl. Der Hydrochinonmonomethyläther, welcher erst bei starkem Erhitzen in Eisessiglösung bromirbar ist, ist eben auch hier wieder eine Ausnahme, wie ja Hydrochinon bezüglich der Farbstoffbildung mit Diazolösung gegenüber dem p-Phenylen-diamin eine Ausnahme ist.“

Dieser Auseinandersetzung habe ich an dieser Stelle nichts hinzuzufügen; sie scheint mir klar genug für die Richtigkeit unserer Auffassung zu sprechen.