

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-

wachsenen Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 218—219° und 223—224° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{27}Br_6NO_3$ .

Procente: Br 53.75, N 1.57.

Gef. » » 53.48, » 1.84.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Chloroform und fast unlöslich in Ligroïn. Von siedendem Xylol wird sie reichlich aufgenommen. Auch in Eisessig löst sich der Körper, wird jedoch hierbei leicht in das Stillbenderivat  $(C_9H_8O)_2$  vom Schmp. 232° verwandelt. Genauer ist diese Reaction bei dem monosubstituirten Ammoniakderivat studirt. (Vergl. unten).

Auf dem Wasserbade zersetzt sich das Trisubstitutionsproduct nicht; ebenso wird es aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlensäure unverändert ausgeschieden. Mineralsäuren fällen aus dieser Lösung die betreffenden Salze der Base. Analysirt wurde das Bromhydrat, welches bei 236° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{25}Br_7NO_3$ .

Procente: Br 57.49, N 1.44.

Gef. » » 57.88, » 1.57.

Jodmethyl wirkt bei 100° im Rohr nicht auf die Base ein. Um die Ergebnisse der Analysen, welche den Körper als tertiäres Ammoniakderivat erscheinen liessen, durch eine Molekulargewichtsbestimmung zu bestätigen, wurde der Aethyläther der Verbindung durch zweistündiges Erhitzen derselben mit Jodäthyl und Natriumalkoholat im Rohr auf 100° dargestellt. Der reine Aether krystallisirt aus Eisessig in derben, glänzenden Prismen, die bei 196—197° schmelzen. In Natronlauge ist der Körper unlöslich, leicht löslich in Benzol, Aether und Naphtalin.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode in Naphtalin ausgeführt, ergab statt des für die Formel des Trisubstitutionsproductes  $C_{33}H_{39}Br_6NO_3$  berechneten Werthes 977 die Zahl 918. In Anbetracht des hohen Molekulargewichts ist die Annäherung genügend.

## 2. Monosubstitutionsproduct, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NH_2$ .

Leitet man in eine benzolische Lösung des Dibrompseudocumenolbromids trocknes Ammoniakgas kurze Zeit ein, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der aus dem eben beschriebenen Körper besteht. Setzt man dagegen das Einleiten von Ammoniak Stunden lang fort, so ist die feste Ausscheidung nur gering, aus dem Filtrat dagegen krystallisirt beim Eindunsten eine neue Verbindung aus, die in rohem Zustand bei etwa 100° schmilzt. Fügt man zu einer Lösung der Substanz in Chloroform Ligroïn, so gewinnt man

weisse, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei  $106^{\circ}$  liegt.

Dieser Körper erwies sich bei der Analyse als ein Monosubstitutionsproduct des Ammoniaks, welches aus dem Ausgangsmaterial durch Ersatz eines Bromatoms durch die Amidogruppe entstanden war.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}Br_2NO$ .

Procente: Br 51.78, N 4.53.

Gef. » » 51.86, » 4.43.

In Aether, Chloroform und Benzol ist die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, schwer in kaltem Ligoïn. In Alkalien löst sich der Körper leicht und wird durch Kohlensäure und Essigsäure unverändert, durch Mineralsäuren in Form seiner Salze ausgefällt. Das Bromhydrat krystallisirt aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig in schönen Nadeln, die nicht ganz scharf bei  $159^{\circ}$  bis  $161^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}Br_2NO$ .

Procente: Br 61.54, N 3.59.

Gef. » » 61.48, » 3.43. 3.86.

Eisessig zersetzt die Base. Versucht man sie aus Eisessig umzukrystallisiren, so scheiden sich aus der Lösung sternförmig gruppirte Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei  $232^{\circ}$  schmelzen. Dieser Schmelzpunkt sowie die Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse des Körpers lassen ihn als das Tetramethyltetrabromdioxystilben  $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH]_2$  erkennen. Die Identität wurde überdies durch eine Brombestimmung festgestellt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}Br_4O_2$ .

Procente: Br 54.79.

Gef. » » 54.79.

Versetzt man die essigsaure Lösung des bei  $106^{\circ}$  schmelzenden Amins mit Wasser, so erhält man eine Ausscheidung weisser Krystalle, die in Alkali unlöslich sind und anfangs bei  $108$ — $110^{\circ}$  schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligoïn steigt der Schmelzpunkt auf  $115^{\circ}$ ; dabei krystallisirt die Substanz anfangs in büschelförmig verwachsenen feinen Nadeln, später in derben Prismen. Alles dies, sowie die Löslichkeit des Körpers zeigt an, dass er das Acetat,  $C_9H_9Br_2O \cdot C_2H_3O_2$  ist, welches aus dem Dibrompseudocumenolbromid und Natriumacetat entsteht. Eine Brombestimmung bestätigte dies:

Analyse: Berechnet für  $C_{11}H_{11}Br_2O_3$ .

Procente: Br 45.45.

Gef. » » 45.27.

Während die Base somit gegen Essigsäure sehr unbeständig ist, kann man sie andauernd auf dem Wasserbade erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Methylaminderivat,  $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$ .

Wird zu einer benzolischen Lösung des Tribromderivats eine 33 proc. wässrige Lösung von Methylamin in beliebigem Ueberschuss gefügt, so scheidet sich bei genügender Concentration der Lösung ein bald harziger, bald krystallinischer Niederschlag aus. Zur Reinigung löst man am besten das Reactionsproduct in verdünnter Natronlauge, fällt durch Kohlensäure und trocknet die weisse Masse kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. der Theorie. Völlig rein erhält man die Base aus Chloroform in Gestalt derber, büschelförmig verwachsener Nadeln, die sehr langsam erwärmt bei 168—169°, rasch erhitzt gegen 173° schmelzen.

Die vollständige Analyse des Körpers zeigte, dass zwei Moleküle des Bromids mit einem Molekül Methylamin in Wechselwirkung getreten waren:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Br}_4\text{NO}_2$ .

Procente: C 37.07, H 3.41, Br 52.03, N 2.28.

Gef. » » 37.40, » 3.84, » 52.48, » 2.53, 2.36.

Die Base ist leicht löslich in Aether und Chloroform, etwas weniger in Benzol und Eisessig, mässig in heissem Alkohol, schwer in siedendem Lignoïn. Tagelanges Erwärmen auf dem Wasserbade verändert die Substanz nicht, kocht man sie aber längere Zeit mit Natronlauge, so zersetzt sie sich, und man kann aus der Lösung das Stillbenderivat vom Schmp. 232° isoliren.

Versuche, durch einen grossen Ueberschuss von Methylamin die Verbindung  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_3$  darzustellen, blieben erfolglos.

Die Zusammensetzung der Base wurde weiter durch die Analyse ihres Bromhydrats und ihres Carbanilsäureesters bestätigt.

Ersteres fällt auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer alkalischen Lösung des Körpers als weisse Masse aus, kann aus Chloroform umkrystallisirt werden und schmilzt bei 195°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_5\text{NO}_2$ .

Procente: Br 57.47.

Gef. » » 57.20.

Den Carbanilsäureester erhält man, wenn man die Substanz in benzolischer Lösung 4 Stunden mit 2 Mol. Phenylcyanat im Rohr auf 100° erhitzt. Man wäscht das weisse, flockige Reactionsproduct zunächst mit Natronlauge, um etwa unverändertes Ausgangsproduct zu entfernen, und krystallisirt dann den Körper aus einer Mischung von Chloroform und Lignoïn um.

Die Verbindung bildet weisse Prismen vom Schmp. 202°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte einen Werth, der auf die Formel  $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$  stimmt.

Analyse: Ber. für  $C_{33}H_{31}Br_4N_3O_4$ .

Procente: N 4.92.

Gef. » » 5.01.

Aethylaminderivat,  $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2]_2NC_2H_5$ .

Aethylamin wandelt in analoger Weise das Dibrompseudo-cumenolbromid in eine Base um, die in Zusammensetzung und Eigenschaften ganz dem Methylderivat entspricht. Aus Chloroform und Ligroin krystallisirt sie in verwachsenen, anscheinend rhombischen Prismen, die bei  $165^{\circ}.5$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{23}Br_4NO_2$ .

Procente: Br 50.87, N 2.23.

Gef. » » 51.26, » 2.59.

Das Bromhydrat der Base schmolz, obwohl es aus Eisessig unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure in hübschen Nadeln krystallisirte, sehr unscharf, denn es begann schon bei etwa  $130^{\circ}$  zu sintern, zersetzte sich aber erst gegen  $218^{\circ}$  gänzlich.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}Br_5NO_2$ .

Procente: Br 56.34.

Gef. » » 56.23.

Diäthylaminderivat,  $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ .

Beim Vermischen benzolischer Lösungen von Tribromderivat und Diäthylamin scheidet sich nach wenigen Secunden ein dichter Niederschlag aus, der hauptsächlich aus bromwasserstoffsaurem Diäthylamin besteht. Das Filtrat hinterlässt nach dem Eindunsten einen Rückstand, den man in kalter verdünnter Natronlauge aufnimmt und mit Kohlensäure fällt. Die ausgeschiedene, gut mit Wasser ausgewaschene und im Vacuum getrocknete weisse Masse schmilzt bei  $87^{\circ}$  und ist analysenrein. Umkrystallisiren aus Chloroform ändert den Schmelzpunkt nicht.

Das Diäthylaminderivat ist sehr zersetzlich. Kurzes Kochen mit Natronlauge oder Erhitzen auf dem Wasserbade genügt, um es in Diäthylamin und das bei  $232^{\circ}$  schmelzende Stilbenderivat zu spalten. Schmilzt man die Substanz in der Capillare, so wird die Masse wenige Grade über dem ersten Schmelzpunkt wieder fest und schmilzt dann erst über  $200^{\circ}$ .

Wegen der leichten Zersetzlichkeit musste die Stickstoffbestimmung im offenen Rohr vorgenommen und die Kohlensäure im Kippischen Apparat entwickelt werden, da die heisse Kohlensäure aus glühendem Magnesit die Substanz bereits vor Beginn der Verbrennung zersetzte.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{19}Br_2NO$ .

Procente: Br 43.84, N 3.84.

Gef. » » 43.54, » 4.18.

Das Bromhydrat der Base wird aus ihrer alkalischen Lösung durch Bromwasserstoffsäure gefällt und kann aus Chloroform in hübschen Nadeln gewonnen werden, die bei 182° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}Br_3NO$ .

Procente: Br 53.81.

Gef. » » 53.31.

#### Einwirkung tertiärer aliphatischer Basen auf Dibrompseudocumenolbromid.

Trimethylamin in 33procentiger wässriger Lösung wirkt auf eine benzolische Lösung des Tribromderivates nicht ein, auch wenn man die Flüssigkeiten unter häufigem Umschütteln stundenlang unter Rückfluss auf etwa 70° erwärmt.

Vermischt man dagegen benzolische Lösungen von Triäthylamin und Dibrompseudocumenolbromid, so scheidet sich unter Erwärmung ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch Waschen mit Benzol und Wasser gereinigt werden kann. Die Substanz schmilzt unscharf bei etwa 230°, entwickelt gegen 250° Gas und ist stickstofffrei. Von dem Stilbderivat, das ungefähr denselben Schmelzpunkt besitzt, unterscheidet sie sich durch ihre Unlöslichkeit in kalter verdünnter Natronlauge. Auch ist der Körper in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weit schwerer löslich; nur von siedendem Anilin, Naphthalin und Nitrobenzol wird er reichlich aufgenommen. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel scheidet er sich in dunkelbraunen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8Br_2O$ .

Procente: Br 54.79.

Gef. » » 54.28.

Nach dem Ergebniss der Brombestimmung ist die Verbindung aus dem Tribromderivat durch <sup>3</sup>Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff entstanden:



Bestätigt wurde dies durch eine quantitative Bestimmung der abgespalteten Bromwasserstoffsäure.

1.0474 g Dibrompseudocumenolbromid wurden durch Triäthylamin zersetzt, der entstandene Niederschlag mit Wasser ausgelaugt und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die vorhandene Bromwasserstoffsäure als Bromsilber gefällt. Es wurden 0.5027 g Bromsilber erhalten, entsprechend 20.67 pCt. Bromwasserstoffsäure, während bei quantitativer Zersetzung des Tribromderivates nach obiger Gleichung 21.72 pCt. hätten gefunden werden müssen.

Der Process der Bromwasserstoffabspaltung verläuft somit sehr glatt. Die Verbindung entspricht voraussichtlich der verdoppelten

Formel  $C_{18}H_{16}Br_4O_2$  und kann als ein Isomeres des Stilbenderivates (232°) betrachtet werden.

Einwirkung von Alkalien auf Dibrompseudocumenolbromid.

In ähnlicher Weise wie Triäthylamin wirkt Soda auf das Tribromderivat ein. Verreibt man dieses innig mit 10procentiger Soda und lässt das Gemisch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet allmählich Abspaltung von Bromwasserstoffsäure statt. In Lösung gehen nur Spuren; fast Alles bleibt als gelblich-weiße Masse zurück, die man nach dem Trocknen durch Auskochen mit Benzol in zwei Bestandtheile scheiden kann. Ungelöst bleibt eine Substanz, die unscharf zwischen 210° und 230° schmilzt, unlöslich in Alkali ist und in jeder Beziehung dem mit Hilfe von Triäthylamin gewonnenen Product ähnelt. Da auch der Bromgehalt beider Verbindungen gleich ist, darf man sie wohl als identisch betrachten.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}Br_4O_2$ .

Procente: Br 54.79.

Gef.       »       » 55.54.

Aus den benzolischen Auszügen krystallisiren beim Eindunsten dicke, kurze Prismen, die nach vielfachem Umkrystallisiren constant bei 232° schmelzen und das bekannte Stilbenderivat darstellen.

Bei der Einwirkung von Soda bilden sich also neben einander die beiden isomeren Verbindungen, die durch Entziehung von Bromwasserstoff aus dem Tribromderivat entstehen können. Möglicher Weise treten daneben noch weitere Producte auf, da der Schmelzpunkt des Stilbenderivates anfangs unter 200° lag, doch ist bis jetzt aus dem Reactionsgemisch kein weiterer Körper isolirt worden.

In welcher Weise kalte Natronlauge das Tribromderivat verändert, ist bis jetzt nur flüchtig untersucht worden, doch scheint sie andere Producte zu erzeugen als Soda.

Wieder anders verläuft die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Dibrompseudocumenolbromid, die von Hrn. Senter studirt worden ist. Der Bromkörper wird mit überschüssigem Silberoxyd und etwas Wasser innig verrieben und etwa eine Woche unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Sobald die Bildung von Bromsilber nicht mehr zunimmt, filtrirt man, trocknet, wäscht den Rückstand mit kaltem Benzol, um Spuren unveränderten Bromkörpers zu entfernen und zieht ihn schliesslich mit kochendem Benzol aus. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung eine dicke, weisse, gelatinöse Masse aus, die nach dem Trocknen ein weisses, amorphes Pulver bildet. Der Schmelzpunkt lag anfangs bei etwa 230°; durch wiederholtes Auflösen in heissem Benzol und Wiederausscheiden stieg er auf 240—245° und wurde durch weiteres Umlösen nicht mehr verändert. Dabei blieb der Körper amorph; ebenso wenig gelang es,

ihn aus irgend einem anderen Lösungsmittel in krystallisirter Form zu gewinnen.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, weniger leicht in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Xylol, fast unlöslich in Ligoïn. In verdünntem Alkali löst er sich spielend; durch Säuren scheint er unter theilweiser Zersetzung wieder ausgefällt zu werden.

Die Ausbente an diesem Product ist gut.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}Br_2O_2$ .

Procente: C 34.84, H 3.23, Br 51.61.

Gef. » » 34.77, » 3.15, » 52.12.

Den Analysen zufolge wäre der Körper aus dem Tribromderivat durch Ersatz eines Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden, doch machen seine Eigenschaften eine complicirtere Zusammensetzung wahrscheinlich. Die Verbindung soll daher noch näher untersucht werden.

Tetramethyltetrabromdioxystilbenbromid,

$C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CHBr \cdot CHBrC_6(CH_3)_2Br_2(OH)$ .

Das bei  $232^0$  schmelzende Stilbenderivat addirt ein Molekül Brom, wenn man die fein gepulverte Substanz auf einem Uhrglase mehrfach mit Brom übergiesst und den Ueberschuss auf dem Wasserbade verjagt. Eine Entwicklung von Bromwasserstoffsäure wurde nicht beobachtet.

Der Rückstand ist zum grössten Theil in kaltem Alkali löslich und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig und Ligoïn wurde der Schmelzpunkt bei  $179^0$  constant.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}Br_6O_2$ .

Procente: Br 64.52.

Gef. » » 64.07.

Sobald weiteres Material beschafft ist, sollen dieses und andere Umwandlungsproducte des Stilbenderivates näher untersucht werden.

Dibrompseudocumenoljodid,  $C_6(CH_3)_3Br_2JO$ .

Das dem Dibrompseudocumenolbromid entsprechende Jodid wurde zuerst erhalten, als eine Lösung des Piperidinderivates  $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NC_5H_{10}$  in Eisessig, die einige Zeit erhitzt worden war, mit Jodwasserstoffsäure versetzt wurde. Fügte man dagegen zu einer kalten Lösung des Piperidinderivates in Eisessig Jodwasserstoffsäure, so schied sich das jodwasserstoffsäure Salz des Piperidinkörpers aus. Es konnte leicht festgestellt werden, dass sich die Piperidinverbindung in Eisessig zunächst in Form ihres essigsäuren Salzes auflöst, welches sich aus concentrirten Lösungen in centrisch gruppirten Nadeln vom Schmp.  $191^0$  ausscheidet. Da dieses Salz in

Wasser löslich ist, so erfolgt auf Zusatz von Wasser zur essigsauren Lösung des Piperidinderivates keine Ausscheidung fester Substanz, höchstens eine schwache Trübung. Erhitzt man aber die essigsaure Lösung, so fällt Wasser schon nach kurzer Zeit einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag aus, dessen Menge bei weiterem Erhitzen rasch zunimmt. Dieses Product ist das Acetat  $C_6(CH_3)_3Br_2O \cdot C_2H_3O_2$  vom Schmp.  $113^\circ$ . Erst wenn seine Anwesenheit in der Lösung nachzuweisen ist, bildet sich auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Dibrompseudocumenoljodid. Es geht daraus hervor, dass das Jodid nicht direct aus dem Piperidinderivat, sondern aus dem Acetat entsteht.

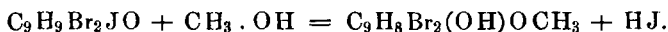
In nahezu quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit gewinnt man das Jodid, wenn man in eine mässig concentrirte Lösung des Acetats in heissem Eisessig Jodwasserstoffgas einleitet. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Jodid in schönen, weissen Nadeln aus, die bei  $134-136^\circ$  schmelzen. Beispielsweise lieferte 1 g Acetat 1.12 g Jodid = 94 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9Br_2JO$ .

Procente: C 25.74, H 2.15, J 30.15.

Gef. » » 26.06, » 2.57, » 30.39.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes wurde das Jodid mit Methylalkohol einige Augenblicke gekocht. Es entstand dabei das bei  $91^\circ$  schmelzende Methoxydibrompseudocumenol, welches auf analoge Weise aus dem Tribromderivat gewonnen wird:



Der Körper wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, abfiltrirt, quantitativ mit Wasser ausgewaschen, und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Jodwasserstoffsäure als Jodsilber bestimmt. Gleichzeitig wird durch diese Reaction erwiesen, dass das Jodid dem Bromid analog constituirt ist.

Die Eigenschaften des Jodids sind denen des Bromids sehr ähnlich. In Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform löst es sich leicht auf, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin, doch leicht in der Hitze. In Alkali ist der Körper unlöslich. Erwärmt man die weissen Nadeln des Jodids anhaltend auf dem Wasserbade, so färben sie sich etwas grau, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden.

Dibrompseudocumenolchlorid,  $C_6(CH_3)_3Br_2ClO$ .

Mit der gleichen Leichtigkeit bildet sich das entsprechende Chlorid, wenn man eine essigsaure Lösung des Acetats mit concentrirter wässriger oder gasförmiger Salzsäure behandelt. Aus Eisessig oder Ligroin krystallisirt der Körper in derben, centrisch gruppirten Nadeln vom Schmp.  $109-110^\circ$ . Er ist in diesen beiden Mitteln etwas löslicher als das Bromid und Jodid, im Uebrigen gleicht er

ihnen völlig. Die Ausbeuten sind gleichfalls vorzüglich; z. B. wurden aus 2 g Acetat 1.77 g Chlorid = 95 pCt. der Theorie erhalten.

Ammoniak verwandelt das Chlorid in das bei 218—219° schmelzende trisubstituirte Ammoniakderivat; Methylalkohol liefert den Methoxykörper vom Schmp. 91°. Letztere Reaction wurde zur quantitativen Bestimmung des Chlorgehalts benutzt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9Br_2ClO$ .

Procente: C 32.88, H 2.74, Cl 10.82.

Gef. » » 33.18, » 3.18, » 10.62.

Bromwasserstoffsäure wandelt in analoger Weise das Acetat in das Tribromderivat um.

Die Untersuchungen über die Einwirkung anderer Mineralsäuren, wie Flusssäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, auf das Acetat sind noch nicht abgeschlossen.

Nebenproducte bei der Darstellung des Dibrompseudocumenolbromids.

In den Laugen, die bei der Reinigung des Dibrompseudocumenolbromids abfallen, finden sich neben diesem Körper selbst und neben dem Stilbenderivat vom Schmp. 232° eine Reihe anderer Körper, von denen wir bis jetzt zwei, allerdings nur in geringer Menge, isoliren konnten.

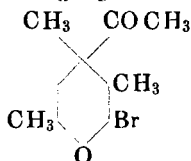
Das eine Product ist unlöslich in Alkalien und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol oder aus viel siedendem Lignoïn rein gewinnen. Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 174° ohne Zersetzung schmelzen und in Chloroform und Benzol leicht löslich sind, schwer in Aether, Alkohol und Lignoïn.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}Br_2O$ .

Procente: C 51.36, H 5.06, Br 31.13.

Gef. » » 51.68, » 5.45, » 31.30.

Nach den Ergebnissen der Analyse leitet sich der Körper vom Pseudocumenol durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch ein Atom Brom und eine Acetylgruppe ab. Da die Verbindung in Alkali unlöslich ist, könnte man sie für den Essigsäureester eines Monobrompseudocumenols,  $C_6H(CH_3)_3BrO \cdot C_2H_3O$ , halten. Da der Körper jedoch andauernd mit alkoholischer Natronlauge gekocht werden kann, ohne verändert zu werden, ist diese Annahme unwahrscheinlich. Versuche, eine Ketongruppe in der Substanz nachzuweisen, blieben erfolglos, denn Phenylhydrazin und Hydroxylamin greifen den Körper unter den verschiedensten Bedingungen nicht an. Ob Formeln wie



oder ähnliche die Constitution des Körpers ausdrücken, bleibt fraglich, da zu einer ausführlichen Untersuchung das Material — etwa 4 g — nicht ausreichte.

Das zweite Nebenproduct löst sich im Gegensatz zum ersten leicht in verdünnten Alkalien; die Lösung ist charakteristisch grünlich gefärbt. In allen gebräuchlichen Mitteln ist der Körper leicht löslich; am besten krystallisirt man ihn aus Eisessig um, aus dem er sich in weissen Nadeln abscheidet, die constant bei  $181^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzen.

Den Analysen zufolge ist der Körper isomer mit dem Dibrompseudocumenolbromid.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9Br_3O$ .

Procente: C 28.95, H 2.41, Br 64.34.

Gef. » » 29.22, » 2.86, » 63.98.

Auch in diesem Falle verhinderte die geringe Ausbeute eine nähere Untersuchung der Verbindung. Nur konnte festgestellt werden, dass dem Körper weder durch kochendes Alkali noch durch siedendes Anilin Brom entzogen wird. Von der Aufstellung einer Constitutionsformel muss vorläufig Abstand genommen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

## 202. K. Auwers und H. A. Senter: Ueber die Umsetzungsproducte des Dibrompseudocumenolbromids mit aromatischen Basen.

(Eingegangen am 11. April.)

$\beta$ -Naphthylaminderivat,  $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NH C_{10}H_7$ .

Um zu prüfen, ob complicirtere primäre aromatische Basen mit Dibrompseudocumenolbromid ebenso reagieren, wie Anilin, wurde die Einwirkung von  $\beta$ -Naphthylamin studirt.

Die Reaction verläuft nicht so glatt wie mit Anilin, und es empfiehlt sich, bei niedriger Temperatur zu arbeiten. Die günstigsten Ausbeuten an dem Naphthylaminderivate wurden bei folgendem Verfahren erhalten: Concentrirte benzolische Lösungen von 1 Mol. Dibrompseudocumenolbromid und etwas mehr als 2 Mol.  $\beta$ -Naphthylamin werden miteinander vermischt und durch Eiswasser gekühlt, bis das Benzol zu gefrieren beginnt; darauf filtrirt man den reichlich gebildeten weissen Niederschlag ab. Im Filtrat befindet sich der Ueberschuss des Naphthylamins und nur wenig von der neuen Base; die Hauptmenge derselben bleibt vermischt mit bromwasserstoffsauerm Naphthylamin und etwas Stilbenderivat ( $232^{\circ}$ ) im Rückstand. Man