

Endlich ist zu prüfen, ob die homologen Alkyle ähnlich, wenn auch vielleicht in abgeschwächtem Maasse, die Beständigkeit von Meta-Phenolhaloïden gegen Alkalien zu beeinflussen vermögen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

530. K. Auwers und O. Anselmino: Ueber den Abbau von Phenolen durch Bromirung.

(Eingegangen am 19. December.)

Bei Untersuchungen über die Phenolbromide wurde mehrfach beobachtet, dass bei gewissen Bromirungsversuchen an Stelle der erwarteten Verbindungen Derivate der nächst niederen Homologen der angewandten Phenole entstanden, also eine Abspaltung von Kohlenstoff eingetreten war. Dies gab Veranlassung, die Phenole selbst in dieser Richtung zu untersuchen und führte zur Auffindung einer unerwarteten Reaction und Gesetzmässigkeit.

Erhitzt man Phenole oder deren Bromsubstitutionsproducte mit überschüssigem Brom im Rohr, so werden allgemein höher bromirte Derivate der betreffenden Phenole gebildet; wie weit die Bromirung fortschreitet, hängt dabei in erster Linie von der eingehaltenen Temperatur ab. So liefert beispielsweise das Dibrompseudocumenol bei 100° das bekannte Trisubstitutionsproduct des Pseudocumenols vom Schmelzpunkt 126°, während bei 135° ein Pentabromid entsteht. Aus Tribrom-*o*-xylenol erhält man bei 130° ein Pentabromderivat, bei 190° ein Heptabromid u. s. w. Eine Abspaltung von Methylgruppen hat sich bei derartigen Reactionen, wenn sie in normaler Weise ausgeführt wurden, niemals bemerkbar gemacht ¹⁾.

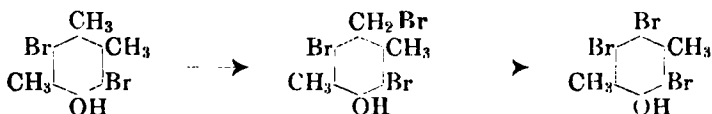
Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man auf dieselben Phenole Brom im offenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Zweckmässig verwendet man für diese Versuche Phenole, deren leicht durch Halogene substituierbare Kernwasserstoffatome bereits durch Brom ersetzt sind, damit die erste Einwirkung des Broms nicht zu heftig ist; doch erhält man auch bei Verarbeitung der Stammphenole die gleichen Endproducte.

Uebergiesst man beispielsweise Dibrompseudocumenol in einer Schale mit Brom, so löst es sich, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, ruhig und ohne merkliche Erwärmung auf. Lässt man die

¹⁾ Ob Derartiges in untergeordnetem Maasse als Nebenreaction geschieht, mag dahingestellt bleiben; doch muss hervorgehoben werden, dass die Ausbeuten an den normalen, durch Substitution entstandenen, Reactionsproducten vielfach vorzüglich — bis zu 90 pCt. d. Th. — sind.

Lösung, mit einem Uhrglase bedeckt, stehen und verdunstet von Zeit zu Zeit eine kleine Probe, so findet man, dass zunächst die hinterbleibenden Rückstände mehr und mehr alkalionlöslich werden, bis schliesslich nur noch Spuren alkalilöslicher Substanz vorhanden sind. Bleibt das Gemisch aber über diesen Zeitpunkt hinaus stehen, dann beginnt das Reactionsproduct, sich wieder in Alkali zu lösen, und man erhält meist nach einer bestimmten Zeit ein Product, das wie das Ausgangsmaterial vollkommen, oder bis auf Spuren, löslich in Alkalien ist. Bei noch längerem Stehen pflegt in der Regel Verharzung einzutreten.

Die Untersuchung der in den einzelnen Zeitpunkten entnommenen Reactionsproducte hat nun ergeben, dass das Dibrompseudocumenol zunächst in das alkalionlösliche Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid vom Schmp. 126° übergeht und aus diesem durch Verdrängung der paraständigen Seitenkette durch Brom das Tribrom-*p*-xylenol entsteht:



Analog verhalten sich zahlreiche andere Phenole.

Im ersten Augenblick erscheint es überraschend, dass Brom oder Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur im offenen Gefäss diese Spaltung zu bewirken vermag, während im Rohr selbst bei hohen Temperaturen ganz überwiegend oder ausschliesslich normale Substitutionsprocesse stattfinden.

Der verschiedene Verlauf der Reaction in beiden Fällen wird dadurch bedingt, dass im Rohr der Einfluss von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, im offenen Gefäss dagegen der bei der Bromirung entstehende Bromwasserstoff Wasser aus der Luft anziehen kann, also ein Gemisch von Brom und wässriger Bromwasserstoffsäure auf die Phenole einwirkt. Sorgt man für Ausschluss von Feuchtigkeit, so bleibt die Reaction auch im offenen Gefäss bei der Bildung von Substitutionsproducten des angewandten Phenols stehen. Entsprechend wird die Abspaltung der Seitenkette sehr erleichtert und die Reaction wesentlich beschleunigt, wenn man von Anfang an dem Brom etwas Wasser oder wässrige Bromwasserstoffsäure zusetzt.

Bei der Reaction spielen offenbar die als Zwischenproducte entstehenden alkalionlöslichen Phenolbromide eine Rolle.

Da sich im Allgemeinen Para- und Ortho-Phenolbromide gleichartig verhalten, so hätte man erwarten können, dass, wie im angeführten Beispiel eine paraständige Seitenkette, so in anderen Fällen auch orthoständige Methylgruppen in gleicher Weise durch Brom verdrängt werden können. Nach unseren bisherigen Versuchen, die etwa

ein Dutzend verschiedener bromirter Phenole umfassen, ist dies jedoch nicht der Fall: nur paraständiges Methyl wird unter den angegebenen Bedingungen abgespalten, ortho- und meta-ständiges nicht.

Da die Reaction in vielen Fällen sehr glatt verläuft — die Ausbeuten betragen häufig 80 pCt. der Theorie und darüber —, so kann sie manchmal mit Vortheil zur Darstellung bestimmter Phenole benutzt werden. Wichtiger ist ihre Verwerthung für Constitutionsbestimmungen, da man vielfach complicirte Phenolderivate von unbekannter Constitution nach dieser Methode in einfacher zusammengesetzte Verbindungen überführen kann; ein Hilfsmittel, von dem bei den Untersuchungen über die Phenolbromide und damit zusammenhängende Verbindungen schon mehrfach Gebrauch gemacht worden ist.

Bemerkt sei noch, dass bei allen bisher untersuchten, in Parastellung methylirten Phenolen die Abspaltung ohne Schwierigkeit durchgeführt werden konnte. Ebenso wie die freien Phenole verhalten sich auch ihre Acetylverbindungen und Aether. Beispielsweise wird der Methyl- und Aethyl-Aether des Dibrompseudocumenols wie dieses Phenol selbst durch feuchtes Brom glatt in das freie Tribrom-*p*-xylol verwandelt. Es wird also bei dieser Reaction nicht nur die paraständige Methylgruppe abgespalten, sondern es findet gleichzeitig eine Verseifung der sonst so beständigen Phenoläther statt.

Dass Alkylgruppen aus aromatischen Verbindungen durch Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren abgespalten werden, ist eine oft beobachtete Erscheinung, doch haben die bisher bekannten, hierher gehörigen Reactionen mit dem besprochenen Process nichts gemein, denn sie erfordern entweder hohe Temperatur, oder Anwesenheit eines energisch wirkenden Stoffes, wie Antimonpentachlorid oder Aluminiumchlorid. So können beispielsweise nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ gechlorte Toluole durch Destillation unter Zusatz von Antimonpentachlorid oder durch Einwirkung von Chlor in der Siedehitze in Pentachlor- und Hexachlor-Benzol verwandelt werden. Ebenso entsteht nach Gessner²⁾ Hexabrombenzol, wenn Toluol mit jodhaltigem Brom auf 350 — 400° erhitzt wird. Bekannt ist ferner die »absplittende« Wirkung, die Aluminiumchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Reaction, namentlich bei höherer Temperatur im Salzsäurestrom, ausübt.

Ähnliche Beobachtungen, speciell bei Phenolen, sind in neuester Zeit von Bodroux³⁾ gemacht worden. Nach seinen Angaben erfolgt die Einwirkung von Brom auf einwerthige Phenole in Gegenwart von Aluminiumbromid in der Weise, dass sämtliche Kernwasserstoffatome der betreffenden Phenole durch Brom ersetzt werden;

¹⁾ Ann. d. Chem. 150, 286; 152, 247.

²⁾ Diese Berichte 9, 1508.

³⁾ Compt. rend. 126, 1282; 127, 186; Bull. soc. chim. [3] 19, 756.

ausserdem werden Seitenketten abgespalten, wenn sie mit dem Kern durch eine Methenylgruppe oder ein quaternäres Kohlenstoffatom verbunden sind, jedoch nicht, wenn am Kern eine Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder H) haftet. Die Stellung der Seitenkette zum Hydroxyl ist dabei gleichgültig, denn es wird z. B. *p*-tert.-Butylphenol in Pentabromphenol, Thymol, mit orthoständiger Isopropylgruppe, in Tetrabrom-*m*-kresol verwandelt, während *p*-Kresol in normaler Weise ein Tetrabromsubstitutionsproduct liefert.

Im Gegensatz zu der von uns beobachteten Spaltung ist daher bei der Bodroux'schen Reaction nicht die Stellung, sondern die Structur der Seitenkette für den Eintritt oder Nichteintritt der Abspaltung maassgebend.

Die Entdeckung des leichten Abbaues paraständig methylierter Phenole durch feuchtes Brom erklärt manche frühere Beobachtung. So wurde vor einiger Zeit mitgetheilt, dass das angebliche alkalilösliche Isomere des gewöhnlichen Pseudocumenoltribromids schliesslich als Tribrom-*p*-xylenol erkannt worden sei. Die Entstehung dieses Nebenproductes wurde damals auf die Verunreinigung des als Ausgangsmaterial verwendeten Pseudocumidins mit *p*-Xylidin zurückgeführt. Nach den jetzigen Erfahrungen ist jedoch nicht daran zu zweifeln, dass das Xylenolderivat erst bei der Darstellung des Pseudocumenoltribromids durch Spaltung aus diesem gebildet worden ist.

Bei der Bereitung grösserer Quantitäten des *m*-Xylenolpentabromids fiel es auf, dass mitunter trotz anscheinend gleicher Arbeitsweise die Reinigung einzelner Portionen ungewöhnlich viel Mühe bereitete, oder wohl auch gänzlich misslang. Auch in diesem Falle ist der Grund darin zu suchen, dass die betreffenden Rohproducte zu lange mit dem noch vorhandenen Ueberschuss von Brom an der Luft oder auf dem Wasserbade stehen blieben, sodass erhebliche Mengen des fünffach bromirten *o*-Kresols von der Formel II entstanden, welche die Reinigung des Pentabromids (I) erschwerten:



Bei der Darstellung bromirter Phenole ist daher immer auf diese Neigung zur Spaltung gebührend Rücksicht zu nehmen.

In welcher Form das paraständige Methyl bei dieser Reaction abgespalten wird, ist noch nicht festgestellt worden. Da für das Gelingen der Abspaltung Wasser nöthig ist, die als Zwischenproducte regelmässig auftretenden Para-Phenolbromide durch Wasser aber sehr leicht in Para-Phenolalkohole umgewandelt werden, so könnte man

an die intermediäre Entstehung dieser Verbindungen denken, die dann durch Bromwasser zu den entsprechenden Säuren oxydirt werden könnten. Dass aber aromatische Oxycarbonsäuren unter dem Einfluss von Bromwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abspalten können, ist bekannt.

Indessen dürfte diese Erklärung des Vorgangs kaum zutreffen, da die Bildung von Phenolalkoholen in Gegenwart von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff sehr unwahrscheinlich ist. Auch wäre dann nicht zu verstehen, warum unter den Reaktionsbedingungen nur paraständige, nicht auch orthoständige Methylgruppen abgespalten werden, da Bromwasser nicht nur *p*-Oxybenzoësäure, sondern auch Salicylsäure in Tribromphenol überführt und das Gleiche für das Saligenin gilt. Endlich ist es auch bisher nicht gelungen, das Auftreten von Kohlensäure bei dem Abspaltungsprocess nachzuweisen.

Andererseits könnte man die Bildung von Bromoform oder Tetra-bromkohlenstoff erwarten, aber auch diese Substanzen konnten in den Reaktionsgemischen bis jetzt nicht aufgefunden werden.

Die praktische Ausführung der beschriebenen Spaltungsreaction ist etwas verschieden, je nach der Natur des Ausgangsmaterials.

Handelt es sich um ein Phenol, das nicht, oder nur im Kern bromirt ist, dessen paraständiges Methyl also noch intact ist, so genügt es, die Substanz mit überschüssigem Brom in einem lose bedeckten Gefäss so lange stehen zu lassen, bis Proben, die man von Zeit zu Zeit herausnimmt, erkennen lassen, dass das Reactionsproduct das Maximum von Alkalilöslichkeit erreicht hat. Da paraständiges Methyl sehr leicht bromirt wird, so beginnt die Bromirung bald und der freiwerdende Bromwasserstoff zieht die nöthige Feuchtigkeit an.

Ist dagegen ausser den Kernwasserstoffatomen auch schon Wasserstoff der paraständigen Methylgruppe durch Brom substituirt, so ist es nöthig, von Anfang an ein paar Tropfen Wasser zuzufügen, um die Abspaltung einzuleiten.

Enthält das Phenol mehrere bromsubstituirte Seitenketten, so pflegt die Reaction etwas schwieriger einzutreten und weniger glatt zu verlaufen. Man muss dann das Gemisch von Phenol, Brom und wenig Wasser meist 1 — 3 Stunden auf dem Wasserbade digeriren.

In allen Fällen lässt man zum Schluss das überschüssige Brom freiwillig verdunsten und trocknet den Rückstand auf Thon.

Ob auch paraständiges Aethyl, Propyl und andere Gruppen durch feuchtes Brom mit der gleichen Leichtigkeit verdrängt werden, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Experimenteller Theil.

I. Tribrom-*p*-xylenol (I)

aus a) Dibrompseudocumenol (II); b) Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid (III).



a) In einer kleinen Schale übergiesst man Dibrompseudocumenol (1 Gewichtstheil) mit Brom (6 Gewichtstheile) und lässt die Lösung mit einem Uhrglase lose bedeckt vier Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Alsdann wird das Brom in einem gut ziehenden Abzuge ohne Anwendung von Wärme verjagt und das Reactionsproduct zur Entfernung der letzten Reste von Brom und Bromwasserstoff auf Thon gestrichen. Zur Reinigung nimmt man die Masse in verdünntem Alkali auf, worin sich fast Alles mit der charakteristischen gelbgrünen Farbe des unreinen Tribrom-*p*-xylenols löst, filtrirt und fällt mit verdünnter Salzsäure das gebildete Tribrom-*p*-xylenol aus.

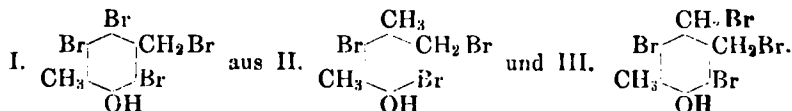
Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man weisse, glänzende, verfilzte Nadeln, die den richtigen Schmp. 178—179° besitzen.

Zur weiteren Identificirung wurde das Product durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die bekannte Acetylverbindung vom Schmp. 125—126° übergeführt.

b) Um das Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid glatt in Tribrom-*p*-xylenol zu verwandeln, ist es nöthig, das Brom mit einigen Tropfen Wasser zu befeuchten. Im Uebrigen verfährt man, wie oben beschrieben. Nach vier- bis fünf-stündiger Dauer der Reaction ist etwas mehr als die Hälfte des Tribromids in das Xylenolderivat umgewandelt. Der Rest ist ein schwer zu entwirrendes Gemisch von alkaliumlöslichen Körpern.

II. Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid (I)

aus a) Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid (II) und b) Dibrom-*p*-oxypseudocumyl-*o*-bromid (III).



Durch ein- bis anderthalb-stündige Einwirkung von Brom auf das Tribromid des Pseudocumenols vom Schmp. 128° bei Zimmertemperatur geht dieses zunächst quantitativ in das bei 152° schmelzende Tetrabromid von der obenstehenden Formel III über¹⁾. Nach drei

¹⁾ Diese Berichte 32, 3462.

Stunden erhält man ein Gemisch dieser Verbindung mit dem Tetra-
bromderivat des *p*-Xylenols (I), und nach fünf Stunden ist der Höhe-
punkt der Umwandlung des Pseudocumenolderivates in den Abkömml-
ing des *p*-Xylenols erreicht. Lässt man das Brom 7—10 Stunden
einwirken, so entstehen harzige Producte.

Zusatz von einigen Tropfen Wasser beschleunigt die Reaction,
sodass sie bereits nach vier Stunden unterbrochen werden kann, auch
ist dann die Ausbeute besser. Geht man vom fertigen Pseudocumenol-
tetrabromid aus, so darf der Wasserzusatz nicht unterlassen werden.

Um das Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid, das noch nicht
beschrieben worden ist, rein zu erhalten, trocknet man das Reactions-
product vollständig auf Thon und krystallisirt es mehrmals aus Li-
groïn um. Der Körper scheidet sich daraus in sehr feinen, glänzenden
Nadeln aus, die centrisch verwachsen sind und bei 118—119° schmelzen.
Mit Ausnahme von Ligroïn, ist die Verbindung in den gebräuchlichen
Mitteln schon in der Kälte leicht löslich.

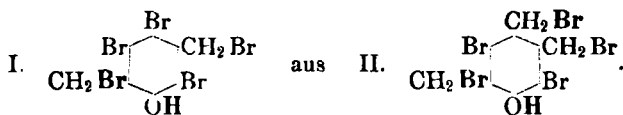
0.1577 g Sbst.: 0.2714 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 73.21.

Durch kurzes Aufkochen mit Eisessig und Zinkstaub wird die
Verbindung zu Tribrom-*p*-xylenol vom Schmp. 178—179° reducirt.

III. Tribrom-*p*-xylylenbromid (I)

aus dem 1'.3'.4'.2.5-Pentabrompseudocumenol (II).



Das Pentabromid des Pseudocumenols ist gegen Brom ziemlich
widerstandsfähig. Um die Abspaltung der paraständigen CH_2Br -
Gruppe durchzuführen, verfährt man am besten so, dass man die
Substanz in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit eingeschliflenem Steig-
rohr mit wässriger Bromwasserstoffsäure befeuchtet, dann mit Brom
übergiesst und drei Stunden lang auf dem Wasserbad digerirt. Zum
Schluss lässt man das Brom freiwillig verdunsten, trocknet den Rück-
stand auf Thon und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Man erhält
etwa die Hälfte der angewandten Substanz an reinem Abspaltungs-
product.

Das so entstandene Tribrom-*p*-xylylenbromid krystallisirt aus
Eisessig in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadelchen, die ein Mole-
kül Krystalleisessig enthalten. Bei längerem Liegen an der Luft
entweicht der Eisessig und die Krystalle werden matt. In Ligroïn
ist die Verbindung beinahe unlöslich; von kaltem Alkohol wird sie
schwer, von Benzol sehr leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt der
essigsäurefreien Substanz liegt bei 184°.

0.4410 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0470 g.

$C_8H_5OBr_5 + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 10.40. Gef. $C_2H_4O_2$ 10.66.

0.2010 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3632 g AgBr.

$C_8H_5OBr_5$. Ber. Br 77.37. Gef. Br 76.88.

Die Verbindung gehört zur Klasse der alkalionlöslichen Orthophenolbromide und wird demgemäss schon in der Kälte durch Alkohole unter Abspaltung von Bromwasserstoff in alkalilösliche Derivate verwandelt.

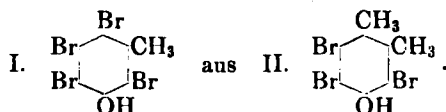
Zur weiteren Charakterisierung wurde das Tribrom-*p*-xylylenbromid durch einstündiges Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung übergeführt. Diese krystallisiert aus Eisessig in asbestähnlichen Fasern, aus einem Gemisch von Ligroin und etwas Benzol in zusammengeballten Nadeln, die bei 162° schmelzen.

0.1085 g Sbst.: 0.1824 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2Br_5$. Ber. Br 71.56. Gef. Br 71.52.

IV. Tetrabrom-*m*-kresol (I)

aus Tribrom-*o*-xylenol (II).



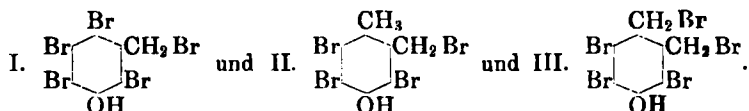
1 g Tribrom-*o*-xylenol übergiesst man in einer kleinen Schale mit Brom, fügt 0.5 ccm Wasser hinzu und lässt das Gemisch, mit einem Uhrglase bedeckt, drei Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Man lässt dann das Brom freiwillig verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um.

Der Schmp. 193—194° und die sonstigen Eigenschaften kennzeichnen das Product als Tetrabrom-*m*-kresol.

Die Ausbeute ist sehr gut.

V. Tetrabrom-*m*-oxybenzylbromid (I)

aus a) Tribrom-*m*-oxy-*o*-xylylbromid (II) und b) Tribrom-*p*-oxy-*o*-xylylenbromid (III).



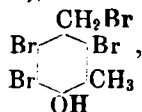
Das in der Ueberschrift genannte, fünffach gebromte *m*-Kresol (I) entsteht aus dem Tetra- und Penta-Bromid des *o*-Xylenols, wenn man diese Verbindungen mit überschüssigem Brom und wenig Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade schwach erwärmt und die Gemische über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach dem Ver-

dunsten des Broms hinterbleibt in beiden Fällen eine krystallinische Masse, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 136—137° schmilzt und auch in ihren übrigen Eigenschaften mit dem kürzlich beschriebenen Tetrabrom-*m*-oxybenzylbromid übereinstimmt¹⁾.

VI. Tetrabrom-*o*-kresol (I)
aus Tribrom-*as*.-*m*-xylenol (II).



Lässt man überschüssiges Brom im offenen Gefäss bei Zimmertemperatur auf Tribrom-*m*-xylenol einwirken, so entsteht zunächst ein alkalionlösliches Product, das nicht isolirt wurde, aber vermuthlich das bekannte Tetrabromid²⁾,



vom Schmp. 135—136° darstellt.

Bei längerer Dauer der Reaction verwandelt sich dieses Zwischenproduct allmählich in eine alkalilösliche Substanz, und wenn man den Versuch zur richtigen Zeit unterbricht, erhält man in vorzüglicher Ausbeute das Tetrabrom-*o*-kresol.

Zum Vergleich wurde diese Verbindung durch vierstündiges Erhitzen von *o*-Kresol mit Brom im Rohr auf 100° dargestellt.

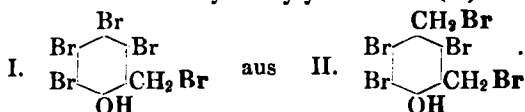
Beide Präparate krystallisirten aus Eisessig in sehr langen Nadeln vom Schmp. 206—207° und waren in kaltem Eisessig schwer löslich, mässig in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

0.1805 g Sbst.: 0.3202 AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{OBr}_4$. Ber. Br 75.46. Gef. Br 75.48.

Der Körper ist kürzlich auch von Bodroux³⁾ beschrieben worden, der den Schmelzpunkt bei 207—208° fand.

VII. Tetrabrom-*o*-oxybenzylbromid (I)
aus Tribromoxy-*m*-xylylenbromid (II).



Auch das Pentabromid des *o*-Kresols ist gegen feuchtes Brom ziemlich widerstandsfähig, und man hat daher behufs Abspaltung der para-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3481.

²⁾ Diese Berichte 29, 1130, 2349.

³⁾ Compt. rend. 126, 1283; Bull. soc. chim [3] 19, 757.

ständigen CH_2Br -Gruppe dasselbe Verfahren einzuhalten wie bei dem Pentabromid des Pseudocumenols, d. h. mehrstündige Digestion der mit wässriger Bromwasserstoffsäure befeuchteten Substanz mit Brom auf dem Wasserbade. Nach freiwilligem Verdunsten des überschüssigen Broms blieb eine krystallinische Masse zurück, die nach dem Trocknen auf Thon zweimal aus Eisessig und dann aus einer Mischung von Ligoïn und Benzol (1:4) umkrystallisirt wurde. Aus Eisessig erhält man die Verbindung in kurzen Nadelchen, aus der Ligoïn-Benzol-Mischung in diamantglänzenden, spröden, dünnen Nadeln. Der Körper schmilzt constant bei $158-159^\circ$ und ist in Benzol leicht löslich, mässig in Eisessig, schwer in Ligoïn. Von wässrigem Alkali wird er nicht aufgenommen, dagegen durch Alkohol bereits in der Kälte in alkali-lösliche Verbindungen verwandelt.

0.1760 g Sbst.: 0.3274 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_3\text{OBr}_5$. Ber. Br 79.52. Gef. Br 79.14.

Zum Vergleich wurde der Körper aus *o*-Kresol durch achtstündiges Erhitzen mit der dreifachen Gewichtsmenge Brom im Rohr auf 100° dargestellt. Das so gewonnene Product erwies sich als identisch mit dem durch Abspaltung erhaltenen Präparat. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wurden beide in das oben beschriebene Tetrabrom-*o*-kresol übergeführt.

Das Tetrabrom-*o*-oxybenzylbromid hat bereits Zincke dargestellt und näher untersucht, doch ist die Arbeit noch nicht in einer Zeitschrift veröffentlicht worden.

VIII. Pentabromphenol (I)

aus Tetrabrom-*p*-kresol (II).



Die Umwandlung des Tetrabrom-*p*-kresols in das Pentabromphenol durch Brom vollzieht sich leicht und glatt bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann in diesem Falle das Brom ohne Schaden einen ganzen Tag lang einwirken lassen, da das Reactionsproduct keine Seitenkette enthält und daher nicht weiter verändert werden kann.

Auch bei diesem Process geht der Abspaltung des paraständigen Methyls die Bildung eines alkaliunlöslichen Zwischenproductes voraus, in welchem nach Analogien das Tetrabrom-*p*-oxybenzylbromid,



zu vermuthen ist.

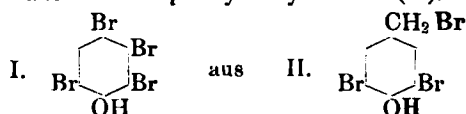
Das Pentabromphenol schmolz in Uebereinstimmung mit einer Angabe von Körner¹⁾ bei 225°; sein Acetylderivat bei 196—197°. Beide Verbindungen stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen mit Vergleichspräparaten überein, die auf dem gewöhnlichen Wege aus Phenol dargestellt worden waren.

Das Acetat entsteht aus dem Pentabromphenol durch halbstündiges Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Eisessig in derben, stark glänzenden Nadeln. In Alkohol u Ligoïn löst sich der Körper sehr wenig, dagegen leicht in Benzol.

0.1787 g Sbst.: 0.3186 g AgBr.

$C_6H_3O_2Br_5$. Ber. Br 75.34. Gef. Br 75.86.

IX. Tetrabromphenol (I)
aus Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (II).



Zum Schluss sei noch das Verhalten des kürzlich von Auwers und Daacke²⁾ beschriebenen alkaliumlöslichen Dibrom-*p*-oxybenzylbromids gegen feuchtes Brom erwähnt. Die Reaction verlief bei diesem Körper weniger glatt, als in den bisher besprochenen Fällen. Allerdings wurde bei mehrstündigem Stehen des Bromids mit Brom ein Product erhalten, das ganz oder fast ganz in Alkalien löslich war, ein Zeichen, dass die gewünschte Abspaltung der CH_2Br -Gruppe eingetreten war, indessen liess sich aus dem Reactionsproduct das erwartete sym. Tribromphenol, das normalerweise hätte entstehen sollen, nicht isoliren, vielmehr lag offenbar ein schwer zu trennendes Gemisch verschiedener Phenole vor. Durch häufiges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gelang es schliesslich einen Körper zu gewinnen, der unscharf bei 114° schmolz und der Analyse zu Folge nicht ganz reines Tetrabromphenol war.

0.0664 g Sbst.: 0.1207 g AgBr.

$C_6H_3OBr_4$. Ber. Br 78.05. Gef. Br 77.32.

Reines Tetrabromphenol schmilzt nach Körner³⁾ bei 120°.

Das rohe Reactionsproduct bestand somit wahrscheinlich aus einem Gemisch von Tribrom- und Tetrabrom-Phenol.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 210.

²⁾ Diese Berichte 32, 3376.

³⁾ Ann. d. Chem. 137, 209.