

A stellt wohl die vollständig, B die annähernd reine trans-Form dar. C und D bestehen wahrscheinlich zur Hauptsache aus dem cis-Isomeren, dem noch gewisse Mengen der trans-Form beigemengt sein dürften.

A.	3,582 mg Subst. gaben	7,867 mg CO ₂ und	2,687 mg H ₂ O
B.	3,714 mg Subst. gaben	8,143 mg CO ₂ und	2,755 mg H ₂ O
C.	3,803 mg Subst. gaben	8,291 mg CO ₂ und	2,874 mg H ₂ O
D.	3,720 mg Subst. gaben	8,127 mg CO ₂ und	2,741 mg H ₂ O
	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ N ₂	Ber. C 59,98	H 8,39%
	A.	Gef. „ 59,94	„ 8,39%
	B.	Gef. „ 59,84	„ 8,30%
	C.	Gef. „ 59,50	„ 8,46%
	D.	Gef. „ 59,62	„ 8,25%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

134. Bromierungen mit Brom-succinimid bei Gegenwart von Katalysatoren, II

von H. Schmid.

(24. VI. 46.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ konnten wir zeigen, dass geringe Zusätze von Dibenzoylperoxyd die Bromierungsreaktion von Ziegler katalysierten, und zwar derart, dass einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, andererseits aber auch Bromierungen durchführbar werden, bei denen unter Standardbedingungen keine Reaktion eintritt. Toluol liefert unter diesen Bedingungen in glatter Reaktion Benzylbromid. Benzol hingegen ist auch mit Peroxydzusatz selbst beim 8-stündigen Sieden mit Brom-succinimid in Tetra-chlorkohlenstoff nicht zur Reaktion zu bringen.

Wir haben nun gefunden, dass sich auch Benzol mit Brom-succinimid umsetzt, wenn die Reaktion in Gegenwart von wasserfreien anorganischen Salzen wie AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃ oder von konz. Schwefelsäure vorgenommen wird. Zur Bromierung wird ein Überschuss von Benzol (als Lösungsmittel und um die Bildung höher bromierter Produkte einzuschränken) mit Brom-succinimid und dem Katalysator unter mechanischem Rühren bis zum Verschwinden des aktiven Halogens erwärmt. Zum Unterschied von den durch Peroxyd katalysierten Bromierungen, zu denen etwa 5 Molprozent des Peroxyds erforderlich sind, muss in den durch AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃ usw. katalysierten Reaktionen 1 Mol des Katalysators, bezogen auf das

¹⁾ Schmid und Karrer, Helv. **29**, 573 (1946).

eingesetzte Brom-succinimid, angewandt werden. Bei einem Versuch mit nur 0,1 Mol AlCl_3 erhielt man Brombenzol nur in schlechter Ausbeute; ein grosser Teil des Brom-succinimids wurde unter Abspaltung von elementarem Brom zersetzt und aus dem Reaktionsgemisch liess sich Dibrom-maleinsäure-imid vom Smp. 225° isolieren. Dieser Stoff wurde schon früher bei der energischen Bromierung von Succinimid aufgefunden¹⁾.

Dass es sich bei diesen Bromierungen um eine echte Katalyse durch das zugesetzte anorganische Salz handelt und dass nicht einfach zunächst eine Zersetzung des Brom-succinimids unter Abspaltung von freiem Brom eintritt, welches dann in üblicher Weise substituieren könnte, geht daraus hervor, dass bei richtig verlaufener Reaktion kein oder nur sehr wenig Brom freigesetzt wird und dass nur sehr wenig Halogenwasserstoff entweicht. Zudem liegen die Ausbeuten an Brombenzol fast stets höher als 50%. Wir haben uns durch einen Blindversuch überzeugt, dass bei der Aufarbeitung unserer relativ kleinen Versuchsansätze, die ohne sonderliche Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt worden sind, nur etwa 70–80% des tatsächlich vorhandenen Brombenzols wiedergefunden werden. Die in der nachfolgenden Tabelle 1 angeführten Ausbeuteangaben stellen daher Minimalwerte dar und besitzen nur orientierenden Charakter. Das gleiche gilt auch für die in der Tabelle 2 enthaltenen Zahlen.

Tabelle 1.
Bromierung von Benzol

Katalysator	Ausbeuten in %, bezogen auf Brom-succinimid		
	Brombenzol	p-Dibrombenzol	1,2,4,5-Tetra-brombenzol
AlCl_3	67,2	—	—
ZnCl_2	54,4	9,1	—
FeCl_3	51	6,5	—
H_2SO_4	40,5	6,9	2,8

Bemerkenswert ist die Katalysatorwirkung der Schwefelsäure, die, wie wir noch an einem andern Beispiel sehen werden, die Bildung von Polybrom-Substitutionsprodukten begünstigt.

Ferner haben wir noch Bortrifluorid und Kobalt(II)-chlorid auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Mit dem ersteren trat wegen der erforderlichen tiefen Temperatur keine Reaktion ein, das letztere war als Katalysator nur wenig geeignet.

Interessant war die Frage der Wirkungsweise dieser Zusätze bei der Bromierung des Toluols mit Brom-succinimid. Wie aus der Tabelle 2 zu entnehmen ist, findet dabei überwiegend Kernbromierung statt. Die Bildung des Benzylbromids, des alleinigen Reak-

¹⁾ Ciamician und Silber, B. 17, 556 (1884).

tionsproduktes mit dem Peroxydkatalysator, ist stark eingeschränkt bzw. unterbunden. Wir haben also ähnliche Verhältnisse, wie sie schon seit langem bei der Bromierungsreaktion mit elementarem Brom bekannt sind: werden Toluol und Brom bei etwa 100° oder unter Belichtung zur Reaktion gebracht, so erfolgt die Halogenisierung nahezu quantitativ in der Seitenkette. Völlig anders spielt sich die Reaktion bei der Gegenwart von Katalysatoren ab; bereits geringe Mengen von Aluminiumchlorid oder Eisen(III)-bromid beschleunigen die Kernsubstitution in einem Masse, dass die Seitenkettenbromierung gänzlich in den Hintergrund tritt. Ähnliche Effekte lassen sich mit Brom-succinimid erzielen, wobei Peroxyde die Seitenkettenbromierung, Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid usw. die Kernreaktion veranlassen.

Tabelle 2.
Bromierung von Toluol.

Katalysator	Ausbeuten in %, bezogen auf Brom-succinimid					
	Benzyl- ¹⁾ bromid	Bromtoluol	Dibromtoluol	Tribromtoluol	Tetrabr. toluol	Pentabr. toluol
AlCl ₃	0	71	—	—	—	—
ZnCl ₂	~ 2-4	54	—	—	—	—
FeCl ₃	0	60,6	—	—	—	Spuren
H ₂ SO ₄	7,8	20,7	1,7	3,0	6,8	8,3

Die Konstitution des erhaltenen Bromtoluols haben wir in einem Fall (aus dem Versuch mit Eisen(III)-chlorid) durch Oxydation mit Salpetersäure zur p-Brombenzoesäure sichergestellt. Aus den Mutterlaugen dieser Säure konnte in geringer Menge auch die isomere o-Brombenzoesäure isoliert werden. Aus den Mengenverhältnissen der beiden Säuren errechnet sich das Verhältnis von p : o-Verbindung = 27 : 1.

Bei Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator tritt die Tendenz zur Bildung höher bromierter Produkte in Erscheinung. Wir haben hier sämtliche Bromierungsstufen vom Pentabromtoluol bis zum Bromtoluol in reiner Form fassen können. Das erhaltene Dibromtoluol stellte ein Gemisch von mindestens zwei Isomeren dar; die bei der Salpetersäureoxydation anfallenden Dibrombenzoesäuren haben wir aber infolge der geringen Mengen nicht voneinander trennen können. Tri- und Tetrabromtoluol hingegen sind einheitlich; auf Grund des Schmelzpunktes kommt ihnen die Struktur des 2,4,5-Tribromtoluols und des 2,3,4,5-Tetrabromtoluols zu. Experimentelle Einzelheiten sind im Versuchsteil näher ausgeführt.

¹⁾ Der Gehalt an Benzylbromid wurde durch Titration mittels wässrig-alkoholischer Silbernitratlösung ermittelt: *van der Laan*, R. 26, 18 (1906).

In einem Falle (Aluminiumchlorid) haben wir versucht, die Reaktion in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel auszuführen. Die Resultate waren aber sehr wenig befriedigend. Andere organische Solvenzien haben wir noch nicht untersucht.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von N-Brom-succinimid auf Benzol bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren.

1. Dibenzoylperoxyd. 20 cm³ trockenes Benzol wurden mit 2,000 g Brom-succinimid und 25,4 mg (5 Molprozent) Dibenzoylperoxyd 9 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung färbte sich durch ausgeschiedenes Brom rotbraun. Nach dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt mit Wasser in eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumjodidlösung gespült, der Kühler nachgewaschen und das ausgeschiedene Jod titrimetrisch bestimmt. Im Vergleich zu einer Vergleichsprobe (2,000 g Brom-succinimid und 25,4 mg Peroxyd) waren dann 0,285 g, das sind 14,2% des eingesetzten Brom-succinimids verbraucht. Dieser Verbrauch dürfte aber grossenteils durch Bromverluste während der Reaktion bedingt gewesen sein, denn bei der Aufarbeitung des Ansatzes konnte kein Brombenzol nachgewiesen werden.

2. Aluminiumchlorid. Zu einer Mischung von 30 cm³ reinem Benzol und 15 g Brom-succinimid fügte man unter Umschwenken in kleinen Portionen 11,8 g frisch im Vakuum sublimiertes Aluminiumchlorid (1 Mol bezogen auf das Brom-succinimid). Die Reaktionsmischung erwärmte sich dabei deutlich. Nach der Zugabe von weiteren 30 cm³ Benzol erhitzte man während 4 Stunden zum gelinden Sieden. Das Reaktionsgemisch färbte sich allmählich braun bis schwarz, und es traten in geringem Masse Halogenwasserstoffdämpfe auf. Nach beendeter Reaktion wurde auf Eiswasser gegossen, die Benzolschicht mit 1-proz. wässriger Kalilauge und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen das Benzol über einem kleinen Fraktionieraufsatz entfernt. Den Rückstand haben wir fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf, der bis 145° (730 mm) überging, destillierte die Hauptmenge bei 145—156°. Rückstand war nur wenig vorhanden. Nach nochmaliger Destillation erhielt man 8,9 g Brombenzol vom Sdp. _{730 mm} = 150—151,5°, das sind 67,2% der Theorie (bezogen auf eingesetztes Brom-succinimid).

C ₆ H ₅ Br (156,96)	Ber. C 45,91	H 3,21%
	Gef. „ 46,13	„ 3,29%

Als dieselbe Reaktion nur mit $\frac{1}{10}$ Mol Aluminiumchlorid (bezogen auf eingesetztes Brom-succinimid) ausgeführt wurde, färbte sich die Reaktionsmischung durch ausgeschiedenes Brom stark rotbraun. Die Aufarbeitung lieferte nur sehr wenig Brombenzol, hingegen entstand in grösserer Menge Dibrom-maleinsäure-imid vom Smp. 225°, welches nach der üblichen Aufarbeitung und Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wurde. Dieser Stoff läßt sich auch durch Einwirkung von Brom auf Succinimid herstellen¹⁾.

3. Zinkchlorid. 30 cm³ Benzol wurden mit 20 g Brom-succinimid und 15,4 g fein gepulvertem, wasserfreiem Zinkchlorid 16 Stunden unter Rückfluss und Wasserausschluss gekocht, wobei sich in geringem Masse Brom bildete. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt, nach einiger Zeit gelinde im Wasserbad erwärmt und die Benzolschicht abgetrennt. Die wässrige Lösung haben wir mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hat man mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Lauge gewaschen und den nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen:

Vorlauf bis Sdp. 150° (730 mm)

Fr. I Sdp. 150—170° (730 mm), 9,6 g d. h. 54,4% der Theorie	} bezogen auf Brom-succinimid
Fr. II Sdp. 170—210° (730 mm), 1,2 g d. h. 9,1% der Theorie	

¹⁾ Ciamician und Silber, B. 17, 553 (1884).

Aus Fraktion I erhielt man bei nochmaliger Destillation reines Brombenzol. Fraktion II kristallisierte fast vollständig und stellte p-Dibrombenzol dar. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Alkohol 91°.

4. Schwefelsäure. Zu einer Mischung von 30 cm³ Benzol und 13,3 g Bromsuccinimid setzte man 4,0 cm³ (= 7,35 g; 1 Mol) konz. Schwefelsäure, wobei Zusammenbacken des Kolbeninhaltes und schwache Erwärmung auftraten. Unter Wasserausschluss wurde 10 Stunden bei etwa 80° gerührt, wobei sich zwei flüssige Phasen ausbildeten. Nach der üblichen Aufarbeitung entfernte man das Lösungsmittel über einem kleinen Fraktionieraufsatz und destillierte den Rückstand aus einem *Claisen*-Kolben.

Vorlauf bis	Sdp. 150° (730 mm)
Fraktion I	Sdp. 150—170° (730 mm)
Fraktion II	Sdp. 170—205° (730 mm), teilweise kristallisierend
Rückstand.	

Der Vorlauf wurde nochmals destilliert und die oberhalb 150° übergierenden Anteile mit der Fraktion I vereinigt. Daraus erhielt man schliesslich 4,34 g Brombenzol vom Sdp. 150—155°. Den Nachlauf dieser Destillation vereinigte man mit Fraktion II und dem Rückstand der ersten Destillation und schloss eine Destillation aus dem Kugelhörnchen an. (13 mm Druck.)

Vorlauf	60—70° (Luftbad)	Brombenzol 0,4 g
Fraktion I	70—80° (Luftbad)	Brombenzol + p-Dibrombenzol
Fraktion II	90—105° (Luftbad)	p-Dibrombenzol
Fraktion III	120—140° (Luftbad)	Öl, später erstarrend (0,206 g)
Fraktion IV	150—160° (Luftbad)	—
Rückstand:	Harze und vermutlich etwas Succinimid.	

Aus den Fraktionen I und II erhielt man 0,604 g p-Dibrombenzol. Fraktion III wurde aus Aceton umkristallisiert und anschliessend im Kugelrohr bei 135—140° (Luftbad) und 13 mm sublimiert. Die Verbindung erwies sich nach ihrem Schmelzpunkt 176—179° als 1,2,4,5-Tetrabrombenzol.

C ₆ H ₂ Br ₄ (393,74)	Ber. C 18,30	H 0,51	Br 81,19%
	Gef. „ 18,59	„ 0,79	„ 80,50%

Die Ausbeuten an den 3 Reaktionsprodukten betragen demgemäss, bezogen auf angewandtes Bromsuccinimid:

Brombenzol	40,5% der Theorie
p-Dibrombenzol	6,9% der Theorie
1,2,4,5-Tetrabrombenzol	2,8% der Theorie.

5. Eisen(III)-chlorid. 30 cm³ Benzol, 11,0 g Bromsuccinimid und 10,81 g frisch hergestelltes, wasserfreies Eisen(III)-chlorid wurden 8 Stunden auf 70—80° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung haben wir das Rohprodukt destilliert, wobei man 4,35 g Brombenzol vom Sdp. 730 mm 155° erhielt. Aus den höhersiedenden Nachläufen liessen sich noch 0,6 g Brombenzol und 0,47 g p-Dibrombenzol gewinnen. Die Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Bromsuccinimid, betragen demnach: Brombenzol 51% und p-Dibrombenzol 6,5% der Theorie.

B. Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf Toluol bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren.

1. Aluminiumchlorid. 9,7 g Bromsuccinimid wurden mit 8,00 g wasserfreiem Aluminiumchlorid gut vermischt und dann mit 25 cm³ trockenem Toluol versetzt. Unter Wasserausschluss wurde zunächst 3¼ Stunden bei 55° gerührt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei dunkel, Bromabspaltung trat jedoch nicht ein. Nun haben wir bei 75° so lange gerührt, bis eine Probe mit Kaliumjodidstärkepapier kein aktives Brom mehr anzeigte. Man goss hierauf auf Eis, ätherte aus und wusch den Ätherauszug mit

kaltm Wasser. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel über einem Fraktionier-
aufsatz entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt 6,62 g, d.h. 71%
der Theorie, p-Bromtoluol vom Sdp. 730 mm 180—184°. Die Bildung von Benzylbromid
konnte nicht beobachtet werden.



Bedeutend schlechter verlief ein Umsatz, bei welchem Schwefelkohlenstoff als Lö-
sungsmittel zur Anwendung kam. Bei der Aufarbeitung eines Versuches mit 5 g Toluol,
25 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff, 8,00 g Aluminiumchlorid und 9,7 g Brom-succin-
imid erhielt man schliesslich ein Gemisch von Bromtoluol und Benzylbromid, aus wel-
chem beim Erwärmen mit Trimethylamin 0,3 g Benzyl-trimethylammoniumbromid (ent-
sprechend 0,22 g Benzylbromid) erhalten wurde. Aus dem mit Trimethylamin nicht um-
gesetzten Anteil liessen sich 0,47 g Bromtoluol isolieren. Schwefelkohlenstoff scheint dem-
nach als Lösungsmittel für derartige Umsätze wenig geeignet zu sein.

2. Zinkchlorid. 20 cm³ Toluol, 10,38 g Brom-succinimid und 8,04 g gepulvertes,
wasserfreies Zinkchlorid wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss langsam auf
80° (Badtemperatur) erwärmt und dann die Reaktionsmischung 1,5 Stunden bei dieser
Temperatur gehalten. Die Kaliumjodidstärkepapierprobe war nun negativ. Nach dem
Zersetzen mit Eiswasser wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und vorsichtig abdestil-
liert. Die bei der Destillation des Rückstandes zwischen 170—200°/730 mm übergehende
Fraktion wog 5,6 g (58% der Theorie). Das nach nochmaliger Destillation erhaltene
Bromtoluol enthielt noch Spuren Bromwasserstoff und etwa 2—4% Benzylbromid (er-
mittelt durch eine Titration mit 0,1-n. Silbernitratlösung).

3. Eisen(III)-chlorid. 35 cm³ Toluol, 12,2 g Brom-succinimid und 13,85 g
wasserfreies Eisen(III)-chlorid wurden 6,5 Stunden bei 60° gehalten. Man beobachtete
geringe Bromausscheidung und Halogenwasserstoffentwicklung. Man goss auf Eiswasser,
ätherte aus und wusch den Ätherauszug mit 1-proz. wässriger Salzsäure und mit Koch-
salzlösung. Nach dem Trocknen wurde der vom Äther befreite Rückstand aus einem
Claisen-Kolben destilliert. Die zwischen 160—205°/730 mm übergehende Fraktion wog
7,1 g (60,6% der Theorie), woraus bei nochmaliger Destillation reines Bromtoluol vom
Sdp. 182—186° erhalten wurde. Den Rückstand der ersten Destillation haben wir bei
0,01 mm im Kugelrohr weiter fraktioniert. Bis 140° sublimierten bzw. destillierten in
geringer Menge verschiedene, höher bromierte Toluole, bei 150—160° sublimierten gelbe
Nädelchen, die nach Umlösen aus Methanol, Hochvakuumsublimation, Umkrystallisation
aus Methanol unter Druck und nochmaliger Hochvakuumsublimation schliesslich bei
275° (unkorr.) schmolzen und reines Pentabromtoluol darstellten.

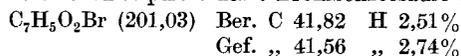


Zum Beweis der Konstitution des gebildeten Bromtoluols wurden 3,706 g mit 8 cm³
konz. Salpetersäure und 8 cm³ Wasser 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach 8 Stun-
den hat man nochmals 4 cm³ konz. Salpetersäure zugefügt. Nach dem Abkühlen wurde
abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Gewicht der bereits recht reinen p-Brom-
benzoesäure 3,296 g, d.h. 76% der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Aceton 245°.

Die wässrige Mutterlauge der Salpetersäureoxydation hat man zur Hälfte einge-
dampft, mit Natriumnitrat übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug
wurde zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen haben wir den Äther im
Vakuum entfernt und den Rückstand bei 0,03 mm sublimiert:

Wenig Vorlauf bis 95° (Luftbad)
Hauptmenge Sublimationstemperatur 105—110° (Luftbad) 0,124 g
Geringer Rückstand.

Die Hauptmenge wurde aus Äther-Petroläther umkrystallisiert und nochmals im
Hochvakuum sublimiert. Schmelzpunkt der o-Brombenzoesäure 149°.



Das Verhältnis der Ausbeuten von o-Bromtoluol zu p-Bromtoluol beträgt demnach etwa 1:27.

Schwefelsäure. 33,25 g fein pulverisiertes Brom-succinimid in 35 cm³ absolutem Toluol versetzte man tropfenweise mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure (1 Mol), wobei deutliche Erwärmung beobachtet werden konnte. Man erwärmte unter gutem Rühren während 7¼ Stunden auf 75—80° (Badtemperatur). Anfänglich trat etwas Bromwasserstoff, später etwas Schwefeldioxyd auf, und es schieden sich gelbe Krystalle aus. Man zersetzte mit Eiswasser, filtrierte von den ausgeschiedenen Krystallen (A) ab, ätherte aus und entfernte nach der üblichen Aufarbeitung das Lösungsmittel über einem Fraktionieraufsatz (bis 110°). Aus dem Rückstand schieden sich nach längerem Stehen Krystalle aus (B), welche man absaugte. Die Mutterlauge (M) wurde weiter verarbeitet.

Untersuchung von A (1,034 g): Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol. Smp. 275° (unkorr.). (Pentabromtoluol)

C ₇ H ₃ Br ₅ (486,60)	Ber. C 17,28	H 0,62	Br 82,11%
	Gef. „ 17,45	„ 0,98	„ 80,95%

Untersuchung von B (0,728 g): Man fraktionierte im Hochvakuum 0,01 mm).

Fraktion I	Sdp. 85—100° (Luftbad)	Öl erstarrend
Fraktion II	Sdp. 115—125° (Luftbad)	Nadeln
Fraktion III	Sdp. 135—145° (Luftbad)	Nadeln
Fraktion IV	Sdp. 150—165° (Luftbad)	gelbe Nadeln

Fraktion IV stellte fast reines Pentabromtoluol dar.

Untersuchung der Mutterlauge M:

Die Mutterlauge M wurde aus einem Claisen-Kölbchen bei 730 mm destilliert. Vorlauf Sdp. bis 150°.

Fraktion AA 150—210°

Fraktion AA₁, Nachlauf, im Kugelrohr bei 13 mm destilliert:

Fraktion 90—120° (Luftbadtemperatur)	(BB _a)
Fraktion > 130°	(BB _b)

AA und BB_b wogen zusammen 11,71 g und wurden bei 730 mm destilliert. Sehr geringer Vorlauf bis 170°.

Hauptmenge 170—205° (DD)

Nachlauf > 205° (CC)

DD stellte ein Gemisch von Bromtoluol und Benzylbromid dar. Zur Bestimmung des letzteren wurden nach nochmaliger Destillation zwei Proben von 0,437 g und 0,4527 g mit 25 cm³ 0,1-n. AgNO₃-Lösung versetzt und bis zur Lösung des Öles reiner Alkohol zugefügt. Man liess gut verschlossen 2 Tage bei 20° im Dunkeln stehen und titrierte danach das unverbrauchte Silbernitrat mit 0,1-n. KCNS-Lösung zurück. Die beiden Proben hatten dann 5,44 cm³ bzw. 5,60 cm³ 0,1-n. AgNO₃-Lösung verbraucht, was 0,0930 bzw. 0,0957 g Benzylbromid entspricht. Das obige Gemisch bestand daher aus 78,71% bzw. 78,84% Bromtoluol und 21,28% bzw. 21,16% Benzylbromid.

CC und BB_b wurden vereinigt und bei 13 mm in 2 Fraktionen zerlegt:

Fraktion FF bis 230°.

Fraktion GG teilweise krystallinischer Rückstand; dieser wurde weiter im Hochvakuum fraktioniert, wobei er zwischen 85—140° in ein Gemisch sublimierender Substanzen übergang. Die Fraktion 150° stellte reines Pentabromtoluol dar. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.)

FF wurde in tiefsiedendem Petroläther gelöst, in eine Eiskochsalzmischung gestellt, die auskrystallisierenden Substanzen abgenutscht und mit vorgekühltem Petroläther gewaschen: FFa (2,271 g).

Die eingeengte Mutterlauge haben wir mit Kohlendioxydschnee-Aceton abgekühlt und dadurch 0,809 g feste Substanz gewonnen: FFb.

Die Mutterlauge von FFb hat man nach dem Eindampfen mit Methanol versetzt und im Eisschrank krystallisieren lassen. Man erhielt so die Fraktion FFc.

Die Mutterlauge fiel als Öl an: FFd.

FFa. Man krystallisierte aus Benzol-Methanol um und unterwarf das sehr unscharf schmelzende Produkt bei 0,05 mm einer Sublimation aus dem Kugelhörchen.

Fraktion I	Sdp.	100° (Luftbad)	Smp. 87—89° (0,13 g)
Fraktion II	Sdp.	110—115° (Luftbad)	Öl, erstarrend, Smp. 107—109° (0,68 g)
Fraktion III	Sdp.	120—130° (Luftbad)	wenig Substanz
Fraktion IV	Sdp.	150° (Luftbad)	Sublimat (Pentabromtoluol)

Fraktion II wurde aus Benzol-Methanol umkrystallisiert und nochmals bei 115° im Hochvakuum (0,05 mm) destilliert. Smp. des 2,3,4,5-Tetrabromtoluols 110—112°.

$C_7H_4Br_4$ (407,69)	Ber. C	20,60	H	0,99	Br	78,41%
	Gef. „	20,72	„	1,42	„	78,13%

FFb und FFc wurden vereinigt und bei 0,01 mm aus dem Kugelhörchen destilliert.

Fraktion I	Sdp.	65° (Luftbad)	Öl und Krystalle, nach Waschen mit Methanol, Smp. 112°. Tribromtoluol
Fraktion II	Sdp.	70—75° (Luftbad)	Öl, erstarrend
Fraktion III	Sdp.	75—80° (Luftbad)	Gemisch (I+III = 0,13 g)
Fraktion IV	Sdp.	90—100° (Luftbad)	Sublimat 0,296 g: Tetrabromtoluol.

Fraktion II wog nach dem Waschen mit wenig Methanol 0,375 g. Man löste aus Äther-Methanol um und unterwarf das Produkt nochmals einer Hochvakuumsublimation. Smp. des 2,4,5-Tribromtoluols 113°.

$C_7H_5Br_3$ (328,79)	Ber. C	25,55	H	1,53	Br	72,92%
	Gef. „	25,74	„	1,90	„	73,24%

Fraktion FFd wurde bei 13 mm Druck im Kugelrohr destilliert:

Vorlauf	Sdp.	90—120°
Hauptmenge	Sdp.	120—145°
		teilweise kryst. Nachlauf.

Die Hauptmenge ergab nach nochmaliger Destillation (Kugelrohr, 13 mm Druck)

Vorlauf	90—110°
Hauptfraktion	Sdp. 115—120° (0,4 g).

Analyse der Hauptfraktion:

$C_7H_6Br_2$ (249,95)	Ber. C	33,61	H	2,42%
	Gef. „	33,47	„	2,63%

Dieses Dibromtoluol gab bei der Oxydation mit Salpetersäure ein im Hochvakuum sublimierbares Gemisch von Dibrombenzoesäuren, deren Trennung infolge der geringen Mengen aber nicht möglich war.

Bei der Einwirkung von Brom-succinimid und Schwefelsäure auf Toluol haben wir somit folgende Produkte in den angegebenen Mengen erhalten:

Benzylbromid	2,5 g = 7,8%
Bromtoluol	9,2 g = 28,7%
Dibromtoluol	0,4 g = 1,7%
Tribromtoluol	0,6 g = 3,0%
Tetrabromtoluol	1,3 g = 6,8%
Pentabromtoluol	1,5 g = 8,3%

56,3% bezogen auf Brom-succinimid.