

155. Paul Hoering:

Über die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen.

[VI. Mitteilung: Über das Tribrom-isosafrol-dibromid.]

(Eingegangen am 9. März 1907.)

Isosafrol und Anethol zeigen in ihrem Verhalten gegen Brom eine weitgehende Analogie bezüglich der Bildung und Reaktionsfähigkeit der entstehenden Bromierungsprodukte. Beim Anethol war es mir auch bei energischer Bromierung nicht gelungen, in den Kern mehr als zwei Bromatome einzuführen unter Bildung des Dibromanetholdibromids¹⁾, das durch den bei der Reaktion frei werdenden Bromwasserstoff je nach den Versuchsbedingungen auch unter Verseifung der Methoxylgruppe und Bildung eines Pseudophenols aufgespalten werden kann; daher erweckte ein bei der Darstellung des Isosafroltetrabromids erhaltenes Nebenprodukt von der Zusammensetzung eines Isosafrolpentabromids²⁾ ein besonderes Interesse.

Im Zusammenhang mit den früheren Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Dibromide ungesättigter Phenoläther³⁾ erschien eine vollständige Aufklärung der Bildungsweise, Konstitution und des Verhaltens dieser Verbindung wünschenswert. Nach Überwindung nicht unbeträchtlicher Schwierigkeiten, die erstens in der Erlangung einer geeigneten Darstellungsmethode und zweitens in der in vielen Fällen zutage tretenden Unzugänglichkeit der Verbindung gegen chemische Angriffe lagen, ist dies gelungen.

Nach den im experimentellen Teil mitgeteilten Versuchen kann man leicht reines Isosafroltetrabromid und reines Isosafrolpentabromid gewinnen. Hier sei nur hervorgehoben, daß der zuerst aufgefundene und fast immer benutzte Weg besonderen Anlaß bot, an das eingehende Studium des Isosafrolpentabromids heranzugehen. Es zeigte sich nämlich die auffallende Erscheinung, daß das Pentabromid sich leicht bildet, wenn man beim Zutropfen des Isosafrols zu viel überschüssigem Brom die Temperatur in mäßigen Grenzen (32—35°) hält, dagegen reines von Pentabromid freies Tetrabromid, wenn man das Isosafrol so rasch zutropfen läßt, daß Brom und Bromwasserstoff reichlich verdampfen. Auch bei Anwendung eines sehr großen Bromüberschusses (400 g Brom und 20 g Isosafrol) bildet sich in diesem Falle kaum eine Spur Pentabromid.

Mit Rücksicht auf die Erfahrungen beim Anethol galt lange Zeit die Anschauung, daß das fertig gebildete Isosafroltetrabromid durch

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1549 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 3466 [1905].

³⁾ Diese Berichte **38**, 3464 [1905].

Brom nicht weiter im Kern bromiert würde, und das angeführte auffallende Verhalten des Isosafrols bei der Bromierung ließ deshalb über die Beziehungen des Isosafrolpentabromids zum Tetrabromid so lange Zweifel offen, bis die Konstitution des ersteren, wie aus dem Folgenden hervorgeht, mit vollständiger Sicherheit als Tribromisafroldibromid, $(\text{CH}_2\text{O}_2)_6\text{C}_6\text{Br}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, festgestellt war.

Zugleich hat sich ergeben, daß es sich in seinem Verhalten eng an die niedriger bromierten Isosafroldibromide anschließt, jedoch entsprechend seiner höheren Substitution viel träger und in beschränkterer Weise reagiert.

Das Tribromisafroldibromid bleibt beim Erhitzen mit wäßrigem Aceton, mit Alkohol und mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure unangegriffen. Alkoholisches Kali wirkt beim Kochen unter Atmosphärendruck kaum ein, bei gesteigertem Druck bilden sich allmählich stark verharzende Schmierer. Auch gegen schmelzendes Kali ist das Pentabromid sehr beständig, der angegriffene Teil wird gleichfalls verkohlt und verharzt.

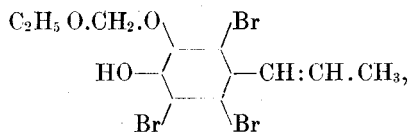
Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit Permanganat wird bei Anwendung der 1—3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge zwar das Oxydationsmittel allmählich verbraucht, aber nur ein sehr geringer Teil des Pentabromids angegriffen und sogleich weitgehend abgebaut. In geringer Menge wurde bei der Permanganateinwirkung eine Substanz isoliert, die erst später als das Tribromisafroloxyd erkannt werden konnte und ihre Entstehung einer sekundären Alkalieinwirkung verdankt.

Überraschend leicht läßt sich aber das Pentabromid mittels Zinkstaub in alkoholisch-benzolischer Lösung reduzieren. Es entsteht in sehr guter Ausbeute ein um 2 Bromatome ärmeres Reduktionsprodukt vom Schmp. 110—111°. Es entfärbt im diffusen Tageslicht eine schwache Bromlösung nicht und ist gegen Kaliumpermanganat sehr beständig. Gleichwohl stellt es das Tribromisafrol, $(\text{CH}_2\text{O}_2)_6\text{C}_6\text{Br}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, vor. Die gesättigte Verbindung $(\text{CH}_2\text{O}_2)_6\text{C}_6\text{Br}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ entsteht nämlich aus dem Pentabromid durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure, die auch das Zinkstaubreduktionsprodukt in das identische Produkt, das Tribromdihydroisofafrol, Schmp. 73—74°, überführt.

In der Tat absorbiert das Tribromisafrol bei mehrstündigem Stehen mit einer konzentrierten Bromlösung im diffusen Tageslicht wieder 2 Atome Brom; die Absorption erfolgt fast momentan im direkten Sonnenlicht. Überraschenderweise entstehen hierbei zwei verschiedene Pentabromide. Im Sonnenlicht bildet sich das ursprüngliche Pentabromid zurück, im Dunkeln oder diffusen Tageslicht jedoch

entsteht ein neues stereoisomeres Isosafrolpentabromid. Auf diese Erscheinung wird im Zusammenhange mit anderen einschlägigen Beobachtungen bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden.

Das Tribromisosafröl läßt sich im Gegensatz zum Pentabromid bei der Einwirkung von alkoholischem Kali mit gutem Erfolg analog dem Isosafrol ¹⁾ aufspalten und liefert dabei den Äthoxymethyläther des Tribrompropylenbrenzcatechins,



aus dem das Brenzcatechin selbst gewonnen wurde.

Durch diese Reaktion ist das Vorhandensein der intakten Methylengruppe im Pentabromid bewiesen.

Die Übertragung der Reduktion mittels Zinkstaub auf das Dibrom- und Monobromisosafröldibromid lieferte gleichfalls glatt das Dibrom- bzw. Monobromisosafröl. Die Analogie dieser Reaktion zeigt, daß auch im Pentabromid zwei Bromatome sich an die ursprüngliche Propylenbindung des Isosafrols addiert haben.

Da dem Tribromisosafröl durch langdauernde Einwirkung von überschüssigem Zinkstaub noch ein drittes Bromatom entzogen werden kann, erschien es möglich, daß sich dieses gleichfalls in der Seitenkette befinde. Durch quantitative Versuche mit einer alkoholischen Silberlösung wurde aber ermittelt, daß durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck rasch ein Atom, allmählich ein zweites Atom, letzteres vollständig bei erhöhtem Druck abgespalten wird. Mehr als zwei Atome Brom werden jedoch nicht abgespalten.

Um schließlich das Pentabromid selbst zu einer Reihe glatter Umsetzungen zu bringen, erwies sich die Einwirkung von Natriumacetat, besser von Silberacetat, sehr geeignet, die schon früher bei dem gegen Alkali sehr beständigen Propenylbenzoldibromid zum Erfolg geführt hatte ²⁾. Es konnten sämtliche Reaktionen wie bei den niedriger bromierten Isosafröldibromiden durchgeführt werden ³⁾.

Durch Silberacetat konnte das α -Bromatom ausgetauscht werden. Das resultierende Tribrom- α -acetoxy- β -bromdihydroisosafröl, $(\text{CH}_2\text{O}_2): \text{C}_6\text{Br}_3.\text{CH}(\text{O.COCH}_3).\text{CHBr}.\text{CH}_3$, lieferte bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge mit vorzüglicher Ausbeute das Tribromiso-

¹⁾ Vergl. Ciamician und Silber, diese Berichte **25**, 1471 [1892].

²⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 3471 [1905].

³⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 3464 u. 3477 [1905].

safroloxyd $(\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{Br}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{)}^1$. Das Oxyd addiert mit

Leichtigkeit Acetyl bromid unter Bildung des Tribrom- α -Brom- β -acetyloxy-dihydroisosafröls $(\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{Br}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_3$.

Diese Verbindung läßt sich aufs neue mit Silberacetat umsetzen, und es entsteht genau wie beim entsprechenden Dibromderivat²⁾ unter gleichzeitiger Essigsäureabspaltung die β -Acetylverbindung des Tribromisosafrölglykols $(\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{Br}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_3$. Dieses Acetat liefert bei der Verseifung mit alkoholischem Kali das Tribromisosafrölglykol $(\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{Br}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Beim Glykol ist endlich der teilweise Abbau der Seitenkette durch Oxydation³⁾ geglückt. Bei der Einwirkung von Permanganat konnte in wäßriger Lösung das Tribrompiperonal $(\text{CH}_2\text{O}_2 :)\text{C}_6\text{Br}_3 \cdot \text{CHO}$, in Acetonlösung das Kaliumsalz der Tribrompiperonylsäure in hinreichender Ausbeute gewonnen werden.

Damit ist der Beweis einer vollständigen Substitution des aromatischen Kerns erbracht und die Konstitution des Pentabromids als Tribromisosafröldibromid endgiltig bewiesen.

Zur Darstellung des Glykols aus dem Oxyd diene noch ein zweiter Weg. Dieses bleibt beim Erhitzen mit Eisessig⁴⁾ oder mit Acetanhydrid unverändert, addiert aber diese Verbindungen, wenn man beim Erhitzen etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt. Das Eisessig-Additionsprodukt ist mit dem schon oben angeführten β -Acetat des Glykols identisch, das Acetanhydrid läßt dagegen bemerkenswerterweise das Diacetat entstehen. Beide Acetate lassen sich zum Glykol verseifen.

Das Verhalten des Oxyds gegen Eisessig bekundet eine erhöhte Stabilität, da es ihn nicht direkt beim Erhitzen addiert und bei gleichzeitiger Einwirkung der Schwefelsäure nicht in das β -Keton umgelagert wird.

Schließlich sei noch erwähnt, daß an das Tribrompropylenbrenzcatechin und dessen Dimethyläther Brom addiert wurde. Diese Addition erfolgte jedoch nur schwierig, und die Reindarstellung der Dibromide gelang nur so mühsam, daß von einer vom theoretischen Gesichtspunkt wünschenswerten Untersuchung dieser Dibromide vorläufig Abstand genommen werden mußte.

¹⁾ Zur Verseifung genügt 1 Mol. alkoholisches Kali unter gleichzeitiger Bildung von Essigäther.

²⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 3485 [1905]. ³⁾ Vergl. S. 1097.

⁴⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 3483 [1905].

Experimenteller Teil.

A. Verhalten des Isosafrols gegen überschüssiges Brom.

Von den zahlreichen Versuchen über das Verhalten des Isosafrols bei der Bromierung durch Zutropfen zu überschüssigem Brom seien in folgender Tabelle einige markante zusammengestellt.

	Iso- safrol g	Brom g	Versuchsbedingungen	Tetra- bromid	Penta- bromid
1.	20	120	In flacher Krystallierschale rasch zutropfen gelassen	sehr viel u. rein	nichts
2.	30	200	Auf dem Wasserbad in einem Kolben so rasch zutropfen gelassen, daß gegen Ende das überschüssige Brom zum größeren Teil verdampft war (60—63°)	desgl.	desgl.
3.	20	400			
4.	30	400			
5.	10	150	Bei 32—35° eingetropt, dann a) einen Teil sofort bei Zimmertemperatur durch Absaugen im Vakuum verdunstet b) einen Teil auf dem Wasserbad abdestilliert	etwas	viel
6.	5 g Tetra- bromid	200	Bei 33° eingetragen, sofort das Brom abdestilliert	kein	sehr viel rein

Die Aufarbeitung bei diesen Versuchen erfolgte gleichmäßig so, daß der Reaktionsrückstand nach dem Festwerden ein- bis zweimal mit Ligroin verrührt und diese Lösung abgossen wurde. Dadurch wird ein Teil des noch überschüssigen Broms entfernt, zugleich aber ein Teil leicht löslicher öliger Produkte, die sich bei allen solchen Bromierungen in der Regel bilden. Der jetzt pulvrige Rückstand wurde mit Ligroin (60—70°) wiederholt ausgekocht. Enthält er nur Tetrabromid, so geht er leicht vollständig in Lösung. Ist etwas Pentabromid beigemischt, so lösen sich die letzten Anteile sehr schwer, und werden dann weiter aus Benzol umkrystallisiert. Beim Auskrystallisieren der Ligroinauszüge erkennt man sehr leicht, ob reines Tetrabromid entstanden oder Pentabromid beigemischt ist, da jede Verbindung einen typischen Krystallhabitus besitzt. Reines Pentabromid löst sich nur sehr schwer in Ligroin.

Beim nochmaligen Umkrystallisieren einer nicht ganz reinen Tetrabromidfraktion bleibt das beigemengte Pentabromid größtenteils zurück, doch sind seine letzten Anteile nur sehr schwer auf diesem Wege zu entfernen, so daß ein solches Tetrabromid auch nach wiederholtem Umkrystallisieren noch nicht den richtigen Schmp. 129—130° zeigte.

Auch das Pentabromid erhält man, wenn Tetrabromid beigemischt war, durch Umkrystallisieren aus Benzol nicht leicht von dem verlangten Schmp. $196\frac{1}{2}$ — 197° . Hier führt aber das Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol sicher zum Ziel.

Aus den oben erwähnten öligen Nebenprodukten konnten bisher, allerdings recht mühsam, noch 2 weitere krystallisierte Bromierungsprodukte abgetrennt werden, eine Substanz vom Schmp. 129 — 130° und eine zweite vom Schmp. 166 — 168° . Beide zeigen den gleichen Bromgehalt: er stimmt mit dem des Isosafrolpentabromids überein. Ihre Natur bedarf noch der weiteren Aufklärung.

Leichter als durch Bromierung des Isosafrols mit überschüssigem Brom gewinnt man das Isosafroltetrabromid und -pentabromid, wie auch der Versuch 6 zeigt, wenn man von dem Bromisafroldibromid, bzw. von dem Dibromisafroldibromid ausgeht, und diese Verbindungen mit der berechneten Menge Brom behandelt. Der Übergang in das Tetrabromid vollzieht sich bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur, die Bildung des Pentabromids aus dem Tetrabromid geht erst bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad vor sich.

Eingehend sei nun noch die Darstellung von reinem Isosafrolpentabromid aus Isosafrol beschrieben.

Tribrom-isosafrol-dibromid. (Isosafrol-pentabromid).



Zu 400 g Brom läßt man 30 g Isosafrol unter öfterem Umschwenken so langsam zutropfen, daß sich die Temperatur zwischen 32° und 35° hält; der Bromwasserstoff muß dabei fast farblos (frei von Bromdämpfen) entweichen. Das überschüssige Brom destilliert man im Wasserbad ab. Es gehen 220 g Brom über, die unbeschadet des Bromwasserstoffgehalts für eine neue Bromierung Verwendung finden können. Der Rückstand erstarrt bald nach dem Ausgießen und wird durch Absaugen im Vakuum vom restlichen Brom befreit, dessen letzte Anteile durch Auskochen mit Ligroin (Sdp. 60 — 70°) entfernt werden. Dieses löst zugleich eine beträchtliche Menge dunklen Öles und etwa in Spuren entstandenes Tetrabromid heraus. Der mit Ligroin erschöpfte Rückstand wird dann aus Benzol und zuletzt aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Das Pentabromid bildet kleine undeutliche Warzen vom Schmp. 196.5 — 197° . Es ist in Äther, Alkohol und Ligroin sehr schwer, in Benzol in der Hitze ziemlich löslich.

I. 0.2796 g Sbst.: 0.2241 g CO_2 , 0.0379 g H_2O . — II. 0.2443 g Sbst.: 0.1935 g CO_2 , 0.0335 g H_2O . — III. 0.2919 g Sbst.: 0.2305 g CO_2 , 0.0337 g H_2O . — IV. 0.2641 g Sbst.: 0.2109 g CO_2 , 0.0334 g H_2O . — V. 0.1360 g Sbst.: 0.2300 g AgBr. — IV. 0.1803 g Sbst.: 0.3045 g AgBr.

	Berechnet für	Berechnet für	Gefunden			
	$C_{10}H_7O_2Br_5$.	$C_{10}H_9O_2Br_5$.				
C	21.47	21.40	21.9	21.6	21.5	21.8
H	1.26	1.62	1.5	1.5	1.3	1.4
Br	71,54	71.28	71.6	71.9		

Die Ausbeute an Pentabromid beträgt meist 65 % der Theorie, mitunter bis 75 %. Man kann auch mit 300 g Brom die gleiche Ausbeute erreichen, jedoch reguliert sich dann die Temperatur schwieriger, und es geht die Ausbeute schnell zurück.

B. Reduktion des Isosafrol-pentabromids.

Tribrom-isosafrol, $(CH_2O_2)_6C_6Br_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

50 g Pentabromid werden in 200 ccm Benzol und 100 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und 10 g Zinkstaub in kleinen Mengen zugesetzt. Zur Vollendung der anfangs lebhaften Reduktion wird noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der abfiltrierten und teilweise eingeeengten Lösung krystallisiert das Reaktionsprodukt beim Erkalten reichlich aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol schmilzt das Tribromisosafrol bei 110—111°. Aus der Mutterlauge kann nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure (zur Entfernung des Zinksalzes) durch weiteres Einengen noch etwas reines Produkt gewonnen werden, so daß die Ausbeute bis 93 % steigt.

Aus den letzten Mutterlaugen scheiden sich in geringer Menge Krystalle von anderer Form ab, die nicht analysenrein erhalten werden konnten.

I. 0.2485 g Sbst.: 0.2713 g CO_2 , 0.0436 g H_2O . — II. 0.2093 g Sbst.: 0.2292 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — III. 0.1433 g Sbst.: 0.2016 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2Br_3$. Ber. C 30.08, H 1.77, Br 60.13.
Gef. » 29.8, 29.9, » 2.0, 2.2, » 59.9.

Das Tribromisosafrol kann ohne merkliche Veränderung 1—2 Stunden mit überschüssigem Zinkstaub in Alkohol-Benzol-Lösung erhitzt werden; nach etwa 10 Stunden ist es aber vollständig weiterreduziert. Die entstandenen Produkte lassen sich nur schwierig trennen und reinigen. Das Hauptprodukt vom Schmp. 98.5—100° enthält noch zwei Bromatome.

I. 0.1822 g Sbst.: 0.2525 g CO_2 , 0.0440 g H_2O . — II. 0.1736 g Sbst.: 0.2419 g CO_2 , 0.0428 g H_2O . — 0.1670 g Sbst.: 0.1978 g AgBr.

$C_{10}H_8O_2Br_2$. Ber. C 37.50, H 2.52, Br 49.98.
Gef. » 37.8, 38.0, » 2.7, 2.8, » 50.4.

Ein anderes, nur in sehr geringer Menge rein erhaltenes Produkt vom Schmp. 147—150° zeigt den gleichen Bromgehalt.

0.1682 g Sbst.: 0.1992 g AgBr. Gef. Br 50.4.

Es ist von dem gleich hoch schmelzenden Reduktionsprodukt des Isosafroltetrabromids (s. u.) verschieden.

Ein noch vorhandenes drittes Reduktionsprodukt konnte nicht rein abgeschieden werden.

Tribrom-dihydroisosafröl, $(\text{CH}_2\text{O}_2)_6\text{C}_6\text{Br}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$.

10 g Pentabromid werden mit 30 ccm konzentrierter Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 $1\frac{1}{2}$ Stunden über freier Flamme gekocht, bis die letzten Kristalle zu einem dünnflüssigen Öl geschmolzen sind. Dieses wird nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, mit schwefliger Säure entfärbt und hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers als kristallinische Masse. Aus niedrig siedendem Petroläther erhält man Nadeln vom Schmp. $72-74^\circ$, die alkalilunlöslich sind.

0.2106 g Sbst.: 0.2367 g CO_2 , 0.0510 g H_2O . — 0.1599 g Sbst.: 0.2250 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_3$. Ber. C 29.93, H 2.26, Br 59.83.
Gef. » 30.6, » 2.7, » 59.9.

Wird das Tribromisosafröl in gleicher Weise mit Jodwasserstoff behandelt, so entsteht gleichfalls das Tribromdihydroisosafröl. Eine Aufspaltung der Methylengruppe ist in keinem der beiden Versuche beobachtet worden.

C. Reduktion des Tetrabrom- und Tribrom-isosafröls.

Dibrom-isosafröl, $(\text{CH}_2\text{O}_2)_6\text{C}_6\text{HBr}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$.

Man löst 50 g Isosafroltetrabromid in 200 ccm Benzol, fügt zur erkalteten Lösung 100 ccm Alkohol und einen Überschuß von Zinkstaub (10 g). Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit von selbst. Durch gutes Kühlen mit Wasser verhindert man zu lebhafte Erwärmung.

Das Dibromisosafröl kristallisiert dann bereits während der Reaktion reichlich aus. Nach vollendeter Umsetzung löst man es durch Erhitzen auf dem Wasserbad, und gewinnt es nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubs in feinen Nadeln vom Schmp. $149-150^\circ$.

0.2576 g Sbst.: 0.3520 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.1452 g Sbst.: 0.1674 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 37.5, H 2.52, Br 49.98.
Gef. » 37.3, » 2.6, » 49.1.

Brom-isosafröl, $(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)_6\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$.

40 g Bromisosafröldibromid werden in 160 g Benzol gelöst, abgekühlt, mit 20 g Alkohol vermischt und 10 g Zinkstaub zugegeben. Man schüttelt unter Vermeidung lebhafter Erwärmung einige Zeit um

und erhitzt dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad. Die Isolierung erfolgt durch Destillation im Vakuum.

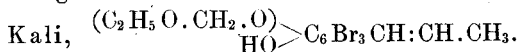
Das Reaktionsprodukt geht zum größten Teil von $165\text{--}170^\circ$ bei 16 mm Druck farblos über und wird nach einiger Zeit fest; Schmp. $30\text{--}33^\circ$. Aus sehr niedrig ($25\text{--}30^\circ$) siedendem Petroläther, der es noch leicht löst, kann es umkrystallisiert werden.

0.2504 g Sbst.: 0.1964 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 33.17. Gef. Br 33.4.

Das Isosafroldibromid reagiert in Eisessiglösung selbst bei starker Kühlung sehr lebhaft mit Zinkstaub. Das Reaktionsprodukt ist auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar, sondern liefert hierbei rot bis violett gefärbte, hochsiedende Destillate. Vermutlich tritt bei dieser Reaktion eine Polymerisation des ursprünglich entstehenden Isosafrols ein.

D. Aufspaltung des Tribrom-isosafrols durch alkoholisches



Je 5 g Tribromisosafrol werden mit 2.5 g Kalilauge und 100 ccm Alkohol in einem Autoklaven von $\frac{1}{4}$ L Inhalt 5—6 Stunden in einem Ölbad von $145\text{--}150^\circ$ erhitzt. Die resultierende schwarzbraune Lösung, aus der gelegentlich etwas unverändertes Ausgangsmaterial auskrystallisiert, wird nach Verjagen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser durch Ausäthern von jenem ganz befreit und sodann mit Kohlensäure gefällt. Der krystallinische Niederschlag wird wiederholt, event. unter Zusatz von Tierkohle, aus Ligroin, $40\text{--}50^\circ$, umkrystallisiert. Er bildet dann eine krystallinische Masse von nicht sehr scharfem Schmelzpunkt, der bis $96\text{--}99^\circ$ steigt.

Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung, die langsam in violett übergeht.

Die Ausbeute schwankt zwischen 2—3 g.

0.1169 g Sbst.: 0.1470 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}_3$. Ber. Br 53.91. Gef. Br 53.5.

Die Verbindung ist gegen Säuren sehr empfindlich und wird dadurch sehr leicht zum

Tribrom-propylen-brenzcatechin, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{Br}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, verseift. Es genügt dazu 1-stündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Aus der stark eingeengten Lösung fällt durch Verdünnen mit Wasser das Brenzcatechin fest aus und wird aus Ligroin vom Sdp. $60\text{--}70^\circ$ wiederholt umkrystallisiert.

Die Krystalle enthalten noch Krystallalkohol und schmelzen unscharf. Zur Analyse wurde die Verbindung nach dem Trocknen im Vakuum aus Petroläther umkrystallisiert; sie schmilzt dann bei 111—113°.

1.0606 g lufttrockne Sbst. verliert im Vakuum bei 90° in 8 Stunden 0.0302 g = 2.85 %.

0.2054 g getrocknete Sbst.: 0.2983 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br_3$. Ber. Br 62.00. Gef. Br 61.8.

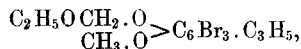
Der Dimethyläther, $(CH_3O)_2C_6Br_3.C_3H_5$, wurde durch Einwirkung von viel Dimethylsulfat und wäßriger Kalilauge auf das Brenzcatechin gewonnen. Er ist in Äther leicht, in Ligroin vom Sdp. 40—50° schwer löslich.

Aus letzterem wurden prächtige flache Nadeln vom Schmp. 98—99.5° erhalten.

0.1758 g Sbst.: 0.2371 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_2Br_3$. Ber. Br 57.81. Gef. Br 57.4.

Auf gleiche Weise wurde aus dem Äthoxymethyläther des Tribrompropylenbrenzcatechins der zugehörige Methyläther,



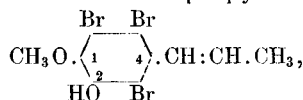
aus niedrig siedendem Petroläther in Nadeln vom Schmp. 78—80° gewonnen.

0.1909 g Sbst.: 0.2338 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_3Br_3$. Ber. Br 52.26. Gef. Br 52.1.

Der daraus durch Verseifung mit wenig Schwefelsäure in alkoholischer Lösung erhaltene.

Monomethyläther des Tribrompropylenbrenzcatechins:



bildet, aus Benzin umkrystallisiert, flache Nadeln vom Schmp. 135—137°.

0.1887 g Sbst.: 0.2646 g AgBr.

$C_{10}H_9O_2Br_3$. Ber. Br 59.83. Gef. Br 59.7.

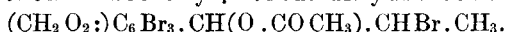
Das Diacetat des Tribrompropylenbrenzcatechins, $(CH_3CO.O)_2.C_6Br_3.C_3H_5$, wurde durch Acetylierung mit Acetylchlorid in Pyridinlösung dargestellt. Aus Benzin vom Sdp. 60—70° umkrystallisiert, bildet es derbe Krystalle vom Schmp. 128—130°.

0.1667 g Sbst.: 0.1980 g AgBr.

$C_{13}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 50.93. Gef. Br 50.5.

E. Umsetzungen des Isosafrolpentabromids.

Tribrom- α -acetoxy- β -brom-dihydroisofafrol,



25 g Pentabromid werden in 100 ccm Toluol gelöst und mit 10 g Silberacetat 3 Stunden gekocht; aus der filtrierten Lösung krystalli-

siert das Acetat reichlich und sehr rein aus. Ausbeute fast theoretisch. Aus Benzol umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 178—180°.

0.1476 g Sbst.: 0.2081 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_4Br_4$. Ber. Br 59.46. Gef. Br 60.0.

Mit Natriumacetat setzt sich das Pentabromid beim Erhitzen in alkoholischer oder Eisessiglösung gleichfalls um, jedoch nicht vollständig. Die erhaltenen, schwer umzukrystallisierenden Produkte haben den Schmp. 140—160°.

Quantitative Bestimmung der Bromabspaltung im Pentabromid:

a) 2.1350 g Pentabromid wurden in 20 g Toluol mit 2 g Silberacetat 3 Stdn. gekocht und lieferten 0.7294 g AgBr.

Ber. Br 14.31. Gef. Br 14.54.

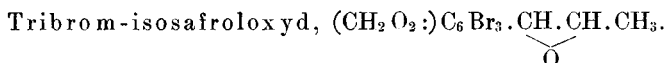
b) 2.0371 g Pentabromid wurden in alkoholischer Lösung mit 0.7 g Silberacetat 2 Stdn. gekocht und lieferten 0.6770 g AgBr.

Gef. Br 14.14.

c) 1.0063 g Pentabromid, mit alkoholischem Silbernitrat $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, gaben 0.4406 g AgBr, d. i. 18.6 % Br. Aus der alkoholischen Lösung kommen kleine derbe Krystalle vom Schmp. 130—135 heraus, die bei höherem Erhitzen verpuffen.

d) 3.9886 g Pentabromid, mit 2.5 g $AgNO_3$ in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erhitzt, scheiden nach 7 Stdn. 2.0575 g AgBr, nach weiteren $4\frac{1}{2}$ Stdn. insgesamt 2.2514 g AgBr = 24.0 % Br ab. Das Filtrat, im Autoklaven noch einige Stunden auf 100° erhitzt, scheidet noch 0.3244 g AgBr, zusammen 27.5 % Br, ab; für 2 Br ber.: 28.62 %. Aus der Lösung wurde ein braunes Öl erhalten.

Das Tribromisosaftrol gibt an alkoholische Silbernitratlösung kein Brom ab.



10 g Tribrom- α -acetoxy- β -bromdihydroisosaftrol werden in 400 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Kali versetzt. Nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade beginnt das Oxyd, reichlich in feinen Nadeln auszukrystallisieren.

Ausbeute an sofort sehr reiner Substanz 7.3 g (ber. 7.7 g); Schmp. 201—202°.

0.1379 g Sbst.: 0.1482 g CO_2 , 0.0242 g H_2O . — 0.1095 g Sbst.: 0.1491 g AgBr.

$C_{10}H_7O_3Br_3$. Ber. C 28.92, H 1.70, Br 57.81.

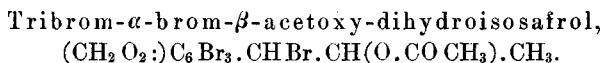
Gef. » 29.30, » 2.00, » 57.90.

Mit dem Oxyd erweist sich eine Substanz identisch, die in geringer Menge bei der Einwirkung von Permanganat auf das Pentabromid erhalten wird. Da das Oxyd vom Permanganat nicht weiter

angegriffen wird, dieses aber den restlichen, angegriffenen Teil des Pentabromids weitgehend oxydiert, so beruht die Bildung des Oxyds vermutlich auf einer eigenartigen, sekundären Alkaliwirkung.

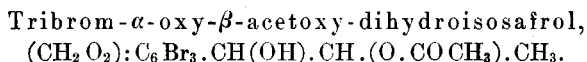
Das Oxyd liefert bei der Einwirkung von alkoholischem Kali unter Druck ebenso wie das Pentabromid nur ölige und verharzte Produkte.

Das Oxyd addiert sehr leicht Acetylbromid¹⁾, bleibt jedoch beim Erhitzen mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid unverändert. Fügt man aber hierbei einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so tritt Bildung eines Mono-, bezw. Diacetats des Tribromisosaftrols ein.



Übergießt man das Tribromisosaftroxyd mit einem kleinen Überschuß von Acetylbromid, so verflüssigt sich alles, um rasch zu einem harten Kuchen zu erstarren.

Nach dem Absaugen des überschüssigen Acetylbromids im Vakuum hinterbleibt die farblose, reine Verbindung, die, aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, sofort den Schmp. 179—181° gibt. Mit der isomeren α -Acetoxyverbindung gemischt, zeigt sie den Mischungsschmelzpunkt 150—155°.



Die α -Brom- β -acetoxyverbindung setzt sich beim Erhitzen mit etwas überschüssigem Silbernitrat in Toluollösung um, jedoch etwas langsamer als das Pentabromid. Beim Einengen der filtrierten Toluollösung destillieren erhebliche Mengen freier Essigsäure über. Es wurden 80—90 % der auf 1 Mol. berechneten Menge gefunden²⁾. Aus dem Toluolrückstand wird durch Petroläther ein farbloses, dickes Öl gefällt; es ist in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich und läßt sich durch wiederholte Behandlung mit Alkohol und Äther ziemlich mühsam krystallisiert erhalten. Die kleinen undeutlichen Krystalle halten Krystallalkohol zurück und schmelzen unscharf bei 165—168°.

Erst nach längerem Trocknen bei 130° werden sie gewichtskonstant und schmelzen dann, nochmals aus Äther umkrystallisiert, bei 174—175°.

¹⁾ vergl. diese Berichte **38**, 3484 [1905].

²⁾ vergl. diese Berichte **38**, 3485 [1905].

Dieses Produkt wurde analysiert:

0.2095 g Sbst.: 0.2485 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_3Br_3$. Ber. Br 50.51. Gef. Br 50.5.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wird annähernd 1 Mol. Kalilauge verbraucht, und es entsteht das

Tribrom-isosafrolykyl, $(CH_2O_2)C_6Br_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$.

Aus der alkoholischen Verseifungslösung wird durch Wasser ein Öl gefällt, daß zum größeren Teil in Äther leicht löslich ist; ein nicht unerheblicher Teil ist aber in Äther fast unlöslich und wird durch Lösen in Alkohol und Wiederfällen mit Äther beseitigt¹⁾. Der in Äther lösliche Teil liefert das Glykol in kleinen Warzen vom Schmp. 159—161°, die bei schnellem Erhitzen schon bei 110° Sinterung zeigen. Sie enthalten noch Krystallalkohol und wurden für die Analyse bei 130° getrocknet.

0.1495 g Sbst.: 0.1946 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4Br_3$. Ber. Br 55.40. Gef. Br 55.4.

Werden die getrockneten Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert, so verlieren sie bei neuerlichem Trocknen 9.45 % Alkohol (für 1 Mol. Alkohol ber. 9.60 %).

Diacetat des Tribrom-isosafrolykyls,
 $(CH_2O_2)C_6Br_3.CH(O.COCH_3).CH(O.COCH_3).CH_3$.

Tribromisofroloxyd geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure leicht in Lösung. Beim Erkalten kommen kleine, derbe Krystalle heraus, die, aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, bei 154—156° schmelzen.

0.1706 g Sbst.: 0.1855 g AgBr.

$C_{14}H_{13}O_6Br_3$. Ber. Br 46.40. Gef. Br 46.3.

Erhitzt man das Oxyd in analoger Weise mit Eisessig und etwas konzentrierter Schwefelsäure, so gewinnt man ein schwierig rein zu erhaltendes Produkt vom Schmp. 167—172°, das mit dem β -Acetat des Glykols (s. o.) identisch ist.

F. Oxydation des Tribrom-isosafrolykyls.

Tribrom-piperonal, $(CH_2O_2)C_6Br_3.CHO$.

1.75 g Glykol wurden mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Permanganat mehrere Stunden auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der Rotfärbung erwärmt. Der abfiltrierte Niederschlag hinterließ nach dem Waschen mit schwefliger Säure 1.4 g Substanz. Durch Umkry-

¹⁾ enthält 43.5 % Br.

stallisieren aus Alkohol wurde das Piperonal, das in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist und daraus in Nadeln gut auskrystallisiert, in der Menge von 1 g gewonnen. Aus der eingeeengten Mutterlauge wurden 0.4 g unverändertes Glykol abgeschieden. Das Piperonal schmilzt bei 197—201°.

0.1722 g Sbst.: 0.2509 g AgBr.

$C_8H_8O_3Br_3$. Ber. Br 62.00. Gef. Br 62.0.

Das Semicarbazon des Tribrom-piperonals, in alkoholischer Lösung bereitet und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet schöne Nadeln, die sich bei 240° bräunen, ohne zu schmelzen. Für die Analyse wurde bei 130° getrocknet; die im Vacuumexsiccator vorgetrocknete Substanz verlor hierbei an 20 %.

0.1706 g Sbst.: 0.2173 g AgBr.

$C_9H_6O_3N_3Br_3$. Ber. Br 54.02. Gef. Br 54.2.

Tribrom-piperonylsäure, $(CH_2O_2)_6C_6Br_3.COOH$.

1 g Glykol wurde in Acetonlösung mit 1 g Permanganat in Acetonlösung bei Zimmertemperatur gemischt und bis zur Entfärbung mehrere Stunden stehen gelassen. Der Braunsteinniederschlag enthält kein Reaktionsprodukt; durch Einengen der Acetonlösung krystallisiert das Kaliumsalz der Piperonylsäure aus. Diese wurde aus der wäßrigen Lösung des Salzes mit Salzsäure als feines Krystallpulver, Schmp. 233°, in einer Menge von etwa 0.1 g erhalten.

0.0712 g Sbst.: 0.0995 g AgBr.

$C_8H_8O_4Br_3$. Ber. Br 59.54. Gef. Br 59.5.

Beim vollständigen Einengen der Acetonmutterlauge bleibt ein harziges Öl zurück.

G. Dibromide des Tribrom-propylen-brenzcatechins und seines Dimethyläthers.

Tribrom-propylen-brenzcatechin-dibromid,

$(HO)_2C_6Br_3.CHBr.CHBr.CH_3$.

Die Addition des Broms an das Brenzcatechin wurde im Sonnenlicht in Tetrachlorkohlenstofflösung ausgeführt. Die Absorption erfolgt mit mäßiger Geschwindigkeit und kaum vollständig.

Durch Absaugen des Lösungsmittels und des überschüssigen Broms wurde ein dickliches Öl erhalten, das in Ligroin bei 60—70° gelöst wurde. Aus der Lösung scheidet sich zuerst wieder ein Öl ab; aus der davon abgegossenen Lösung krystallisiert nach dem Verdünnen mit niedrig siedendem Petroläther das Dibromid in kleinen, kugeligen Krystallwarzen vom Schmp. 85—90°.

0.1950 g Sbst.: 0.3335 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br_5$. Ber. Br 73.11. Gef. Br 72.7.

Der Dimethyläther des Tribrompropylenbrenzcatechins liefert bei der Addition von Brom ein noch viel schwerer krystallisierendes Dibromid.

Aus der Lösung des Reaktionsproduktes in Ligroin bei 60—70° scheidet niedrig siedender Petroläther ein dünnflüssiges Öl ab, welches jetzt nach mehrwöchentlichem Stehen die ersten Anfänge einer Krystallisation zeigt.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Grälert, spreche ich für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

Dr. Paul Hoerings Privatlaboratorium, Berlin N.W. 87.

156. Franz Fischer:

Über die Darstellung von Argon aus Luft mit Calciumcarbid.

(Vorläufige Mitteilung nach Versuchen von E. B. Maxted u. G. Iliovici.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. März 1907.)

Eine in Nr. 9 des Jahrganges 1907 der Zeitschrift für Elektrochemie soeben erschienene Untersuchung von G. Bredig »Über Kalkstickstoff« veranlaßt mich zu einer vorläufigen Mitteilung.

Meine Mitarbeiter und ich haben nämlich die Absorption des Stickstoffs durch Calciumcarbid ebenfalls untersucht, aber nicht, wie Bredig, dieser Reaktion selbst willen, sondern weil wir ein Verfahren brauchten, das uns Argon aus Luft auf billigem Wege liefern sollte. Wir haben dazu eine Carbidmischung verwendet, die uns die Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln in entgegenkommener Weise zur Verfügung gestellt hat, die Mischung enthält 10 % Chlorcalcium. Im Einklang mit den Angaben der Gesellschaft und den neuesten Untersuchungen von Bredig haben auch wir beobachtet, daß bereits bei 800° das Gemisch Stickstoff äußerst lebhaft absorbiert, während reines Calciumcarbid bei der gleichen Temperatur kaum reagiert.

Da auch der Sauerstoff der Luft leicht durch solches Carbidge-misch absorbiert wird unter Bildung von Calciumoxyd und Abscheidung von Kohle (auch Kohlendioxyd und Kohlenoxyd setzen sich nach Frank [vergl. Chem. Zentralblatt 1905, II S. 1894] mit Carbid zu Calciumoxyd und Kohle um), so war damit, sobald wir uns von der Richtigkeit unserer Voraussetzungen überzeugt hatten, der Weg gegeben, auf dem wir große Mengen von Argon leicht gewinnen konnten.