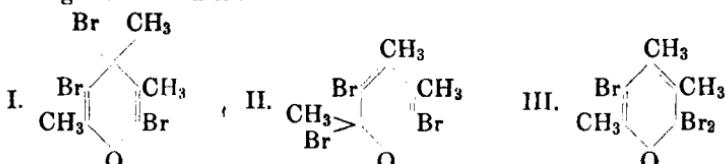


440. K. Auwers und F. Baum: Ueber die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und seiner Umwandlungsproducte.

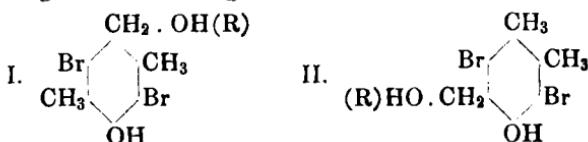
(Eingeg. am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In einer Reihe von Mittheilungen¹⁾ hat der Eine von uns über ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols von der Formel $C_9H_9Br_3O$ berichtet, das durch eine grosse Zahl eigenthümlicher Umsetzungen ausgezeichnet ist. Im Verlauf dieser Untersuchungen schloss man sich der Ansicht von Zincke²⁾ an, dass in jenem Körper ein Ketobromid vorliege, und es war nunmehr zu ermitteln, welche der drei möglichen Formeln



dem Körper zukomme.

Im engsten Zusammenhang damit stand die Frage nach der Constitution der Producte, welche durch Einwirkung von Wasser oder Alkoholen aus dem Tribromkörper entstehen. Bei diesen Reactionen wird ein Bromatom des Bromderivates gegen die Gruppen OH oder OR ausgetauscht, gleichzeitig aber erhält das entstehende Product im Gegensatz zur Ausgangssubstanz Phenolcharakter. Es war angenommen worden, dass hierbei Substanzen entstehen, welche die Hydroxyl- oder Alkoxy-Gruppe in einer Seitenkette enthalten, und Zincke war zur gleichen Anschauung gekommen. Die Richtigkeit dieser Auffassung war jedoch noch näher zu beweisen; außerdem musste eine Entscheidung zwischen den gleichberechtigten Formeln



getroffen werden.

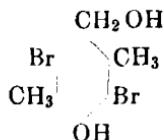
Für die Lösung dieser Fragen schien es am zweckmässigsten, den bei 166° schmelzenden, als Oxydibrompseudocumenol, $C_6Br_3(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$, bezeichneten Körper einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, die in der That zu dem gewünschten Ziele geführt hat. Um die zu besprechenden Körper für das leichtere Verständniss gleich richtig formuliren zu können, sei im Voraus bemerkt, dass sich

¹⁾ Diese Berichte 28, 2888, 2902, 2910; 29, 1095, 1110, 1120.

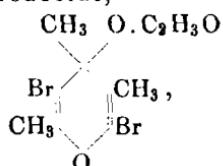
²⁾ Diese Berichte 28, 3125.

die unter I gegebenen Formeln des Tribromderivates und des Oxyalkohols als richtig ergeben haben.

Der Oxykörper,



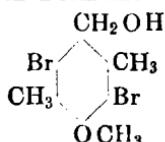
entsteht, wie bereits früher¹⁾ angegeben worden ist, am besten durch Einwirkung von Wasser auf eine siedende Acetonlösung des Dibrom-pseudocumenolbromids. Mit Essigsäureanhydrid liefert er das in Alkalien unlösliche Monoacetat,



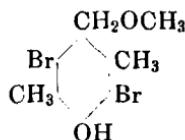
welches sich auch durch Umsetzung des Tribromderivates mit Natriumacetat bildet. Behandelt man den Oxykörper mit Phenylcyanat, so lagert sich, auch bei hoher Temperatur, nur ein Molekül dieser Substanz an. Bei beiden Reaktionen tritt somit anscheinend nur eine Hydroxylgruppe in Wirksamkeit.

Indirect konnte indessen die Gegenwart von zwei Hydroxylen im Oxykörper durch die Bildung eines Aethers von der Formel $\text{C}_6\text{Br}_2\text{OH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{Br}_2\text{OH}(\text{CH}_3)_2$, der alkalilöslich war und ein Diacetat lieferte, nachgewiesen werden.

Um zunächst die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen im Oxydibrompseudocumenol oder Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol noch schärfer nachzuweisen, haben wir diese Verbindung durch Digestion mit Jodmethyl und Alkali in einen Monomethyläther übergeführt, und diesen durch Phenylcyanat in ein Urethan verwandelt. Der Aether, eine feste Verbindung vom Schmp. 144°, ist isomer mit dem früher²⁾ beschriebenen Methoxylkörper vom Schmp. 91—92°, der aus dem Tribromderivat und Methylalkohol entsteht. Während sich aber dieser in Alkalien löst, ist jener als Phenoläther und Alkohol in Alkalien unlöslich. Die Isomerie beider Verbindungen entspricht den Formeln:



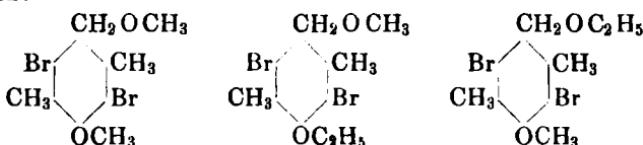
Phenoläther (144°)
des Oxydibrompseudocumenols oder Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohols.



¹⁾ Diese Berichte 28, 2915.

²⁾ Diese Berichte 28, 2904.

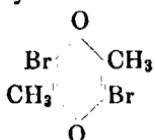
Durch analoge Behandlung mit Jodmethyl und Alkali lässt sich der eben erwähnte Alkoholäther ($91-92^\circ$) in einen bei 102° schmelzenden Dimethyläther überführen, der sich nicht mehr in Alkalien löst. Wendet man statt des Jodmethyls Jodäthyl an, so entsteht ein gemischter Aether, der bei 98° schmilzt und isomer ist mit einem bei 39° schmelzenden Product, das man durch Methylierung des alkalilöslichen Aethoxylkörpers¹⁾ ($85-87^\circ$) gewinnt. Die Zusammensetzung und Isomerie dieser Verbindungen ist aus den folgenden Formeln ersichtlich:



Dimethyläther (102°) Methyläthyläther (98°) Aethylmethyläther (39°) des Oxydibrompseudocumenols oder Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Nachdem durch diese Versuche die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen mit verschiedenen Funktionen im Oxykörper mit Sicherheit nachgewiesen worden war, galt es die gegenseitige Stellung dieser beiden Hydroxyle zu ermitteln. Dies gelang in einfachster Weise durch Oxydation des Oxyalkohols.

Oxydationsversuche mit Chromsäureanhydrid und Eisessig, sowie mit Ferricyankalium lieferten schwer zu reinigende Producte, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Bessere Resultate ergab die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Unter bestimmten Bedingungen verwandelt diese Säure den Oxyalkohol in einen gelben Körper, der die charakteristischen Eigenschaften der Chinone zeigt und leicht als Dibrom-*p*-xylochinon oder Dibromphloron,



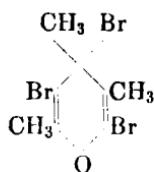
erkannt wurde. Ein zum Vergleich nach der Vorschrift von Carstanjen²⁾ aus *p*-Xylochinon dargestelltes Präparat erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem durch Oxydation gewonnenen Körper. Beide Präparate schmolzen constant bei 181° , während Carstanjen 184° angibt.

Dasselbe gebromte Chinon entsteht auch, wenn man das Dibrompseudocumenolbromid mit Salpetersäure behandelt.

Aus diesem Verlauf der Oxydation ergibt sich, dass die Formeln II und III für das Tribromderivat (vgl. S. 2329) nicht richtig sind, dass ihm vielmehr Formel I

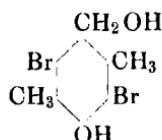
¹⁾ Diese Berichte 28, 2905.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 23, 434.



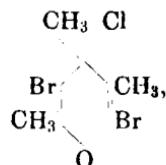
zukommt.

Auch an der Richtigkeit der an erster Stelle für das Oxydibrom-pseudocumenol aufgestellten Formel



würden wir nach diesem Oxydationsversuch nicht mehr gezweifelt haben, wenn wir nicht eine sehr überraschende Beobachtung gemacht hätten, die uns mit jener Formulirung kaum vereinbar erschien. Wir fanden nämlich, dass der Oxykörper schon bei der Digestion mit Methylalkohol auf dem Wasserbade allmählich methylirt wird und in den Methoxylkörper vom Schmp. 91—92° übergeht. Bei 100° im Rohr vollzieht sich diese Umwandlung sehr rasch und glatt. In ähnlicher Weise kann man den Oxykörper äthyliiren.

Nach diesen Erfahrungen wurde versucht, die Methylirung des Oxykörpers nach Art der Esterificierung der Säuren durch Einleiten von Salzsäuregas in eine kalte methylalkoholische Lösung der Substanz zu bewirken. Es trat rasch Reaction ein, das entstandene Product war jedoch nicht der erwartete Methoxylkörper vom Schmp. 91—92°, sondern eine alkaliunlösliche Verbindung, die bei 110—111° schmolz. Die nähere Untersuchung ergab, dass in diesem Körper das schon früher¹⁾ beschriebene Dibrompseudocumenolchlorid,



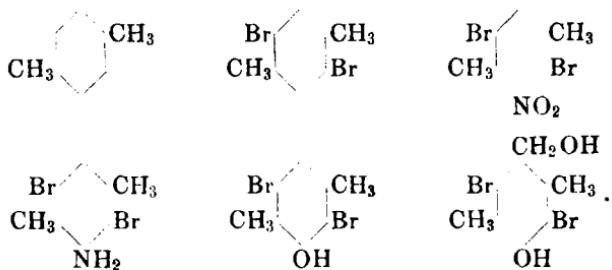
vorlag; denn es stimmte in seinen Eigenschaften mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparate vollkommen überein und liess sich durch Methylalkohol in der Kälte leicht in die bekannte Methoxylverbindung (91—92°) umwandeln.

Leitet man in die methylalkoholische Lösung des Oxyalkohols Bromwasserstoffgas, so bildet sich in analoger Weise das Tribrom-derivat.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1118.

Diese Reactionen, in erster Linie die leichte Alkylierung des Oxykörpers, liessen Bedenken an der Richtigkeit der oben gegebenen Formel aufsteigen. Ein sicherer Beweis für die Constitution der eigenthümlichen Verbindung konnte nunmehr nur durch eine einwandsfreie Synthese derselben erbracht werden. Die Lösung dieser nicht ganz einfachen Aufgabe ist ans über Erwarten glatt auf folgendem Wege gelungen:

p-Xylol wurde in das bekannte sym. Dibrom-*p*-xylol umgewandelt. Führt man in diesen Körper eine Nitrogruppe ein, so kann bei dem symmetrischen Bau des bromirten Körpers nur ein Nitroderivat entstehen, welches gleichfalls bereits früher dargestellt worden ist. Diese Verbindung wurde darauf in das entsprechende Anilin, und dieses in das zugehörige Phenol übergeführt. In das so entstandene Dibromxylenol, in dem nur noch die Parastellung zum Hydroxyl nicht substituiert war, wurde endlich nach der von Lederer¹⁾ und Mauasse²⁾ für die Synthese von Phenolalkoholen angegebenen Methode mit Hülfe von Formaldehyd und Alkali die Gruppe CH₂OH eingeführt. Folgende Formeln veranschaulichen die Reihenfolge der Reactionen:



Das Endproduct, das in vorzüglicher Ausbeute aus dem Dibrom-*p*-xylol entstand, stimmte in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem Oxydibrompseudoxylenol überein. So schmolz es bei 166°, krystallisierte aus Benzol in derben Nadeln, war löslich in Alkalien und wurde durch Methylalkohol und Salzsäure in das bei 110–111° schmelzende alkaliunlösliche Chlorid umgewandelt. Zur weiteren Identificirung wurde endlich dieses Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol in den Methoxylkörper vom Schmp. 91–92° übergeführt.

Mit dieser Synthese ist die Constitution des Oxykörpers und zahlreicher zu ihm in naher Beziehung stehender Verbindungen vollkommen aufgeklärt. Gleichzeitig ist damit der Aufbau des Tribromderivates, das den Ausgangspunkt für die ganze Untersuchung gebildet hatte, aus einfachen Körpern gelungen, da sich, wie oben angegeben, der Oxykörper leicht in das Dibrompseudoxylenolbromid verwandeln lässt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 223.

²⁾ Diese Berichte 27, 2409.

Es ist somit die merkwürdige Thatsache zu verzeichnen, dass ein Körper, der seiner Constitution nach als substituirter Benzylalkohol aufzufassen ist, durch einfache Digestion mit Methylalkohol auf dem Wasserbade in seinen Methyläther übergeführt werden kann. Eine ähnliche leichte Aetherificirbarkeit eines Alkohols ist unseres Wissens noch nicht beobachtet worden.

Ueber die wechselseitige Umwandelbarkeit des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols, seiner Aether, und der Ketohalogenide von der Form des Tribromderivates haben wir noch Folgendes ermittelt:

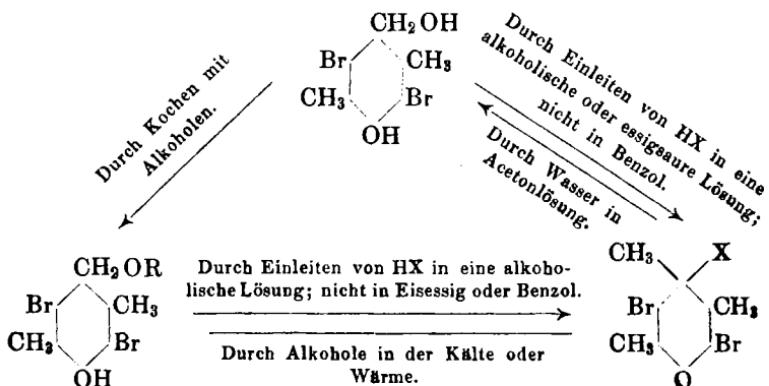
Der alkalilösliche Oxyalkohol wird in heisser, essigsaurer Lösung durch Einleiten von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff in das alkaliumlösliche Dibrompseudocumenolchlorid, -bromid, oder -jodid verwandelt. Dieselbe Reaction findet statt, wenn man die Halogenwasserstoffsäuren — mit Jodwasserstoff ist der Versuch noch nicht ausgeführt worden — in eine kalte methyl- oder äthyl-alkoholische Lösung des Oxyalkohols leitet. Der Oxykörper bleibt dagegen unverändert, wenn man ihn in Benzol auflöst und dann die Säuren einleitet.

In seine alkalilöslichen Alkoholäther wird der Oxykörper durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen übergeführt. Die gleichen Aether entstehen aus den Ketohalogeniden durch Einwirkung von Alkoholen in der Kälte und in der Wärme.

Behandelt man die Aether in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Halogenwasserstoffsäuren, so liefern sie die Ketohalogenide zurück. Löst man sie aber in Eisessig, so wirken jene Säuren — wenigstens nach den bisherigen Versuchen — nicht auf die Aether ein.

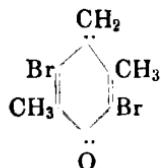
Der Dimethyläther des Oxyalkohols wird in Gegensatz zu den Monoäthern auch in alkoholischer Lösung durch Salzsäure nicht verändert.

Die besprochenen Beziehungen des Oxyalkohols, seiner Aether und der Ketohalogenide zu einander werden durch das folgende kleine Schema veranschaulicht, in dem X Chlor, Brom oder Jod, R ein Alkyl, in erster Linie Methyl oder Aethyl, bedeutet:

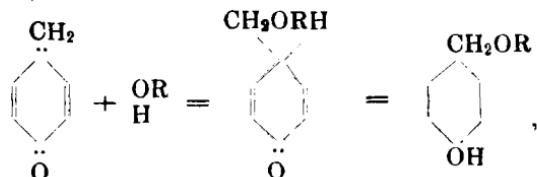


Ob bei der gleichzeitigen Einwirkung eines Alkohols und einer Halogenwasserstoffsäure auf den Oxyalkohol dessen Aether oder das entsprechende Ketohalogenid entsteht, hängt lediglich von der Concentration der Säure ab, und man kann willkürlich das eine Reactionsproduct in das andere verwandeln. Leitet man beispielsweise Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung des Oxykörpers, so beginnt bei einer gewissen Concentration die Ausscheidung des Dibrompseudo-cumenechlorids. Verdünnt man jetzt mit Methylalkohol, so wird das Chlorid mehr oder weniger vollständig in den Methyläther des Oxyalkohols umgewandelt. Leitet man in die verdünnte Lösung von neuem Salzsäure ein, so nimmt die Menge des Chlorids wieder zu und so fort.

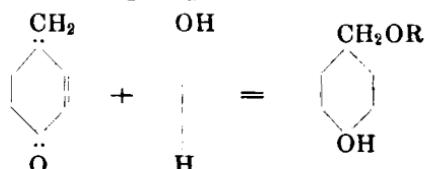
Diese Reactionen werden am ersten verständlich, wenn man, wie bei früher besprochenen Umsetzungen, das von Zincke angenommene Zwischenproduct



zur Erklärung heranzieht. Setzt man voraus, dass der Oxyalkohol befähigt ist, sehr leicht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in jene Verbindung überzugehen, so kann man annehmen, dass bereits die wasserentziehende Kraft des siedenden Methyl- oder Aethyl-Alkohols genügt, um diese Abspaltung zu bewirken. An die so entstandene ungesättigte Verbindung lagert sich dann ein Molekül des Alkohols an unter Bildung des betreffenden Aethers. Ob man dabei annimmt, dass die Anlagerung des Alkohols zunächst an der Gruppe $\text{CH}_3 : \text{C}$ erfolgt und dann ein Wasserstoffatom an das Ketonsauerstoffatom wandert, im Sinne der Formeln



oder ob man sich die Anlagerung direct dem Schema



entsprechend denkt, ist gleichgültig und wohl auch kaum zu ent-

scheiden. In jedem Falle würde nach dieser Auffassung die leichte Alkylierbarkeit des Oxyalkohols auf seiner Neigung zur Wasserabspaltung und der Additionsfähigkeit des Zwischenproductes beruhen.

Wirken Alkohole und Halogenwasserstoffsäuren gleichzeitig auf den Oxyalkohol ein, so kommt es gleichfalls zunächst zur Wasserabspaltung. Ob sich dann an das Methylenderivat der Alkohol oder die Säure anlagert, oder in welchem Verhältniss beide Reactionen neben einander erfolgen, hängt, wie oben ausgeführt wurde, von der Concentration der alkoholischen Säure, d. h. von dem Mengenverhältniss der beiden concurrienden Stoffe ab.

Analoge Vorgänge spielen sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Eisessig und Halogenwasserstoffsäuren ab.

Dass der Oxyalkohol bei der Behandlung mit diesen Säuren in benzolischer Lösung unverändert bleibt, mag darauf beruhen, dass das Benzol nicht wie concentrirte Alkohole und Eisessig wasserentziehend zu wirken vermag, oder aber darauf, dass Benzol die Halogenwasserstoffsäuren nicht in dem Maasse aufzunehmen vermag, wie die genannten Lösungsmittel, die wasserentziehende Kraft der Säuren daher nicht zur Geltung kommen kann.

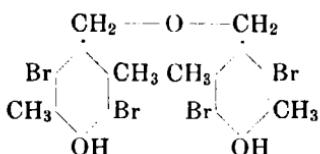
Bei der Umwandlung der Ketohalogenide in die Alkoholäther wird, wie schon früher angenommen wurde, zunächst Halogenwasserstoff abgespalten, und dann ein Molekül Alkohol addirt.

Bei der umgekehrten Reaction, der Ueberführung der Aether in die Ketonverbindungen wird vermutlich zunächst Alkohol abgespalten, und dann ein Molekül Halogenwasserstoff addirt. Warum sich jedoch diese Umwandlung nur in alkoholischer, nicht in essigsaurer Lösung vollzieht, ist weniger verständlich.

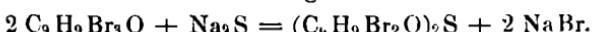
Es ergiebt sich nunmehr die weitere Aufgabe, festzustellen, wodurch das geschilderte eigenthümliche Verhalten des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols bedingt wird. Zu diesem Zweck ist die Untersuchung einfacherer Derivate des *p*-Oxybenzylalkohols nöthig. Versuche in dieser Richtung sind bereits begonnen worden.

Am nächsten lag der Versuch, durch Reduction die beiden Bromatome des Oxykörpers durch Wasserstoff zu ersetzen und das Verhalten des so entstehenden zweifach methylirten *p*-Oxybenzylalkohols zu prüfen. Die bis jetzt angestellten Reductionsversuche sind jedoch nicht in erwünschter Weise verlaufen; als einziges fassbares Reactionsproduct haben wir in geringer Menge einen bei 183° schmelzenden Körper erhalten, dem nach einer Analyse die Formel C₉H₁₂O zukommt. Darnach wäre die Substanz isomer oder polymer mit dem Pseudocumenol. Die Formel des Körpers bedarf jedoch noch der Bestätigung; vielleicht enthält die Verbindung ein Wasserstoffatom weniger und entspricht der Formel (C₉H₁₁O)₂. Diese Reductionsversuche werden fortgesetzt.

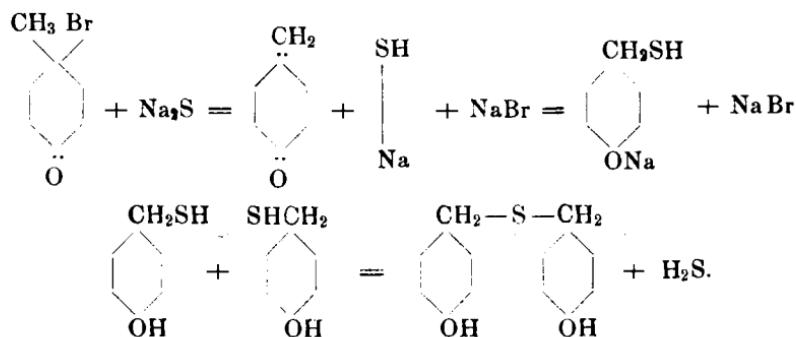
In einer früheren Mittheilung wurde ein Aether des Oxydibrom-pseudocumenols von der Formel



beschrieben, der durch Kochen des Oxykörpers mit Eisessig oder durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht. Es ist uns jetzt gelungen, eine Verbindung herzustellen, die statt des Aethersauerstoffatoms ein Schwefelatom enthält, also ein Derivat des Benzylsulfids ist. Der Körper bildet sich allmählich, wenn man Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung des Dibrompseudocumenolbromids in Eisessig einleitet, äußerst rasch und nahezu quantitativ dagegen, wenn man das Tribromderivat mit wässrigem Schwefelalkali schüttelt:



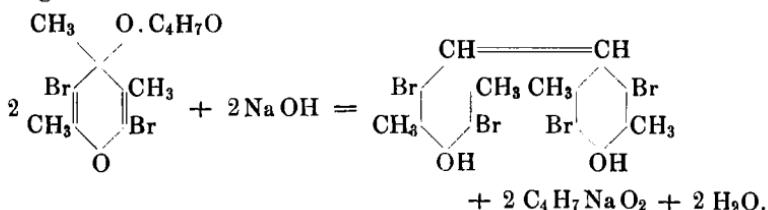
Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass ein Molekül Schwefelnatrium zunächst aus einem Molekül des Bromkörpers ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet, dann sich Natriumhydrosulfid an das Methylenzwischenprodukt anlagert, und endlich aus je zwei Molekülen dieses Mercaptans ein Molekül Schwefelwasserstoff austritt:



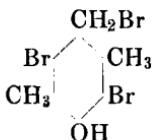
Die beiden Phenolhydroxyle in diesem Sulfid konnten durch Darstellung eines Dimethyläthers nachgewiesen werden. Anlagerung von Jodmethyl an das Schwefelatom gelang dagegen nicht, ebensowenig haben wir den Körper in ein Sulfon verwandeln können. Durch Salpetersäure wird er wie das Tribromderivat und das Oxydibrompseudocumenol zu Dibrom-*p*-xylochinon oxydiert.

Als Analogon zu dem früher beschriebenen Acetat wurde das entsprechende Isobuttersäurederivat dargestellt, das sich in allen Stücken dem Acetat analog verhält, vor allem auch durch kaltes Alkali sehr leicht in das Tetramethyltetrabrom-*p*-dioxytolben

vom Schmp. 232° übergeführt wird, dessen Constitution nunmehr auch festgestellt ist:



Endlich ist noch zu erwähnen, dass wir unter den Nebenprodukten der Darstellung des Dibrompseudocumenolbromids dem von Hof¹⁾ zuerst aufgefundenen alkalilöslichen Isomeren des Tribromderivates C₉H₉Br₃O wieder begegnet sind. Wir haben jetzt festgestellt, dass der Körper ein echtes Phenol ist, denn er liefert mit Leichtigkeit einen Benzoësäureester. Wichtiger ist, dass Salpetersäure ihn in das Dibrom-*p*-xylochinon umwandelt. Diesem Verhalten und der Zusammensetzung des Körpers trägt nur die Formel



Rechnung. Auffällig ist dabei die grosse Indifferenz des in der Seitenkette stehenden Bromatoms, das weder mit kochendem Alkali, noch mit feuchtem Silberoxyd oder siedendem Anilin in Reaction tritt.

Experimenteller Theil.

Aether des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Phenoläther des als Oxydibrompseudocumenol oder als Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol bezeichneten, bei 166° schmelzenden Körpers erhält man durch Digestion desselben mit Jodalkylen und Alkali. Zur Darstellung des Dibrom-*p*-xylo-*p*-methoxybenzylalkohols, C₆Br₂(CH₃)₂OCH₃.CH₂OH, wurde 1 Mol. des Oxyalkohols mit 1 Atom Natrium und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl 2—3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wurde das überschüssige Jodmethyl und der Methylalkohol verjagt, der Rückstand mit verdünntem Alkali verrieben, das Ungleiste abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrfach aus siedendem Ligroïn unter Zusatz von etwas Thierkohle umkristallisiert.

Der so erhaltene Monomethyläther krystallisiert in feinen Nadeln, die meist blassrosa gefärbt sind und bei 144° schmelzen. Er ist unlöslich in Alkalien; von allen gebräuchlichen organischen Lösungs-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1120.

mitteln wird er leicht aufgenommen, nur Ligroin löst ihn etwas schwerer.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}Br_2O_2$.

Procente: Br 49.39.

Gef. » » 49.69.

Die Ausbeute war schlecht, da sich daneben das Stilbenderivat vom Schmp. 232° sowie andere, nicht näher untersuchte, alkalilösliche Produkte bildeten.

Um in dem Aether das alkoholische Hydroxyl nachzuweisen, wurden äquimolekulare Mengen von Phenylcyanat und dem Aether in benzolischer Lösung 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schied sich das entstandene Urethan, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot NH C_6H_5$, in derben Nadeln aus; eine weitere Quantität konnte aus der Mutterlauge gewonnen werden.

Aus einem Gemisch von Benzol und wenig Ligroin erhält man die Substanz in langen, derben, farblosen Säulen vom Schmp. 157—158°. In Benzol, Alkohol und Eisessig ist sie in der Wärme mässig löslich, in siedendem Ligroin nur schwierig.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}Br_2NO_3$.

Procente: N 3.16.

Gef. » » 3.37.

Die früher als Methoxy- und Aethoxy-Dibromseudocumenol bezeichneten Körper stellen die Alkoholäther des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohols dar. In ihnen lässt sich das Phenolhydroxyl in gleicher Weise wie im freien Oxyalkohol alkyliren und man erhält auf diese Weise zweifache Aether des Oxykörpers.

Der Dibrom-p-xylo-p-methoxybenzylmethylether, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 \cdot CH_2OCH_3$, aus der Methoxylverbindung vom Schmelzpunkt 91—92°, Jodmethyl und Alkali, lässt sich am besten aus Methylalkohol umkristallisieren. Dieser Dimethyläther bildet lange, dünne, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 102—103° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}Br_2O_2$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 46.97.

Den Dibrom-p-xylo-p-äthoxybenzylmethylether, $C_6Br_2(CH_3)_2OC_2H_5 \cdot CH_2OCH_3$, aus der Methoxylverbindung, Jodäthyl und Alkali, kann man aus Ligroin oder Methylalkohol umkristallisieren; in den übrigen organischen Lösungsmitteln ist er sehr leicht löslich. Aus Ligroin scheidet er sich in ziemlich derben, glänzenden, büschelförmig verwachsenen Nadeln aus, die bei 98° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2O_2$.

Procente: Br 45.45.

Gef. » » 44.84.

Isomer mit dieser Verbindung ist der Dibrom-*p*-xylo-*p*-methoxybenzyläther, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 \cdot CH_2OC_2H_5$, aus der Aethoxylverbindung vom Schmp. 85—87°, Jodmethyl und Alkali. Dieser Körper ist selbst in kaltem Ligroin spielend leicht löslich; man kann ihn jedoch umkristallisiren, wenn man seine methylalkoholische Lösung im Vacuum möglichst rasch verdunsten lässt. Die Verbindung scheidet sich dann in warzenförmigen Aggregaten sehr feiner Nadelchen aus und schmilzt bei 39—40°. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu langen, haarfeinen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2O_2$.

Procente: Br 45.45.

Gef. » » 45.60.

Beziehungen zwischen dem Oxyalkohol, seinen Aethern und den Ketohalogeniden.

Kocht man den Oxyalkohol (166°) auf dem Wasserbade mit Methylalkohol oder Aethylalkohol, so wird er allmählich in den bei 91—92° schmelzenden Methyläther oder in den Aethyläther vom Schmp. 85—87° verwandelt. In einem Versuche war beispielsweise nach einstündiger Digestion etwa der vierte Theil des angewandten Oxyalkohols in den Oxymethyläther übergegangen. Nimmt man das Erhitzen im Rohr bei 100° vor, so ist die Aetherifizierung in kurzer Zeit vollendet; man kann auf diesem Wege grosse Mengen Oxyalkohol quantitativ in die betreffenden Alkoholäther verwandeln.

Ob sich analog die Phenoläther in zweifache Aether, also z. B. $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 \cdot CH_2OH$ in $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 \cdot CH_2OCH_3$, überführen lassen, ist noch nicht untersucht, aber wenig wahrscheinlich.

Uebergiesst man den Oxyalkohol mit etwa der fünffachen Gewichtsmenge Methylalkohol und leitet trockenes Salzsäuregas unter Kühlung ein, so löst sich die Substanz allmählich auf. Schneller erfolgt die Lösung, wenn man das Gas ohne Kühlung eintreten lässt. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung flimmernder Blättchen, deren Menge, wenn man zum Schluss mit Eis kühlte, so zunimmt, dass das Ganze zu einem Brei erstarrt. Dieses Product ist reines Dibrompseudocumenolchlorid, denn abgesaugt und auf Thon oder auf dem Wasserbade getrocknet, schmilzt es ohne weitere Reinigung bei 110°. Aus Ligroin erhält man den Körper in derben, flachen Nadeln vom Schmp. 110—111°, die alle Eigenschaften des genannten Chlorids besitzen. Die Ausbeute ist sehr gut. Das filtrirte Product darf nicht mit Methylalkohol gewaschen werden, da es sich in ihm sofort unter Umwandlung in den Methoxylkörper (91—92°) auflöst.

Ersetzt man in dieser Reaction die Salzsäure durch Bromwasserstoff, so bildet sich in analoger Weise das Dibrompseudocumenolbromid.

An Stelle des Methylalkohols kann man auch Aethylalkohol anwenden.

In genau derselben Weise entstehen die verschiedenen Ketohalogenide, wenn man nicht von dem freien Oxyalkohol, sondern von einem seiner Alkoholäther, etwa dem Methoxylkörper (91—92°) oder dem Aethoxylkörper (85—87°), ausgeht und diese in alkoholischer Lösung mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt.

Dagegen bleibt der Dimethyläther unter den gleichen Bedingungen unverändert.

Wie sich die Phenoläther des Oxyalkohols, z. B. der Methyläther vom Schmp. 144°, unter diesen Umständen verhalten, ist noch nicht untersucht worden.

Während sich der freie Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol und seine Alkoholäther in alkoholischer Lösung gegen Halogenwasserstoffsäuren gleich verhalten, scheint ein Unterschied zu bestehen, wenn man diese Stoffe in Eisessig löst und dann die Mineralsäuren einwirken lässt. Leitet man in eine essigsaurer Lösung des freien Oxyalkohols bei Wasserbadtemperatur Chlor- oder Bromwasserstoff ein, so scheidet sich beim Erkalten das Ketochlorid oder -bromid rein in schönen Krystallen aus. Bemerkt sei dabei, dass Eisessig allein den Oxyalkohol bei Wasserbadtemperatur nicht verändert. Behandelt man aber z. B. den Methoxylkörper (91—92°) in gleicher Weise in warmem Eisessig mit Salzsäuregas, so bleibt er unangegriffen.

Auch der freie Oxyalkohol wird jedoch nicht in jedem Lösungsmittel durch Halogenwasserstoffsäuren in die Ketohalogenide verwandelt. Löst man ihn z. B. in heissem Benzol, so kann man andauernd Chlor- oder Bromwasserstoff einleiten, ohne dass eine Reaction stattfindet. Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass die gemeinsame Wirkung eines geeigneten Lösungsmittels und einer Halogenwasserstoffsäure nötig ist, um die besprochenen Umwandlungen zu bewirken.

Oxydation des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Zur Oxydation des Oxyalkohols erwärmt man ihn mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Salpetersäure (1 Th. conc. Säure und 3 Th. Wasser) auf dem Wasserbade. Nach wenigen Augenblicken färbt sich die Substanz rothbraun, wird harzig und beginnt zu schäumen; gleichzeitig tritt intensiver Chinongeruch auf. Bei weiterem Erhitzen wird die Farbe des Productes allmählich heller und die Gasentwicklung geringer. Die Hauptreaction ist in etwa 20 Minuten vollendet, doch wurde meist weiter erhitzt, bis die Masse citronengelb und fast vollkommen fest geworden war. Dieses Product braucht man nach dem Filtriren nur noch mit etwas kaltem Alkohol zu ver-

reiben, um geringe Spuren von Harz zu entfernen; der Rückstand stellt alsdann das reine Oxydationsproduct dar.

Aus siedendem Alkohol oder Ligroin krystallisiert der Körper in langen, hellgelben Nadeln, die meist baumförmig verwachsen sind. Das umkrystallisierte wie das rohe Product schmelzen bei 181° , wenn man mässig rasch erhitzt. Mit Wasserdampf ist der Körper schwer flüchtig. Die Eigenschaften der Verbindung lassen in ihr das von Carstanjen¹⁾ dargestellte Dibrom-*p*-xylochinon, $C_6(CH_3)_2Br_2O_2$, vermuten, für welches der Entdecker den Schmelzpunkt 184° angibt. Zum Vergleich wurde *p*-Xylochinon nach Carstanjen's Vorschrift mit Bromwasser geschüttelt. Das hierbei entstandene schwärzliche Pulver hinterliess nach dem Verreiben mit Alkohol gelbe Krystalle, die in Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften mit dem Product der Oxydation vollkommen übereinstimmten.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_2O_2$.

Procente: Br 54.42.

Gef. » » 53.79.

Dasselbe bromirte Chinon entsteht, wenn man das Dibrom-pseudocumenolbromid in gleicher Weise mit Salpetersäure behandelt, sowie aus einer Anzahl seiner Umwandlungsproducte.

Reduction des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Die Versuche zur Reduction des Oxyalkohols sind von uns bis jetzt in der Weise ausgeführt worden, dass in eine alkalische Lösung des Körpers bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Natriumamalgam eingetragen wurde, bis in einer Probe durch Säuren ein halogenfreier Niederschlag entstand. Hierzu waren mehrere Tage erforderlich. Das durch Säuren niedergeschlagene Reactionsproduct stellte eine schwammige, weissliche Masse dar, die unter dem Mikroskop als Gemisch feiner Nadelchen und Oeltröpfchen erschien. Nach dem Trocknen auf Thon wurde die Substanz mit kaltem Benzol angerieben, und der ungelöste Rückstand schliesslich mehrfach aus siedendem Benzol umkrystallisiert.

Man erhielt auf diese Weise derbe, flache, glasglänzende Prismen und kurze Platten, die unter geringem vorhergehenden Erweichen constant bei $183-184^{\circ}$ schmolzen. In Alkalien war der Körper leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, gab er die charakteristische morgenrothe Färbung, mit der sich Oxyalkohole in Schwefelsäure zu lösen pflegen. Nach der Analyse enthält der Körper jedoch nur ein Sauerstoffatom, denn die gefundenen Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_9H_{12}O$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O$.

Procente: C 79.41, H 8.82.

Gef. » » 79.20, » 8.86.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 23, 434.

Die Ausbeute an diesem Körper war sehr gering. Die Hauptmasse der Reductionsproducte bestand aus harzigen und ölichen Substanzen, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Synthese des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohols.

Dibrom-(2.5)-*p*-xylol-(1.4), $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. Dieser Körper ist zuerst von Fittig, Ahrens und Mattheides¹⁾ durch Bromirung von *p*-Xylo gewonnen worden; seine Darstellungsweise wurde von Jannasch²⁾ verbessert, der die Bromirung in Gegenwart von Jod ausführte. Gleichzeitig klärte Jannasch die Constitution des Körpers durch Umwandlung in das feste Durol auf.

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Jannasch in guter Ausbeute gewonnen und zur Reinigung aus Ligroin umkristallisiert, oder besser im Vacuum destillirt. Unter 15 mm Druck ging der reine Körper constant bei 141° über, unter 21 mm Druck bei 149.5° . Der Schmelzpunkt des destillirten Präparates lag bei 75° . Jannasch giebt 75.5° an.

Dibrom-(2.5)-nitro-(3)-*p*-xylol-(1.4), $C_6HBr_2(CH_3)_2NO_2$. Auch diese Verbindung ist bereits von Fittig³⁾ und seinen Mitarbeitern erhalten worden, und zwar durch Einwirkung warmer rauchender Salpetersäure auf das Dibromxylol. Zur Erzielung einer guten Ausbeute und eines von Dinitroderivat möglichst freien Productes empfiehlt sich nach unseren Erfahrungen folgendes Verfahren:

Portionen von 10 g Dibromxylol werden mit 25 ccm eines Gemisches von 3 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 Vol. Eisessig im Becherglase auf dem bedeckten Wasserbad erwärmt. Sobald der Bromkörper geschmolzen ist und sich zwei Schichten gebildet haben, bringt man das Glas direct in den Wasserdampf und erhitzt unter fortgesetztem Rühren und Umschütteln, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Sollte hierbei eine lebhafte Entwicklung von Stickoxyden erfolgen, so kühlte man das Gefäß zeitweilig durch kaltes Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiert die Nitroverbindung in schönen, derben Krystallen aus. Um die ganze Menge zu gewinnen, giesst man die salpetersaure Lösung in Wasser und reinigt den ausgeschiedenen Nitrokörper durch Umkristallisiren aus Alkohol oder durch Destillation im Vacuum. Der Körper ging unter 20 mm Druck bei 199° über und schmolz bei 106° , während Fittig und seine Schüler bei Präparaten, die durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von Dinitroproducten getrennt werden mussten, die Schmelzpunkte 108° und $111-112^\circ$ beobachtet haben.

Dibrom-(2.5)-dinitro-(3.6)-*p*-xylol-(1.4), $C_6Br_2(CH_3)_2(NO_2)_2$. Verdünnt man die rauchende Salpetersäure nicht mit Eisessig, so

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 25, 26.

²⁾ Diese Berichte 10, 1356.

³⁾ Ann. d. Chem. 147, 28.

bildet sich leicht, zumal wenn man zu stark erwärmt, das Dinitro-derivat des symm. Dibrom-*p*-xylols. Diese Verbindung ist in Alkohol sehr schwer, in heissem Benzol mässig löslich, und kann aus diesem Lösungsmittel in weissen Nadeln vom Schmp. 255° erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_2N_3O_4$.

Procente: N 7.91.

Gef. » » 7.81.

Dibrom-(2.5)-amido-(3)-*p*-xylol, (Dibrom-*p*-xylidin), $C_6HBr_2(CH_3)_2NH_2$. Zur Reduction wurden 30 g Nitrokörper allmählich in ein siedendes Gemisch von 21 g Eisenpulver und 120 ccm Eisessig eingetragen, und das Ganze 3—4 Stunden im Kochen erhalten. Da sich die entstandene Base aus dem Reactionsgemisch nur sehr langsam mit Wasserdampf abtreiben liess, ebenso das Ausäthern der Base nach Zusatz überschüssigen Alkalies wegen der grossen Mengen von Eisenhydroxyden Schwierigkeiten bot, so wurden durch Zusatz von Salzsäure die Eisensalze möglichst in Lösung gebracht, und darauf die Base der sauren Flüssigkeit mit Aether entzogen. Es ist dies möglich, weil die Verbindung so schwach basische Eigenschaften besitzt, dass sie mit verdünnter wässriger Salzsäure kein Salz bildet. Um die Base von Verunreinigungen zu befreien, wurde in die mit Kali zuvor getrocknete ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es schied sich das salzaure Salz aus, das mit Aether gewaschen und darauf durch Kochen mit Wasser zerlegt wurde.

Durch Umkristallisiren aus Alkohol erhielt man schliesslich die Base ganz rein in Form weisser Nadelchen vom Schmp. 91—92°. In den meisten organischen Lösungsmitteln löst sich die Base sehr leicht. Ihr salzaures und schwefelsaures Salz kann man in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten, wenn man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der Base die betreffenden Säuren hinzufügt. Von den wässrigen Säuren wird die Base kaum verändert.

Analyse: Ber. für $C_8H_9Br_2N$.

Procente: N 5.01.

Gef. » » 5.33.

Dibrom-(2.5)-oxy-(3)-*p*-xylol-(1.4), (Dibrom-*p*-xylenol), $C_6HBr_2(CH_3)_2OH$. Die Ueberführung der Base in das entsprechende Phenol bot anfangs Schwierigkeiten, da sich erstens das Xylidin in der üblichen Weise nur sehr mangelhaft diazotiren liess, und zweitens die Diazoverbindung bei ihrer Zersetzung nur sehr wenig Phenol, ganz überwiegend dagegen eine indifferente Verbindung, vermutlich Dibrom-*p*-xylol, lieferte. Ähnliche Beobachtungen sind bekanntlich mehrfach bei bromirten Basen gemacht worden. Schliesslich wurde jedoch das gewünschte Phenol in sehr befriedigender Ausbeute auf folgendem Wege gewonnen:

Die Base wird zunächst nach der Knoevenagel'schen¹⁾ Methode mit Amylnitrit diazotirt. Man löst z. B. 5 g Base in 40 ccm absolutem Alkohol, fügt 4 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und kühlt mit Eiswasser. Es scheidet sich rasch ein Brei feiner Krystalle ab, zu dem man 1.5 ccm Amylnitrit hinzufügt. Man lässt nun unter häufigem Umrühren etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter Eiskühlung stehen, setzt dann ungefähr das halbe Volumen Aether hinzu, schüttelt nun und saugt nach einiger Zeit den Krystallbrei ab, den man auf dem Filter mit absolutem Alkohol nachwäsch't. Bringt man jetzt Wasser auf das Filter, so geht die Krystallmasse bis auf ganz geringe Spuren klar in Lösung, ein Zeichen, dass vollkommene Diazotirung eingetreten war.

Zur Umwandlung der Diazoverbindung in das Phenol benutzt man am besten das Verfahren, welches Schmitt²⁾ für die Ueberführung bromhaltiger Basen in Phenole empfohlen hat. Man lässt die klare Diazolösung langsam in ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, das auf 110—120° erhitzt ist, einlaufen und kocht unter Rückfluss so lange, bis die langsam eintretende, dann stärker werdende Stickstoffentwicklung beendigt ist. Das Phenol scheidet sich dabei in Oeltröpfchen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Harzige und alkaliunlösliche Producte werden nur in geringer Menge gebildet.

Löst man das Reactionsproduct in verdünntem Alkali und fällt das Phenol mit Kohlensäure oder verdünnten Mineralsäuren, so bekommt man ein weisses, krystallinisches Product, das nach dem Trocknen auf Thon für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Ganz rein erhält man das Phenol aus heissem Ligroin. Es bildet feine Nadelchen, schmilzt bei 90—91° und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_8Br_2O$.

Procente: Br 57.14.

Gef. » » 57.28.

Zur näheren Charakterisirung dieses Dibrom-*p*-xylenols wurde sein Benzoësäureester in der üblichen Weise dargestellt. Die Verbindung krystallisiert aus Ligroin in kleinen, derben, weissen Nadeln vom Schmp. 133.5° und ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}Br_2O_2$.

Procente: Br 41.67.

Gef. » » 42.18.

Dibrom-(2.5)-*p*-xylo-(1.4)-*p*-oxy-(3)-benzylalkohol-(6), $C_6Br_2(CH_3)_2(OH).CH_2OH$. Die Condensation des Dibrom-*p*-xylenols mit Formaldehyd nach der Lederer-Manasse'schen Me-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2994.

²⁾ Vergl. Heinichen, Ann. d. Chem. 253, 280 ff.

thode verläuft sehr glatt, wenn man 1 g Phenol in 10 ccm etwa 1 prozentiger Natronlauge auflöst, 2 ccm einer 40 prozentigen Formaldehydlösung hinzufügt und das Gemisch ungefähr 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich das Condensationsproduct als feste, weisse Masse aus, die bereits nach dem Trocknen auf Thon ohne weitere Reinigung bei etwa 160° schmilzt und nach einmaligem Umkristallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 166° zeigt. Die Ausbeute scheint annähernd quantitativ zu sein.

Der Versuch wurde mehrfach mit dem gleichen Erfolge wiederholt; nur einmal gelang die Condensation nicht, da in diesem Falle die Natronlauge zu stark verdünnt worden war.

Der Vergleich dieses Productes mit dem Oxyalkohol, der aus Dibromseudocumenolbromid und Wasser entsteht, ergab vollkommene Uebereinstimmung im Schmelzpunkt, der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen. Um die Identität noch sicherer festzustellen, wurde das aus Dibromxylol und Formaldehyd gewonnene Präparat in der Kälte mit Methylalkohol und Salzsäuregas behandelt. Hierbei bildete sich glatt das bei 110—111° schmelzende Dibromseudocumenolchlorid, und dieses konnte weiter ohne Schwierigkeit in die alkalilösliche Methoxylverbindung vom Schmp. 91—92° übergeführt werden. Die Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate ist damit sicher bewiesen.

Sulfid des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylmercaptans,
 $[C_6Br_2(CH_3)_2OH \cdot CH_2]_2S$.

Um eine gemässigte Reduction des Dibromseudocumenolbromids zu bewirken, wurde in eine heisse Lösung dieses Körpers in Eisessig Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es schieden sich langsam Krystalle aus, die jedoch weder Schwefel, noch das erwartete Reductionsproduct waren, sondern eine alkalilösliche, schwefelhaltige Verbindung darstellten. Bequemer und in weit besserer Ausbeute wird der Körper erhalten, wenn man das Tribromderivat mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfid in der Kälte durchschüttelt. In wenigen Augenblicken löst sich der Bromkörper fast vollständig auf, und aus dem Filtrat fällt Kohlensäure die neue Verbindung aus, die nach einmaligem Umkristallisiren aus siedendem Benzol rein ist.

Das Sulfid, welches das schwefelhaltige Analogon zu dem früher beschriebenen Aether des Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohols ist, krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, die langsam erhitzt bei 243°, rasch bei 245° schmelzen. Von den organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung schwer aufgenommen. In Alkohol und Eisessig ist sie beispielsweise nahezu unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}Br_4O_2S$.

Procente: Br 51.78, S 5.18.

Gef. * » 51.84, » 4.92.

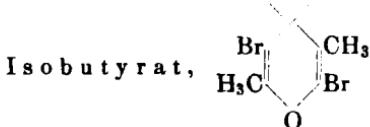
Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure (1:3) wird das Sulfid zu dem S. 2342 beschriebenen Dibrom-*p*-xylochinon oxydiert.

Mit Jodmethyl kann das Sulfid stundenlang im Rohr auf 100° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Fügt man aber Methylalkohol und Alkali hinzu und erhitzt das Gemisch im Rohr auf 100° oder unter Rückfluss mit Quecksilberverschluss im Kolben auf dem Wasserbade, so wird der in Alkalien unlösliche Dimethyläther, $[C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3CH_2]_2S$ gebildet.

Aus Ligroin oder Eisessig krystallisiert die Verbindung in farblosen Nadelchen vom Schmp. 169°. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}Br_4O_2S$.

Procente: Br 49.53, S 4.95.
Gef. » » 50.18, » 4.28.



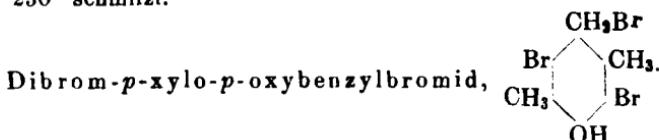
Löst man das Dibrompseudocumenolbromid in etwa der doppelten Gewichtsmenge Isobuttersäure und fügt zu der kochenden Flüssigkeit eine Lösung der äquivalenten Menge von isobuttersaurem Kalium in Isobuttersäure, so scheidet sich sofort ein feinkörniger Niederschlag von Bromkalium ab. Auf Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Reactionsgemisch geht das Bromkalium in Lösung; dafür scheidet sich das Isobutyryat als zähe, weisse Masse aus, die durch Verreiben mit Wasser allmählich hart wird. Zur völligen Reinigung krystallisiert man die Verbindung mehrfach aus Ligroin um.

Der Körper krystallisiert in kleinen Schüppchen, schmilzt bei 103° bis 105° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}Br_2O_3$.

Procente: Br 42.10.
Gef. » • 42.35.

Das Isobutyryat gleicht in allen Stücken sehr dem Acetat. Durch kaltes Alkali wird es noch leichter zersetzt als dieses. Dabei entstehen in ungefähr gleicher Menge das Stilbenderivat vom Schmelzpunkt 232°, sowie der damit isomere, alkaliunlösliche Körper, der gegen 230° schmilzt.



Es ist früher kurz mitgetheilt worden, dass sich unter den Nebenproducten von der Darstellung des Tribromderivates ein Körper be-

findet, der die gleiche Zusammensetzung besitzt, aber in Alkalien löslich ist. Wir haben diese Verbindung von neuem in kleiner Quantität isoliren können und festgestellt, dass sie bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure dasselbe Dibrom-*p*-xylochinon liefert, welches aus dem alkaliunlöslichen Tribromderivat und anderen Körpern entsteht.

Ferner wurde durch Darstellung eines Benzoësäureesters, die in der gewöhnlichen Weise erfolgte, nachgewiesen, dass die Verbindung ein echtes Phenol ist. Der Ester schmilzt bei 122°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}Br_3O_2$.

Procente: Br 50.31.

Gef. » » 50.94.

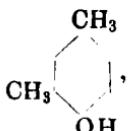
Aus diesen Thatsachen ergiebt sich die oben angeführte Formel des Körpers. Ein Versuch, das in der Seitenkette stehende Bromatom mit feuchtem Silberoxyd in Reaction zu bringen, verlief ebenso erfolglos, wie frühere Versuche, dem Körper durch kochendes Alkali oder siedendes Anilin ein Bromatom zu entziehen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

441. K. Auwers und E. Ziegler: Ueber Ketobromide aus as. *m*-Xylenol.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Es ist früher¹⁾ mitgetheilt worden, dass durch energische Bro-



mirung von as. *m*-Xylenol,

ein Tetrabrom- und ein Pentabrom-Derivat entstehen, die beide in Alkalien unlöslich sind. Das Studium dieser Verbindungen machte es wahrscheinlich, dass der vierfach bromirte Körper das vollkommene Analogon zu dem eingehend untersuchten Dibrompseudocumenolbromid sei, während die Frage nach der Constitution der höher bromirten Substanz noch offen blieb.

Nachdem es inzwischen gelungen ist, die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und einer grösseren Zahl seiner Umwandlungsproducte aufzuklären (vgl. die vorhergehende Mittheilung), haben wir die Untersuchung jener Xylenolderivate fortgesetzt und auf dem gleichen Wege, der bei dem Cumenokörper zum Ziel geführt hat,

¹⁾ Diese Berichte 29, 1103, 1129.