

über das im Wesentlichen sehr abweichende Verhalten der Bromide des Eugenols und analoger Verbindungen weiteren Bericht erstatten zu können.

Stuttgart. Technische Hochschule. Laborat. für allg. Chemie. März 1896.

# 116. Carl Hell und A. Hollenberg: Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid.

(Eingegangen am 7. März.)

In einer Mittheilung über Derivate des Isoeugenols <sup>1)</sup> hatte der Eine von uns schon darauf hingewiesen, dass in ganz analoger Weise wie bei den Dibromiden des Methyl- und Aethylisoeugenoläthers bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Anethol- und Monobromanetholdibromid ein Zwischenproduct gebildet werde, aus welchem beim längeren Stehen an der Luft, rascher beim Zusammenkommen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Aethylalkohol krystallisirbare Verbindungen sich erhalten lassen, welche von Wallach und Pond <sup>2)</sup>, die in derselben Zeit ähnliche Untersuchungen unternommen hatten, als Ketone erkannt worden sind, ein Resultat, zu welchem auch wir gleichzeitig und unabhängig von den Untersuchungen Wallach's gelangt sind. Wir nehmen jetzt, nachdem diese Untersuchungen zu einem gewissen Abschluss gebracht worden sind, Veranlassung, die erhaltenen Resultate in Kürze mitzutheilen.

Das zu unseren Versuchen dienende Ausgangsmaterial, das Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid, wurde aus dem Anethol des Sternanisöls (von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen) in der bekannten Weise dargestellt, indem die zwischen 230—233° siedende, bei niedriger Temperatur völlig erstarrende Fraction des genannten Oels in der doppelten Menge absoluten Aethers gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung mit Eis und kräftigem Umrühren mittels eines Witt'schen Centrifugalrührers langsam durch einen Tropftrichter die berechnete Menge Brom (für das Anetholdibromid 1 Mol., für das Monobromanetholdibromid 2 Mol. Brom) hinzugefügt wurde. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Reactionsproduct als krystallinische Masse, welche mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2088.

<sup>2)</sup> Nachrichten der K. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse 1895, Heft 2 und diese Berichte 28, 2714.

Petroleumäther angerieben, trocken gesaugt und schliesslich aus leicht flüchtigem Petroläther umkrystallisirt wurde.

Wir haben unsere Versuche zuerst mit dem Monobromanetholdibromid angestellt, und dabei Derivate erhalten, die, da sie noch 1 Bromatom im Kern enthielten, den Vorzug der leichteren Krystallisirbarkeit besaßen, und uns dadurch rascher über die Natur der einzelnen Reactionsproducte aufzuklären vermochten.

#### Natriumäthylat und Monobromanetholdibromid.

Bringt man in die durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol dargestellte Lösung von Natriumäthylat die alkoholische Lösung des Monobromanetholdibromids, sodass das Aethylat noch im Ueberschuss bleibt, so findet eine ziemlich heftige Einwirkung und Bromnatriumabscheidung statt, die man durch einstündiges Kochen am Rückflusskühler beendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein öliges Körper ab, der in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet bei 16 mm Druck zwischen 180—182° überdestillirt. Derselbe bildet so eine fast farblose, ölige, etwas aromatisch riechende Flüssigkeit, welche im gut verschlossenen Gefäss sich unverändert erhält, beim Stehen an der Luft aber sehr bald Krystalle abzuschcheiden beginnt, in welche schliesslich die ganze Flüssigkeit sich verwandelt. Wegen dieser Veränderlichkeit ist dieselbe äusserst schwierig rein darzustellen, und erst durch wiederholtes sorgfältiges Fractioniren gelang es uns, ein Material zu erhalten, das einigermaassen übereinstimmende Resultate bei der Analyse ergab.

Analyse: I. Ber. Procente: C 53.92, H 5.78, Br 29.44.

II. » » » 54.08, » 5.43.

Die Formel  $C_6H_3Br(OCH_3)C(OC_2H_5):CH \cdot CH_3$  verlangt:

Procente: C 53.14, H 5.53, Br 29.52.

In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit, mit der die ölige Verbindung schon beim Stehen an feuchter Luft unter Abspaltung von Alkohol in ein Keton übergeht, sind genauer stimmende Analysenresultate nicht zu erwarten, und es musste daher noch auf anderem Wege eine Bestätigung der obigen Formel erbracht werden.

Wie schon erwähnt, verändert sich das Oel, das im gut geschlossenen Glase sich als Oel erhält <sup>1)</sup>, beim Stehen im offenen Gefässe der-

<sup>1)</sup> Die erste Reindarstellung des öligen Aethers fällt in den Winter 1894 und seit dieser Zeit hat er sich im gut verschlossenen Gefäss unverändert erhalten. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass die erste Mittheilung von Wallach in den Göttinger Nachrichten vom 11. Mai 1895 datirt, und dass in dieser Abhandlung das ätherartige Zwischenproduct bei dieser Reaction noch mit keinem Worte Erwähnung findet, so dass wir wohl annehmen dürfen, dass dieses Zwischenproduct zuerst in unseren Händen sich befunden hat.

art, dass sich allmählich Krystalle abzuscheiden beginnen und dass nach und nach im Laufe von Tagen und Wochen sich das Ganze in eine feste Krystallmasse verwandelt.

Noch rascher ging die Umwandlung in die krystallisirte Verbindung von Statten, wenn das Oel in Alkohol gelöst und in einer flachen Schale einige Zeit der Luft des Laboratoriums ausgesetzt wurde. Häufig wurde auch beobachtet, dass, wenn das Oel in siedendem Alkohol gelöst wurde, schon nach dem Erkalten die Ausscheidung der Krystalle stattfand. Da aber dann, wenn ein ganz reiner Alkohol zum Auflösen verwendet wurde, das Erwärmen vermieden und das Stehen in einem verschlossenen Gefäss stattfand, die Ausscheidung der Krystalle unterblieb oder wenigstens sehr verzögert wurde, so brachte uns dies auf die Vermuthung, dass die säurehaltige Luft des Laboratoriums die Ursache der Umwandlung in die krystallisirte Verbindung sei. In der That kann man die Umwandlung in wenigen Secunden hervorrufen, wenn man etwas starke Salzsäure mit dem Oel zusammenbringt. Verdünnte Säuren wirken weniger energisch. Mit der verdünnten Salzsäure, wie sie gewöhnlich als Reagens verwendet wird, dauerte es ca. 8 Minuten bis das Erstarren eintrat, die etwas stärkere Salpetersäure beanspruchte 4 Min. Die verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure auf 4 Th. Wasser) brauchte ca.  $\frac{3}{4}$  Stunde. Durch Erwärmen wird in allen Fällen die Umwandlung beschleunigt, sodass dieselbe unter diesen Umständen schon in weniger als der Hälfte der angegebenen Zeit eintrat. In ganz derselben Weise wirken andere Säuren, wie Essigsäure, Bromwasserstoffsäure u.s.w. ein. Ja selbst das Wasser kann bei siebenstündigem Erhitzen im Wasserbad das Erstarren des Oels herbeiführen.

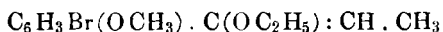
Die Umwandlung besteht in der Abspaltung von Alkohol, wie wir das durch einen besonderen Versuch, bei welchem etwa 10 g des Oels mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zusammengebracht wurden, aufs Unzweideutigste nachzuweisen vermochten. Beim Versetzen der salzsauren wässrigen Lösung mit Potasche schied sich sehr bald eine Oelschicht ab, die durch den Geruch sowie durch den Siedepunkt als reiner Aethylalkohol erkannt wurde.

Die Umwandlung in die gleiche feste Verbindung erfolgt auch wenn das Oel auf eine wesentlich höhere Temperatur erhitzt wird, als diejenige ist, bei welcher sie bei der Destillation unter stark vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung übergeht, z. B. wenn man sie der Destillation unter dem gewöhnlichen Luftdruck unterwirft. Das unter diesen Verhältnissen oberhalb 300° übergehende Destillat erstarrt sofort in der Vorlage und erwies sich in jeder Beziehung identisch mit den durch Säurebehandlung in der Kälte erhaltenen

Krystallen. Bei diesem Vorgang spaltet sich aber kein Alkohol ab, sondern Aethylen, wie wir dies noch durch besondere Versuche unzweifelhaft nachgewiesen haben.

Um über die Temperatur, bei welcher diese Zersetzung unter Aethylenentwicklung eintritt, näheren Aufschluss zu erhalten, haben wir den Versuch durch Erhitzen in einem Oelbad wiederholt, und dabei nachgewiesen, dass eine schwache Gasentwicklung schon gegen  $270^{\circ}$  beginnt, mit zunehmender Temperatur immer mehr sich steigert, zwischen  $290-295^{\circ}$  ein Maximum erreicht und sich vollendet, ohne dass bei dieser Temperatur eine erhebliche Menge des krystallisirten Products überdestillirt, was erst bei der Annäherung an  $315^{\circ}$  stattfindet.. Das Aethylen wurde in kleinen Glocken über Wasser aufgefangen, brannte mit hellleuchtender, schwach grünesäumter Flamme, was wohl von einer geringen Beimengung des Dampfes des bromhaltigen Ketons herrührt und verband sich mit grosser Leichtigkeit mit Brom zu Aethylenbromid, das an seinem Geruch und seinem Erstarrungspunkt leicht als solches identificirt werden konnte.

Das Auftreten von Alkohol durch die Einwirkung von Verseifungsmitteln, die Abspaltung von Aethylen unter Einfluss höherer Temperatur erheben es über jeden Zweifel, dass in der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Monobromanetholdibromid eine Aethoxyl enthaltende bei der Destillation im Vacuum fast ganz unzersetzt übergehende Verbindung entstanden ist, für welche wir besonders auch mit Rücksicht auf die Resultate der oben mitgetheilten Analyse, sowie auf die weiter unten besprochenen Bromderivate mit vollem Recht die Zusammensetzung des *m*-Brom-*p*-methoxylbenzol- $\alpha$ -propenyläthers



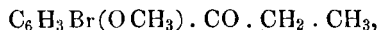
in Anspruch nehmen dürfen.

Die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Dibromid des Monobromanethols hat somit darin bestanden, dass das eine Bromatom als Bromwasserstoff unter Wiederherstellung der doppelten Bindung entzogen wurde, und dass für das zweite Bromatom einfach die Aethoxylgruppe als Ersatz eingetreten ist. Wie es sich aus den in der vorhergehenden Mittheilung enthaltenen Versuchen mit dem Isoeugenoldibromid ergeben dürfte und worauf auch einige vorläufige jedoch noch nicht zum völligen Abschluss gelangte Beobachtungen bei dem Monobromanetholdibromid hinweisen, auf die wir weiter unten zurückkommen werden, haben wir allen Grund zu der Annahme, dass die letztere Reaction d. h. der Ersatz des Broms durch die Aethoxylgruppe in erster Linie zur Bethätigung kommt, und dass erst in zweiter Phase der Reaction die Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Natriumäthylat erfolgt.

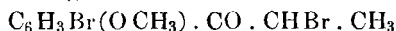
Der aus dem gebromten Paramethoxybenzolpropenyläther durch Hydrolyse unter Alkoholabspaltung oder durch Erhitzen unter Aethylenbildung entstehende  $\alpha$ -Propenylalkohol,



lagert sich aber, wie dies auch bei anderen entsprechenden Propenylverbindungen der Fall ist, sofort um in das Keton,



denn die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle völlig weiss zu erhaltenden langen prächtigen Nadeln, welche bei  $100.5^\circ$  schmelzen, sind identisch mit dem schon von Hell und Gärtner<sup>1)</sup> durch Reduction des aus dem Monobromanetholdibromid durch Behandeln mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung entstehenden zweifach gebromten Ketons



mit Zinkstaub erhaltenen in der Seitenkette kein Brom mehr enthaltenden Keton, für welches früher der Schmelzpunkt von  $99^\circ$  angegeben wurde und mit welchem es in allen Beziehungen, insbesondere auch in seinem Verhalten gegen Ammoniak, worauf wir in einer späteren Mittheilung zurückkommen werden, völlige Uebereinstimmung zeigt. Die Elementaranalyse ergab:

Procente: C 49.53, H 5.33, Br 32.82.

Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  verlangt:

Procente: C 49.38, H 4.53, Br 32.92.

Wir versuchten noch durch Einwirkung von Brom auf den noch unverseiften Propenyläthyläther ein Dibromadditionsproduct zu erhalten, jedoch mit negativem Erfolg. Das Oel nimmt zwar in der zweifachen Menge Aether gelöst mit grosser Lebhaftigkeit das Brom auf, aber gleichzeitig macht sich auch die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar und es entsteht ein gebromtes Keton, das sich in seinem ganzen Verhalten mit dem aus Monobromanetholdibromid durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen identisch erwies, und das man natürlich auch erhielt, wenn man das Brom direct mit dem durch Umlagerung aus dem Propenylalkohol entstandenen Keton zusammenbringt. Doch scheint hier die Einwirkung etwas weniger energisch von statten zu gehen, da die mit der Verseifung des Propenyläthers verbundene und durch eine erhebliche Temperaturerhöhung sich bemerkbar machende Energieentwicklung den Substitutionsvorgang nicht mehr zu unterstützen vermag.

Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse, welche leicht durch Abreiben mit Petroläther gereinigt werden konnte. Aus Petroläther krystallisirt das gebromte Keton in

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 51, 424.

warzenförmig vereinigten Blättchen, aus Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ . Die Analyse führte zur Formel  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ .

Analyse: Gef. Procente: C 37.38, H 3.22, Br 49.50.

Ber. » » 37.26, » 3.11, » 49.67.

Lässt man auf den Propenyläther oder das durch Verseifen daraus erhaltene Keton 2 Mol. Brom einwirken, so erhält man unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein bei  $103.5^{\circ}$  schmelzendes, aus Alkohol in langen weissen Nadeln krystallisirendes dreifach gebromtes Keton,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ ,

Analyse: Gef. Procente: C 30.30, H 2.57, Br 59.75.

Ber. » » 29.98, » 2.24, » 59.85.

welches identisch ist mit einem schon von Breuninger durch weitere Bromirung des Ketons  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$  erhaltenen Substitutionsproduct, für welches er den Schmelzpunkt  $102.5^{\circ}$  an giebt.

#### Natriumäthylat und Anetholdibromid.

In der gleichen Weise wie auf das Monobromanetholdibromid verlief die Einwirkung des Aethylats auf das Anetholdibromid. Auch hier schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols nach stattgehabter Einwirkung auf Wasserzusatz ein Oel ab, das unter 13 mm Druck zwischen  $135-138^{\circ}$  siedet. Dasselbe ist wasserhell, leicht beweglich und lässt sich auch unter gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung destilliren, wobei es zwischen  $258-260^{\circ}$  übergeht. Bei dieser Temperatur ist noch keine Aethylenabspaltung zu constatiren, und man wird daher annehmen müssen, da auch bei dem Aether aus dem Monobromanetholdibromid die Gasentwicklung erst gegen  $270^{\circ}$  beginnt, dass erst über  $260^{\circ}$  die Zersetzung unter Aethylenbildung eintreten kann.

Das bei der Destillation unter 13 mm Druck übergehende Oel wurde analysirt, wobei sich ergab

Procente: C 74.59, H 8.42

und nach nochmaliger Rectification

Procente: C 75.21, H 8.42

die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  verlangt.

Procente: C 75.0, H 8.33.

Analog dem Propenyläther aus dem gebromten Anetholdibromid wird auch dieser Aether beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren unter erheblicher Wärmeentwicklung und Abspaltung von Aethylalkohol verseift, und das hierbei resultirende Keton destillirte bei einem Druck von 14 mm bei  $145-147^{\circ}$ . Das Destillat erstarrte bald von selbst. Zwischen Filtrirpapier gepresst, bis nichts mehr in das Papier überging, wurde der Körper rein weiss erhalten;

er schmolz dann bei  $25.5^{\circ}$ . Die Analyse führte zur Formel  $C_6H_4(OCH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Analyse: Ber. Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 72.92, » 7.38.

Mit Brom zusammengebracht geht sowohl der Aether als das daraus resultirende Keton in ein gebromtes Keton,  $C_6H_4(OCH_3)CO \cdot CHBr \cdot CH_3$  über, das nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther in derben weissen Krystallen vom Schmp.  $68.5^{\circ}$ , deren Dampf die Augen heftig zu Thränen reizt, erhalten wurde, und sich identisch mit dem schon von v. Günthert<sup>3)</sup> durch Oxydation des Anetholdibromids mit Chromsäure in Eisessig erhaltenen erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 49.38, H 4.53, Br 32.9.

Gef. » » 49.78, » 4.64, » 32.9.

Für das aus Anetholdibromid durch Natriumäthylat bezw. Natrium-methylat entstehende Keton sind Wallach und Pond, deren Untersuchungen, wie schon zu Anfang dieser Mittheilung hervorgehoben wurde, sich mit den unseren gekreuzt haben, zu der Constitutionsformel  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  gelangt, indem sie durch die Bildung einer Ketonensäure,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$ , sowie noch überzeugender durch das Auftreten von Propionsäure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Keton oder dessen Oxim die  $\beta$ -Stellung der Carbonylgruppe zu dem Methyl nachgewiesen haben. Genau zu dem gleichen Ergebniss nur auf ganz anderem Wege sind auch wir gelangt. Aus den Beobachtungen von Hell und Gaab<sup>1)</sup> über das aus dem Monobromisoanetholdibromid durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene Keton ergibt sich, dass die dem aromatischen Kern nahestehende  $CH_2$ -Gruppe in die Ketogruppe umwandelt wird, und dass die gleiche Annahme auch bezüglich der Dibromide des Anethols und Monobromanethols zu machen ist. Da nun die bei der directen Bromirung der durch die Aethylatbehandlung entstehenden Ketone bezw. deren ätherartigen Zwischenproducte erhaltenen Substitutionsproducte identisch sind mit denjenigen gebromten Ketonen, welche Gärttner<sup>2)</sup>, v. Günthert<sup>3)</sup> und Breuninger<sup>4)</sup> aus dem Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid schon vor einer Reihe von Jahren durch die Oxydation mit Chromsäure erhalten haben und für welche die Ketogruppe in der  $\alpha$ -Stellung zum aromatischen Kern bezw.  $\beta$ -Stellung zu der Methylgruppe nachgewiesen worden ist, so muss selbstverständlich auch für die Ketone selbst diese Constitution als bewiesen angenommen werden.

Was den Gang der Reaction anbetrifft, bei welchem Wallach und Pond angenommen haben, dass das alkoholische Alkali in ganz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 344. <sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 51, 424.

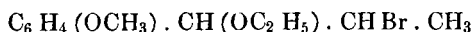
<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 52, 193.

<sup>4)</sup> Inauguraldissertation, Erlangen 1890.

normaler Weise aus dem Dibromid ein Mol. Bromwasserstoff abspalte, und das zweite Bromatom gleichzeitig durch Methoxyl oder Aethoxyl ersetze, so haben unsere Untersuchungen wie bei dem Isoäthylengenoldibromid eine zeitliche Trennung dieser beiden Reactionen deutlich zur Erkenntniss gebracht. Erhitzt man das Anetholdibromid oder das Monobromanetholdibromid mit einer Auflösung von nur einem Atom Natrium in Alkohol, so erhält man ein bromhaltiges Zwischenproduct, das sich bei dem Anetholdibromid im Vacuum ohne Zersetzung destilliren lässt, während das aus dem Monobromanetholdibromid erhaltene dagegen meistens eine Zersetzung erleidet, wobei entweder Alkohol wie bei dem Isoäthylengenoldibromid oder Bromäthyl bezw. beide zugleich zur Abspaltung kommen.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt die Bedingungen festzustellen unter denen das eine oder andere dieser Spaltungsproducte erhalten wird. Da sich für gewöhnlich diese beiden Spaltungsproducte nachweisen lassen, und dementsprechend der übrig bleibende Rest aus einem Gemenge zweier verschiedener Verbindungen besteht, die bei ihrem nahezu gleichen Siedepunkt sich nicht von einander trennen lassen, so haben unsere analytischen Ergebnisse noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

An der Thatsache selber ist aber im Hinblick auf die Resultate, die beim Isoeugenoldibromid erhalten wurden und bei welchem sich die Zersetzung des ätherartigen bromhaltigen Zwischenproductes vorzugsweise im Sinne der Abspaltung von Aethylalkohol vollzieht, nicht zu zweifeln. Auch die mit dem aus dem Anetholdibromid dargestellten Zwischenproduct — das aus dem Monobromanetholdibromid erhaltene lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung destilliren — vorgenommenen Analysen stellen die Existenz einer Verbindung



unzweideutig fest.

Mehrmals unter 14 mm Druck fractionirt destillirt, geht die Hauptmenge zwischen 165—170° über. Die Analyse dieser Fraction ergab:

Procente: C 52.11, H 5.21, Br 29.4,

die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$  verlangt:

Procente: C 52.75, H 6.23, Br 29.3.

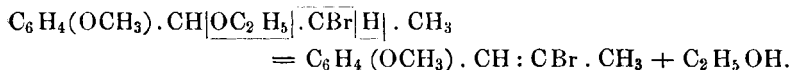
Wird dieses ölige Zwischenproduct im Oelbad auf eine Temperatur von ca. 220° erhitzt, so spaltete sich Aethylalkohol und Bromäthyl ab, die sich in der Vorlage verdichten und leicht als solche nachgewiesen werden können. So kommt es, dass das bei dieser Zersetzung zurückbleibende und durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigte Oel einen kaum etwas höheren Bromgehalt besitzt als das ursprüngliche Oel, während doch, wenn die Zersetzung nur unter



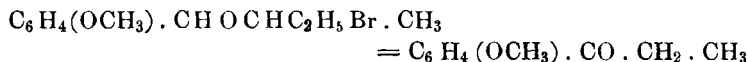
Abspaltung von Alkohol wie bei dem Zwischenproduct des Isoeugenoldibromids vor sich gegangen wäre, ein erheblich höherer Bromgehalt hätte nachgewiesen werden müssen.

Die Zersetzung verläuft daher bei dem Zwischenproduct der Dibromide des Anethols in zwei Richtungen.

Erstens spaltet sich wie bei dem Isoeugenoldibromid Aethylalkohol ab und es bildet sich eine  $\beta$ -Brompropenylverbindung, wie dies die folgende Gleichung veranschaulicht:



Zweitens kann aber auch die Abspaltung von Bromäthyl erfolgen, und dann entsteht nach der Gleichung:



das bromfreie Keton.

Der Verlauf der Reaction in dieser letzteren Richtung scheint namentlich bei dem Zwischenproduct aus Monobromanetholdibromid mit Vorliebe stattzufinden, indem hierbei je nach der Art des Erhitzens schon bei der Destillation das so leicht zu charakterisirende einfach gebromte Keton in der Vorlage sich verdichtete. In anderen Fällen bei sehr vorsichtigem Erhitzen im Oelbad, konnte hauptsächlich der Aethylalkohol als Spaltungsproduct nachgewiesen werden und dann besass auch das später überdestillirende Product ganz andere Eigenschaften, wie das unter Bromäthylaustritt sich bildende Keton, wenn auch das letztere, wie sich das aus den bis jetzt angestellten zahlreichen Analysen ergibt, immer in mehr oder minder erheblicher Quantität beigemengt sein dürfte.

Wir hoffen die Bedingungen der Temperatur und der Art des Erhitzens noch genauer feststellen zu können, unter denen die Spaltung in der einen oder anderen Richtung sich vollzieht, und dann aber auch zu analogen Producten zu gelangen, wie es bei dem Isoeugenoldibromid möglich gewesen ist.

Stuttgart, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie. März 1896.