

Zusatz von alkoholischer Salzsäure unter schwacher Wärmeentwicklung in Lösung. Diese wird in viel Aether eingetragen und der Niederschlag nach nochmaligem Lösen und Füllen in absolutem Aethylalkohol aufgenommen und das gelöste Salz durch Erhitzen auf 65° in vacuo in feste Form übergeführt. Das Chlorhydrat wurde so als sehr hygroskopische, gelbliche, poröse Masse erhalten.

Analyse: Gef. Procente: HCl 9.66

Es war somit im Vergleich zum Nitrosopepton II (mit 7.50 pCt. HCl) eine Erhöhung des Säurebindungsvermögens eingetreten.

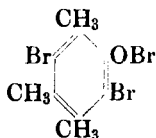
Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf die Peptone der genuinen Eiweisskörper ausgedehnt werden.

Meinem ehemaligen Privatassistenten, Dr. W. Schilling, und meinem derzeitigen, Dr. H. Apitzsch, sage ich für ihre eifrige und sachkundige Unterstützung auch an dieser Stelle besten Dank.

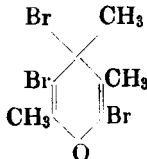
## 200. K. Auwers: Ueber Dibrompseudocumenolbromid und analoge Verbindungen.

(Eingeg. am 11. April.)

Für das Tribromderivat von der empirischen Formel  $C_9H_7Br_3O$ , welches durch energische Bromirung von Pseudocumenol gewonnen wird <sup>1)</sup>, hatte ich die Formel



als möglich hingestellt. Dieses Schema schien mir vor allem der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit des Körpers besser Rechnung zu tragen als die verschiedenen Formeln, die man der Verbindung ertheilen konnte unter der Annahme, dass sie zur Klasse der Zinckeschen Ketobromide gehöre. Dem gegenüber hat Zincke <sup>2)</sup> die letztere Auffassung bevorzugt und der Substanz die Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2888, 2902, 2910.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3125.

ertheilt, wobei es zunächst noch unentschieden bleibt, ob die Gruppe

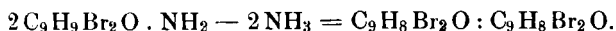
$$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \end{array}$$

sich, wie angenommen, in Parastellung, oder in Orthostellung zur Carbonylgruppe befindet.

Ehe ich die Discussion über diese Formeln wieder aufnehme, will ich im Folgenden die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zusammenstellen, die ich inzwischen über dieses Tribromderivat angestellt habe.

Untersucht waren früher u. a. die Derivate, welche bei der Einwirkung von Anilin, Piperidin, Dimethylanilin und Pyridin auf den Bromkörper entstehen. Da jede dieser Verbindungen in charakteristischer Weise von den anderen verschieden war, erschien es wünschenswerth, weitere primäre, secundäre und tertiäre Basen der aliphatischen wie der aromatischen Reihe auf das Bromid einwirken zu lassen. Dabei wurden von Neuem grosse Unterschiede beobachtet.

Ammoniak liefert je nach den Versuchsbedingungen ein Mono- und ein Trisubstitutionsproduct von den Formeln  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2$  und  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O})_3\text{N}$ . Die vermuthlich gleichfalls existirende secundäre Base konnte nicht gefasst werden. Der primäre Körper wird durch Eisessig leicht zersetzt, indem unter Abspaltung von Ammoniak das früher beschriebene Stilbenderivat von der Formel  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O})_2$  entsteht:



Während sich aus Anilin und dem Tribromderivat durch Wechselwirkung gleicher Moleküle die secundäre Base  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  bildet, entstehen bei der Einwirkung aliphatischer Monamine tertiäre Substitutionsproducte des Ammoniaks, wie  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O})_2\text{NCH}_3$  und  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O})_2\text{NC}_2\text{H}_5$ , indem zwei Moleküle Bromid sich mit einem Molekül Base umsetzen. Auch wenn das Amin im Ueberschuss angewandt wird, treten keine anderen Reactionsproducte auf. Bei Wasserbadtemperatur sind diese Basen beständig, kocht man sie aber längere Zeit mit Natronlauge, so spalten sie Amin ab und gehen in das bei  $232^\circ$  schmelzende Stilbenderivat über.

$\beta$ -Naphtylamin verhält sich dem Anilin analog, denn es liefert die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{NHC}_{10}\text{H}_7$ . Kochen mit Natronlauge greift die Base nicht an, löst man sie aber in Eisessig und fügt zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich das Stilbenderivat ab.

Von den früher untersuchten Umsetzungsproducten des Tribromderivates mit Basen zeichnete sich die Piperidinverbindung durch die Leichtigkeit aus, mit der sie in Piperidin und das Stilbenderivat zerfiel. Das Gleiche scheint allgemein für die Reactionsproducte des Dibrompseudocumenolbromids mit secundären Basen zu gelten, denn die mit Diäthylamin und Methylanilin erhaltenen Verbindungen

$C_9H_9Br_2O \cdot N(C_2H_5)_2$  und  $C_9H_9Br_2O \cdot N(CH_3)C_6H_5$  sind gleichfalls gegen höhere Temperatur sehr unbeständig.

Tertiäre Basen wirken sehr verschieden auf den Bromkörper ein. Diäthylanilin lagert sich wie Dimethylanilin zunächst an. Das entstehende Additionsproduct  $C_9H_9Br_3O \cdot N(C_2H_5)_2C_6H_5$  enthält das eine Bromatom viel fester gebunden als die entsprechende Dimethylverbindung, denn während diese schon an kalte verdünnte Natronlauge sofort Bromwasserstoff abgibt, kann man die Diäthylverbindung eine halbe Stunde mit Natronlauge kochen, ohne dass sie sich wesentlich verändert. Erst bei andauerndem Erhitzen mit Natronlauge verliert die Substanz ein Molekül Bromwasserstoff und geht in eine Base über, die der entsprechenden dimethylirten Verbindung analog ist.

Chinolin liefert gleichfalls ein Additionsproduct, das jedoch bei dem Versuch, Bromwasserstoff abzuspalten, Chinolin verliert und in den Stilbenkörper ( $232^0$ ) übergeht.

Mit wässrigem Trimethylamin war eine Einwirkung nicht zu erzielen. Triäthylamin in benzolischer Lösung entzieht dagegen dem Tribromderivat ein Molekül Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct ist in diesem Falle jedoch nicht das vielfach erwähnte Stilbenderivat, sondern ein alkaliumlöslicher Körper, der bei etwa  $230^0$  schmilzt und mit jenem anscheinend isomer ist. Wahrscheinlich ist dies dieselbe Substanz, die bei der Zersetzung des Pyridinderivates entsteht, und vielfach als Nebenproduct bei den verschiedenen Bildungsweisen des Stilbenderivates auftritt.

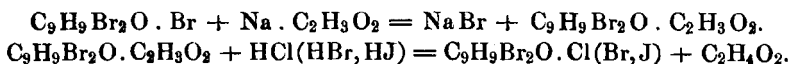
Identisch mit diesem Körper ist vielleicht auch eine Substanz von gleicher empirischer Zusammensetzung, welche sich neben dem Stilbenderivat und anderen Producten bildet, wenn man das Dibrompseudocumenolbromid längere Zeit mit wässriger Sodalösung in Berührung lässt. Sie ist gleichfalls unlöslich in Alkalien und schmilzt unscharf gegen  $230^0$ . Diese Reaction muss jedoch ebenso wie die Einwirkung von Natronlauge auf das Tribromderivat noch genauer studirt werden.

Frisch gefälltes Silberoxyd scheint in dem Bromkörper das reactionsfähige Bromatom gegen Hydroxyl zu ersetzen, so dass ein Körper von der Formel  $C_9H_9Br_2O \cdot OH$  entsteht. Dieser Körper, der sich leicht in Alkalien löst, hat die gleiche Zusammensetzung wie das früher von mir beschriebene Oxydibrompseudocumenol ( $166^0$ ) und das von Zincke (a. a. O.) erhaltene Oxydationsproduct des Dibrompseudocumenols ( $161-162^0$ ). Da die neue Verbindung jedoch bei  $240-245^0$  schmilzt, ist sie mit keinem der beiden Körper identisch, sondern besitzt wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht. Die nähere Untersuchung dieses Productes steht noch aus.

Wie früher hervorgehoben wurde, bietet die Formulirung der aus tertiären Basen und Dibrompseudocumenolbromid entstehenden Verbindungen besondere Schwierigkeiten. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass die Derivate des Dimethyl- und Diäthylanilins im Gegensatz zu den aus primären und secundären Basen erhaltenen Producten mehr oder weniger leicht Halogenalkyle addiren. Diese Additionsproducte sind jedoch wider Erwarten unlöslich in Alkalien, während die freien Basen sich leicht in ihnen lösen. Kocht man die Halogenalkylate mit Alkalien, so entstehen Verbindungen, die gleichfalls alkaliunlöslich sind, selbst aber so stark basischen Charakter besitzen, dass sie rothes Lacmuspapier bläuen. Die nähere Untersuchung der Base, welche aus dem Jodmethylat des Dimethylanilinderivates entsteht, ergab, dass sie aus diesem durch Ersatz des Jodatoms gegen die Hydroxylgruppe entsteht. Den Körpern kommen die empirischen Formeln  $C_9H_9Br_2O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3J$  und  $C_9H_9Br_2O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3OH$  zu.

Wie durch die verschiedensten Radicale, lässt sich das reactionsfähige Bromatom des Dibrompseudocumenolbromids auch gegen Chlor und Jod austauschen. Zur Gewinnung dieser Verbindungen verwandelt man zunächst das Tribromderivat in das früher beschriebene, bei  $113^0$  schmelzende Acetat,  $C_9H_9Br_2O \cdot C_2H_3O_2$ <sup>1)</sup>. Löst man diese Verbindung dann in Eisessig und leitet Chlor- oder Jodwasserstoffgas ein, oder fügt die concentrirten wässrigen Säuren zu der Lösung, so scheiden sich das Chlorid und Jodid in schönen Krystallen aus, die so gut wie chemisch rein sind. Bromwasserstoffsäure regenerirt aus dem Acetat das Tribromderivat, das auf diesem Wege leicht in vorzüglicher Reinheit gewonnen werden kann. Da die Umwandlung des Bromids in das Acetat, sowie dessen Ueberführung in das Chlorid oder Jodid annähernd quantitativ verlaufen, so sind diese Substanzen bequem in grösseren Mengen zu gewinnen.

Den Umwandlungsprocess kann man durch folgende Gleichungen darstellen:



Die Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse und das gesammte chemische Verhalten des Chlorids und Jodids entsprechen vollkommen denen des Bromids. Daher entstehen aus ihnen bei der Einwirkung von Alkoholen oder Basen unter Abspaltung von Chlor- oder Jodwasserstoffsäure dieselben Producte, die man aus dem Bromid gewinnt. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei  $109-110^0$ , der des Jodids bei  $134-136^0$ . Das Bromid schmilzt bei  $125-126^0$ . Alle drei Verbindungen krystallisirt man besten aus Eisessig oder Ligroin um.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2919.

Auch gewisse Umsetzungsproducte des Tribromids mit Basen lassen sich leicht in die verschiedenen Halogenderivate umwandeln. Kocht man beispielsweise das Piperidinderivat einige Zeit mit Eisessig, so kann man aus der Lösung nach Belieben das Chlorid, Bromid oder Jodid ausfällen. Ob alle bisher beschriebenen basischen Producte sich analog verhalten, und ob man die Umwandlung derselben in die Halogenide direct durch Erhitzen mit den betreffenden Säuren erzielen kann, ist noch nicht untersucht.

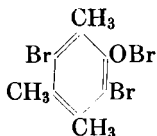
Offenbar bildet sich bei diesen Reactionen als Zwischenproduct zunächst das Acetat, welches dann durch die Mineralsäure in der angegebenen Weise zersetzt wird.

In analoger Weise lässt sich das Oxydibrompseudocumenol vom Schmp. 166° in das Bromid zurückverwandeln, wenn man es zuvor mit Eisessig kocht, während es unverändert bleibt, wenn man in seine benzolische Lösung Bromwasserstoffgas leitet.

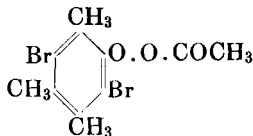
Die Derivate der Alkohole, z. B. die Methoxylverbindung, werden durch Kochen mit Eisessig nicht verändert und liefern daher auch keine Halogenide.

Versuche, eine analoge Fluorverbindung zu erhalten, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Dagegen scheinen ein Nitrat und ein Sulfat zu existiren, doch muss noch festgestellt werden, ob sie analoge Zusammensetzung und analogen chemischen Charakter wie das Bromid besitzen.

Die im Vorstehenden und früher mitgetheilten Thatsachen gestatten zwar noch keine bestimmte Entscheidung zwischen den verschiedenen für das Tribromderivat und seine Analogen möglichen Formeln, machen jedoch die früher von mir befürwortete Bromoxylformel weniger wahrscheinlich. Die neueren Versuche haben ergeben, dass Chlorid, Bromid, Jodid und Acetat analog constituirte Körper sind; wählt man also für das Bromid den Ausdruck

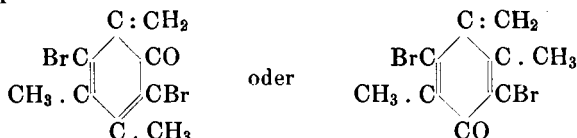


so muss man dem Acetat die Formel

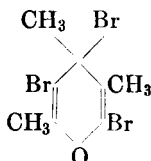


ertheilen, die an sich unwahrscheinlich ist und die Entstehung des Acetats aus dem Oxydibrompseudocumenol und Essigsäureanhydrid nicht recht verstehen lässt. Auch die Bildung der Halogenide aus

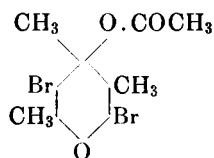
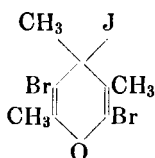
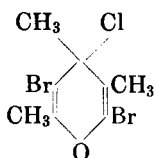
dem Acetat spricht gegen die Bromoxylformel. Bei dieser Reaction kann man zunächst eine Abspaltung von Essigsäure annehmen, die, gleichgültig ob man von der Zincke'schen Anschauung oder von der meinigen ausgeht, zu dem von Zincke angenommenen ungesättigten Zwischenproduct



führt. Wenn nun in der zweiten Phase der Reaction das Zwischenproduct Halogenwasserstoff addirt, so wird die Anlagerung naturgemäss an der Gruppe  $\text{CH}_2:\text{C}$  stattfinden, während der Uebergang der Carbonylgruppe in die Gruppe  $\text{COBr}$  jeder Analogie entbehren würde. Nimmt man mit Zincke vorläufig willkürlich an, dass sich die Methylen- und Carbonylgruppe in Parastellung zu einander befinden, und nimmt man weiter an, dass sich, wie bei ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, das Halogenatom an das mindest hydrogenisirte Kohlenstoffatom begiebt, so kommt man zu der von Zincke vorgeschlagenen Formel des Tribromderivates



Daraus ergeben sich dann nach Analogie für das Chlorid, Jodid und das Acetat die Formeln

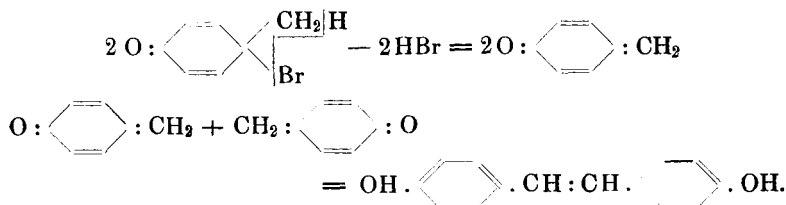


Nach dieser Auffassung enthalten alle vier Verbindungen eine Methylgruppe und einen tertiär gebundenen Säurerest am gleichen Kohlenstoffatom. Auf dieser charakteristischen Atomgruppierung, welche zur leichten Abspaltung von Säure befähigt, würde die eigenartige Reactionsfähigkeit dieser Körper beruhen, durch welche sie sich vor den bisher bekannten Ketochloriden und -bromiden auszeichnen.

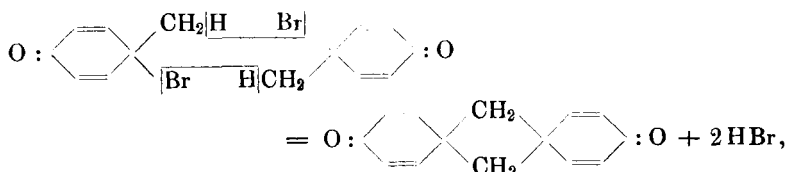
Alle Versuche, die von Zincke als Zwischenproduct angenommene Methylenverbindung zu fassen, sind freilich bisher gescheitert. Wenn man aus dem Tribromderivat vorsichtig ein Molekül Bromwasserstoff herausnimmt, so erhält man nicht den monomolekularen Körper

$C_9H_5Br_2O$ , sondern die Reste treten sogleich zusammen, um das dimolekulare Stilbenderivat oder den ihm isomeren alkaliumlöslichen Körper zu bilden.

Im ersten Falle wird Bromwasserstoff intramolekular abgespalten und die entstehenden Reste treten unter Wanderung eines Wasserstoffatoms paarweise zusammen. Unter Weglassung der für die Reaction belanglosen Substituenten kann der Vorgang durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

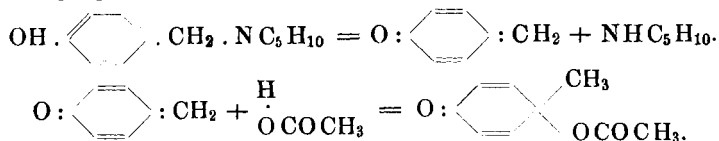


Im anderen Falle findet vielleicht die Abspaltung von Bromwasserstoff intermolekular statt, etwa nach folgendem Schema:



doch kann man auch an eine Verkettung der Methylengruppen und Sauerstoffatome denken.

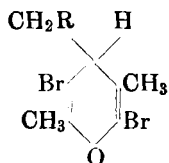
Bei anderen Reactionen verhindert die grosse Additionsfähigkeit die Isolirung des Zwischenproductes. Beispielsweise wird das Piperidinderivat durch Kochen mit Eisessig in das Acetat umgewandelt, ein Vorgang, der folgenden Gleichungen entsprechen kann:



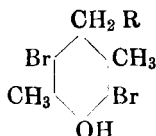
Es sind viele Versuche angestellt worden, die Reaction so zu leiten, dass sie bei der Bildung des Zwischenproductes stehen blieb, doch wurde stets entweder das unveränderte Piperidinderivat oder das Acetat erhalten.

Nimmt man die Existenz des Zwischenproductes an, so erfolgt, wie Zincke ausführt, die Bildung der verschiedenen Umwandlungsproducte des Tribromderivats durch Addition der betreffenden Agentien an das Methylenderivat. Im Gegensatz zur Anlagerung von Säuren tritt jedoch der Rest des Wassers, der Alkohole und der Basen nicht an das Kohlenstoffatom des Kerns, sondern an das der Methyl-

gruppe, während das Wasserstoffatom sich mit dem Kohlenstoffatom des Kerns verbindet. Es entstehen somit zunächst Producte von der allgemeinen Formel



die dann durch Wanderung des tertiären Wasserstoffatoms in die alkalilösliche Form



übergeben. Man gelangt somit von der Zincke'schen Auffassung ausgehend für die alkalilöslichen Umwandlungsproducte des Tribromderivates zu den gleichen Formeln, die ich früher versuchsweise aufgestellt habe.

Immerhin bleibt noch eine Reihe von Schwierigkeiten bestehen. Dass durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Tribromderivat und durch Acetylierung des Oxydibrompseudocumenols das gleiche Acetat entsteht, ist verständlich, wenn man im letzteren Falle annimmt, dass zunächst unter Wasserabspaltung die Methylenverbindung entsteht, welche dann unter Anlagerung von Essigsäure in das Acetat übergeht. Auffälliger erscheint, dass schon Eisessig diese Wasserabspaltung bewirken soll, da auch beim Erhitzen mit Eisessig das Acetat aus dem Oxykörper entsteht. Zum Vergleich sollen *o*- und *p*-Oxybenzylalkohol in ähnlicher Richtung untersucht werden.

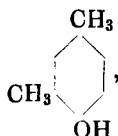
Unerklärt bleibt ferner, warum gerade die Umsetzungsproducte der secundären Basen mit dem Tribromderivat so ausserordentlich leicht zerfallen; vielleicht werden Versuche über die Einwirkung substituierter Benzylchloride auf Piperidin hierüber Aufklärung verschaffen.

Auf die Schwierigkeiten, welche die Formulierung der aus tertiären aromatischen Basen entstehenden Producte bietet, ist schon früher hingewiesen worden. Durch die neuerdings aufgefundene Thatsache, dass diese Basen durch Addition von Halogenalkylen ihre Löslichkeit in Alkalien verlieren, werden diese Schwierigkeiten noch vermehrt. Eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gang.

Auch das vermuthliche Stilbenderivat muss noch weiter studirt werden. Vorläufig ist nur festgestellt, dass der Körper ein Molekül Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung zu addiren vermag, was im Einklang mit seiner angenommenen Constitution steht.

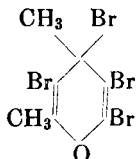


Um zu prüfen, ob analoge Bromverbindungen auch aus anderen Phenolen entstehen, habe ich die Einwirkung von Brom auf *as-m*-Xylenol,

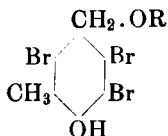


untersucht. Thatsächlich beobachtet man hier ähnliche Erscheinungen, nur wird die Arbeit in diesem Falle dadurch erheblich erschwert, dass hier zwei Bromirungsproducte entstehen, die in Alkalien unlöslich sind, durch Alkohole und Basen aber in der Kälte in alkalilösliche Producte umgewandelt werden. Wegen ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften lassen sich die beiden Körper nur schwierig von einander scheiden; als bestes Trennungsmittel hat sich bisher fractionirte Krystallisation aus siedendem Ligroin erwiesen, die jedoch mit grossen Verlusten verbunden ist.

Der eine Körper, der bei 134—136° schmilzt, ist das genaue Analogon des Dibrompseudocumenolbromids. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8H_6Br_4O$ , die man, in Anlehnung an die Zincke'sche Formel für das Tribromderivat des Pseudocumenols, in das Symbol



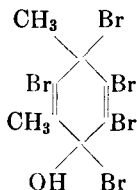
auflösen kann. Alkohole spalten aus ihm mit Leichtigkeit ein Molekül Bromwasserstoff ab, und es entstehen alkalilösliche Verbindungen von dem Typus



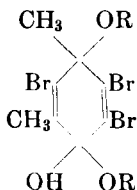
Rein dargestellt und analysirt sind bis jetzt die Methoxyl- und Aethoxylverbindung. Basen liefern gleichfalls alkalilösliche Producte, die völlig den betreffenden Pseudocumenolderivaten zu entsprechen scheinen.

Weniger sicher ist bis jetzt die Natur des zweiten Bromderivats erkannt. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 170°, wahrscheinlich etwas höher; Präparate verschiedener Darstellung zeigten etwas abweichende und nicht ganz scharfe Schmelzpunkte. Die Analysen des Körpers und seiner Umwandlungsproducte machen es wahrscheinlich, dass ihm

die Formel  $C_8H_7Br_3O$  zukommt, schliessen jedoch die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel  $C_8H_5Br_3O$  nicht aus. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Körpern werden in dieser Verbindung zwei Bromatome durch Alkoholreste unter Bildung alkalisierender Producte ersetzt. Vielleicht kann man die Constitution dieses Bromkörpers durch die Formel



ausdrücken. Sein Dimethoxy- und Diäthoxyderivat entspricht dann der Formel



Bei der Reduction mit Zink und Bromwasserstoffsäure gehen beide Bromverbindungen, wie Hr. Ziegler fand, der mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt ist, in das bereits bekannte<sup>1)</sup> Tribromxylenol vom Schmp.  $179^\circ$  über.

Da auch das asym. *m*-Xylenol wie das Pseudocumenol eine zum Hydroxyl orthoständige und eine paraständige Methylgruppe enthält, lässt sich vorläufig nicht entscheiden, ob sich das reactionsfähige Bromatom in Ortho- oder in Parastellung zur Ketongruppe anlagert. Die Frage wird sich voraussichtlich durch eine Untersuchung des *o*- und *p*-Kresols lösen lassen. Da Hr. Prof. Zincke, wie er mir freundlichst mittheilte, zur Zeit mit derartigen Arbeiten beschäftigt ist, sehe ich von der Ausführung dieser Versuche ab.

Anhangsweise sei an dieser Stelle eine Reihe von Versuchen erwähnt, die sich auf verschiedene Derivate des Pseudocumenols beziehen.

In meiner ersten Arbeit<sup>2)</sup> über dieses Phenol habe ich eine Anzahl von Reactionen aufgeführt, bei denen das Dipseudocumenol,  $(C_9H_{11}O)_2$ , entsteht. In guter Ausbeute erhielt ich den Körper durch Oxydation von Pseudocumenol mit Kaliumbichromat in Eisessig;

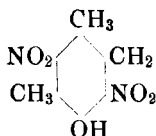
<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte 11, 25.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2976; 18, 2655.

ferner beobachtete ich seine Bildung bei der Einwirkung von Eisenchlorid oder verdünnter rother Salpetersäure auf das Phenol, endlich bei der Darstellung des Phenols aus Pseudocumidin. Bei den beiden letzten Bildungsweisen ist offenbar die salpetrige Säure das oxydierende Agens, denn Hr. Marwedel fand, dass man Dipseudocumenol als Hauptproduct erhält, wenn man bei der Diazotirung des Pseudocumidins statt eines zwei Moleküle Nitrit anwendet. Arbeitet man in dieser Weise, so geht mit Wasserdampf nur wenig Pseudocumenol über; im Kolben hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, aus dem man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig grössere Mengen reines Dipseudocumenol gewinnen kann. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei  $170^{01}$ ).

Auch Chlor verwandelt das Pseudocumenol, wie gleichfalls Hr. Marwedel fand, in Dipseudocumenol. Am besten bedient man sich der von Michael<sup>2)</sup> empfohlenen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, löst das Phenol in dem gleichen Mittel und lässt ein Molekül Chlor langsam zutropfen. Die Einwirkung des Chlors ist sehr heftig. Nach dem Eindunsten der Lösung hinterbleibt ein aromatisch riechendes Oel, das mit glänzenden Krystallen von Dipseudocumenol durchsetzt ist.

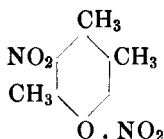
In der gleichen Arbeit habe ich ein merkwürdiges Nitroderivat des Pseudocumenols beschrieben (a. a. O. 17, 2979). Der Körper bildet sich in sehr guter Ausbeute bei der Einwirkung rother rauchender, oder, wie neuerdings festgestellt worden ist, reiner concentrirter Salpetersäure auf Pseudocumenol. Er besitzt die empirische Zusammensetzung eines Dinitropseudocumenols,  $C_9H_{10}N_2O_5$ , ist jedoch in Alkalien unlöslich und spaltet leicht eine Nitrogruppe ab, wobei sich in der Regel neben viel harzigen Producten eine Mononitropseudocumenol bildet. Durch alkoholisches Ammoniak wird er in einen isomeren, alkalilöslichen Körper umgewandelt, der das echte Diinitropseudocumenol



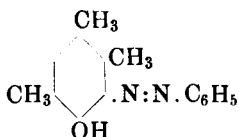
darstellt. Das Nitroproduct wurde damals als ein Ester der Salpetersäure von der Formel

<sup>1</sup> Infolge eines Fehlers des Thermometers, der erst später entdeckt wurde, sind die meisten Schmelzpunkte in den beiden citirten Mittheilungen um 30 zu hoch angegeben.

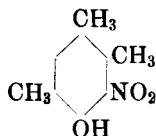
<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 46, 225.



das Spaltungsproduct als *m*-Nitropseudocumenol aufgefasst. Für die Nitrogruppe wurde die Metastellung angenommen, weil die Nitroverbindung sich zu einem Amidopseudocumenol reduciren liess, aus welchem Liebermann und v. Kostanecki<sup>1)</sup> bei der Acetylirung keine Anhydroverbindung, sondern ein Diacetylderivat erhalten hatten. Da jedoch diese Base bei der Spaltung des Benzolazopseudocumenols entsteht, und diesem nach unseren jetzigen Kenntnissen nur die Constitution

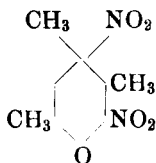


zukommen kann, ist das fragliche Amidopseudocumenol nicht die *Meta*-, sondern die *Ortho*verbindung. Ein specieller Beweis hierfür ist überdies durch die Arbeiten von Jacobson und Schenke<sup>2)</sup> erbracht worden. Dementsprechend ist nunmehr auch der Nitrokörper als *o*-Nitropseudocumenol,



zu bezeichnen.

Mehr Interesse bietet die Feststellung des Ortes der zweiten Nitrogruppe. Die Annahme liegt nahe, dass diese in ähnlicher Weise gebunden ist wie das dritte Bromatom im Dibrompseudocumenolbromid, der Körper also eine Ketoverbindung ist, der vielleicht die Formel



oder eine ähnliche zu ertheilen ist.

Eine erneute Untersuchung des Körpers, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Marwedel ausgeführt habe, hat indessen keine Aufschlüsse über die Natur des Körpers gebracht, da er wegen seiner grossen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 886.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3238.

Zersetzlichkeit auch bei milden chemischen Eingriffen sofort salpetrige Säure abspaltet und neben schmierigen Massen *o*-Nitropseudocumenol liefert.

Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, dass gelbes Schwefelammonium das Dinitroderivat besonders glatt in *o*-Nitropseudocumenol umwandelt. Verreibt man das Nitrat mit etwa der 10fachen Menge Schwefelammonium, so findet lebhafte Erwärmung statt, und die weisse Farbe des Nitrats geht in Roth über. Auf Zusatz von Wasser löst sich alles auf. Aus der Lösung fallen Säuren einen gelben Niederschlag, der aus Schwefel und *o*-Nitropseudocumenol besteht, das man durch Destillation mit Wasserdampf leicht rein erhält. Es ist dies die beste Methode, diese Nitroverbindung zu gewinnen, da sie sich durch directe Nitrirung des Pseudocumenols nicht darstellen lässt.

Bemerkt sei noch, dass der Schmelzpunkt des Dinitroproductes nicht bei  $84^{\circ}$ , sondern bei  $81.05$  liegt. Der früher angegebene Schmelzpunkt des *o*-Nitropseudocumenols,  $48^{\circ}$ , ist richtig.

Um zu prüfen, ob auch ein vollkommen substituirtes Pseudocumenolderivat ein analoges abnormes Nitroproduct zu bilden vermöge, wurde das Dibrompseudocumenol der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen. Die betreffenden Versuche sind von den HHrn. Marwedel und Senter ausgeführt worden.

Trägt man die Bromverbindung langsam in eiskalte rauchende oder concentrirte reine Salpetersäure ein, und giesst die Lösung nach längerem Stehen — etwa 1 Stunde — in viel Wasser, so scheidet sich ein schwach gelbliches krystallinisches Pulver aus, das mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Der Körper ist in diesem Zustand bereits völlig rein und schmilzt bei  $102 - 103^{\circ}$  unter Zersetzung.

Die Verbindung ist stickstoffhaltig und etwas beständiger als das aus Pseudocumenol gewonnene Nitrat, denn sie wird von Schwefelammonium in der Kälte nur wenig angegriffen. Beim Erwärmen mit wässrigen Agentien spaltet sie salpetrige Säure ab. In Alkalien ist sie unlöslich.

In Benzol, Xylol, Chloroform und Aceton ist der Körper sehr leicht löslich, in Aether und Eisessig leicht, schwer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Ligroïn. Aus einer Lösung in Aether - Ligroïn krystallisirt die Substanz in prachtvollen Tafeln und durchsichtigen Blättchen von rhombischer Form, die gleichfalls bei  $102 - 103^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9Br_2NO_3$ .

Procente: Br 47.20, N 4.13.  
Gef.       »       » 46.92,   » 4.26, 3.94.

Der Körper ist den Analysen zufolge aus dem Dibrompseudocumenol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe entstanden.

Zu dem gleichen Körper konnte man möglicher Weise gelangen, wenn sich im Dibrompseudocumenolbromid das eine Bromatom gegen die Nitrogruppe austauschen liess. Silbernitrit wirkt, wie Hr. Senter fand, im gewünschten Sinne ein, das Reactionsproduct ist jedoch nicht identisch, sondern isomer mit dem eben beschriebenen Nitroderivat.

Zur Darstellung des Körpers werden Portionen von 1 g Dibrompseudocumenolbromid in Benzol gelöst, mit 0.5 g fein gepulvertem Silbernitrit versetzt und unter häufigem Umschütteln mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Silbernitrit wird hierbei allmählich in Bromsilber verwandelt, und die Lösung nimmt eine rothe Farbe an. Grössere Mengen auf ein Mal zu verarbeiten, empfiehlt sich nicht, da die Ausbeute dann erheblich abnimmt.

Nach vollendeter Umsetzung filtrirt man und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Hierbei scheiden sich grosse gelbe, diamantglänzende Tafeln und kurze, dicke Prismen aus, die durch rasches Waschen mit Benzol möglichst von anhaftendem Harz befreit werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligroin erhält man den Körper rein in Form von dünnen, gelblichen, glasglänzenden Täfelchen, die constant bei  $135^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Xylol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem, mässig löslich in heissem Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9Br_2NO_3$ .

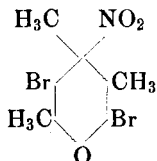
Procente: Br 47.20, C 4.13.

Gef. » » 46.76, » 4.37.

Die beiden isomeren Nitrokörper werden durch Natronlauge bei höherer Temperatur rasch zersetzt. Erhitzt man die bei  $135^{\circ}$  schmelzende Verbindung etwa 1 Stunde im Wasserbade mit verdünnter Natronlauge, so löst sich fast Alles auf. Kohlensäure fällt aus dem braun gefärbten Filtrat eine Substanz, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol bei  $230^{\circ}$  schmolz und sich als identisch erwies mit dem bekannten Stilbenkörper. Ausserdem liess sich in der alkalischen Flüssigkeit salpetrige Säure nachweisen.

Der isomere Körper verschmiert bei der analogen Behandlung stark; bis jetzt ist es nur gelungen, aus der tief dunklen alkalischen Lösung geringe Mengen einer Substanz zu isoliren, die bei etwa  $100^{\circ}$  schmolz, aber offenbar noch unrein war. Salpetrige Säure war gleichfalls gebildet worden.

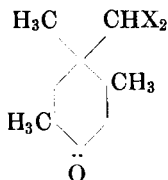
Dem Product vom Schmp.  $135^{\circ}$  kann nach seiner Bildungsweise die Formel



gegeben werden. Sein Zerfall in salpetrige Säure und das Stilben-derivat entspricht ganz der analogen, unter Bromwasserstoffabspaltung erfolgenden Umwandlung des Dibrompseudocumenolbromids.

Welche Constitution die isomere Verbindung besitzt, muss noch dahingestellt bleiben.

Andere merkwürdige Producte treten auf, wenn man das Pseudocumenol nach der Reimer'schen Methode behandelt (a. a. O. 17, 2977 und 18, 2655). Es entstehen als Hauptproducte Körper von den empirischen Formeln  $C_{10}H_{12}Cl_2O$  und  $C_{10}H_{12}Br_2O$ . Sie unterscheiden sich also von dem als Nebenproduct auftretenden Trimethyloxybenzaldehyd,  $C_{10}H_{12}O_2$ , dadurch, dass ein Sauerstoffatom durch zwei Halogenatome ersetzt ist, doch sind sie im Gegensatz zum Oxyaldehyd in Alkali unlöslich. Wegen der geringen Reactionsfähigkeit dieser Körper war es mir nicht möglich gewesen, ihre Constitution aufzuklären, doch konnten Formeln wie  $C_6H(CH_3)_3CHX_2 \cdot OH$ ,  $C_6H_2(CH_3)_3O \cdot CHX_2$  u. s. w. ausgeschlossen werden. Um zu prüfen, ob vielleicht die Formel



oder eine ähnliche dem chemischen Verhalten der Körper Rechnung trage, habe ich mit Hrn. Senter einige neue Versuche mit dem chlorirten bei  $96^{\circ}.5$ , nicht  $98^{\circ}$ , schmelzenden Product angestellt.

Es wurde festgestellt, dass Anilin, Phenylhydrazin und Phenylcyanat auf die Substanz nicht einwirken. Gegen Salpetersäure erwies sich die Verbindung ausserordentlich beständig, denn sie konnte längere Zeit mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Mannigfache Reductionsversuche lieferten ein aromatisch riechendes Oel, das bei dem Versuch, es durch Wasserdampfdistillation oder auf anderem Wege zu reinigen, rasch verharzte. Oxydationsversuche ergaben als einziges fassbares Product Essigsäure.

Bei der Behandlung mit Brom in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade wurde je nach der Dauer der Einwirkung entweder ein bei  $147^{\circ}$ , oder ein bei  $203 - 204^{\circ}$  schmelzender Körper erhalten.

Soweit man nach einer Halogenbestimmung urtheilen darf, entspricht die erstere Verbindung der Formel  $C_{10}H_{10}Cl_2Br_2O$ , die letztere der Formel  $C_{10}H_9Cl_2Br_3O$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}Cl_2Br_2O$ .

Procente: Cl 18.83, Br 42.44.

Gef. » » 19.43, » 41.59.

Ber. für  $C_{10}H_9Cl_2Br_3O$ .

Procente: Cl 15.57, Br 52.63.

Gef. » » 14.80, » 53.11.

Bei diesen Analysen wurde zunächst das gesammte Halogen nach der Carius'schen Methode als Silberverbindung gewogen, und darauf das Gemisch im trocknen Chlorstrom bis zu constantem Gewicht erhitzt.

Der niedriger schmelzende Körper krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln, die in Aether und Benzol leicht löslich sind, schwer in Alkohol und Ligroin, mässig in kaltem Eisessig, unlöslich in Wasser.

Die höher schmelzende Verbindung bildet kleine, dünne, glänzende Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig) und ähnelt in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Dibromderivat.

Die schwierige Beschaffung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials hat eine weitere Untersuchung dieser Producte verhindert, die Frage nach der Constitution der bei der Reimer'schen Reaction entstehenden Verbindungen bleibt daher noch offen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

## 201. K. Auwers und L. Hof: Ueber Dibrompseudocumenolbromid, -chlorid- und -jodid.

(Eingegangen am 11. April).

Ammoniak und Dibrompseudocumenolbromid.

1. Trisubstitutionsproduct,  $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2]_3N$ .

Schüttelt man eine Lösung von Dibrompseudocumenolbromid in Benzol mit concentrirtem wässrigen Ammoniak gut durch, so scheidet sich unter lebhafter Erwärmung eine weisse Masse aus. Man filtrirt, wäscht mit Benzol, verjagt das anhaftende Benzol auf dem Wasserbade und wäscht schliesslich mit warmem Wasser, bis alles Bromammonium ausgezogen ist. Der Rückstand, dessen Gewicht gegen 70 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt, stellt das nahezu reine tertiäre Amin dar und schmilzt in der Regel bei  $211-212^{\circ}$ . Zur völligen Reinigung krystallisirt man den Körper am besten aus siedendem Xylol um. Man erhält ihn so in Form von kurzen, rosettförmig ver-