

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 alkalilunlöslichen 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.

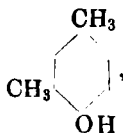
Aus diesen Thatsachen ergibt sich die oben angeführte Formel des Körpers. Ein Versuch, das in der Seitenkette stehende Bromatom mit feuchtem Silberoxyd in Reaction zu bringen, verlief ebenso erfolglos, wie frühere Versuche, dem Körper durch kochendes Alkali oder siedendes Anilin ein Bromatom zu entziehen.

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 früher <sup>1)</sup> mitgetheilt worden, dass durch energische Bromirung von *as. m*-Xylenol,

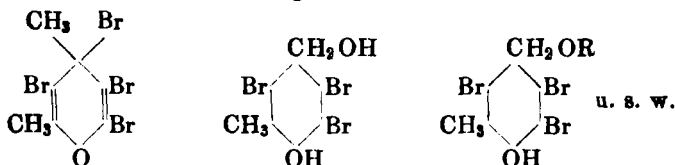


ein Tetrabrom- und ein Pentabrom-Derivat entstehen, die beide in Alkalien unlöslich sind. Das Studium dieser Verbindungen machte es wahrscheinlich, dass der vierfach bromirte Körper das vollkommene Analogon zu dem eingehend untersuchten Dibrompseudocumenolbromid sei, während die Frage nach der Constitution 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 Cumenolkörper zum Ziel geführt hat,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1103, 1129.

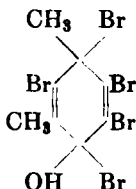
festgestellt, dass dem Tetrabromderivat und seinen Abkömmlingen in der That die bereits früher angenommenen Formeln:



zukommen.

Durch Darstellung einer grösseren Anzahl von Derivaten wurde ausserdem die Analogie dieses Tribromxylenolbromids mit der entsprechenden Pseudocumenolverbindung noch sicherer festgestellt als zuvor.

Dagegen ist es noch nicht gelungen, die für den höher bromirten Körper in erster Linie vorgeschlagene Formel



mit Sicherheit zu beweisen, da die geringe Ausbeute, in der dieser Körper bisher regelmässig erhalten wurde, eine genügende Untersuchung verhinderte.

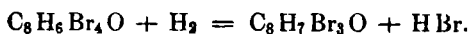
Bei der Darstellung der beiden Bromverbindungen wurde im Wesentlichen das früher mitgetheilte Verfahren eingehalten. Es gelang nicht, die verlustreiche Trennung der beiden Körper durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin durch eine bessere Trennungsmethode zu ersetzen, und deshalb war wie zuvor die Ausbeute an völlig reinem Tetrabromderivat recht mässig, die an Pentaverbindung sehr gering.

Der Schmelzpunkt der reinsten Tetraverbindung wurde regelmässig bei 135—136° gefunden; das Pentabromid schmolz in reinem Zustand bei 174—177°.

#### Reduction des Tribromxylenolbromids.

Aus dem Tetrabromderivat wird durch reducirende Mittel leicht ein Bromatom herausgenommen. Am besten löst man die Verbindung in der zehnfachen Menge Aether, fügt ein Stückchen granulirtes Zink zu und lässt etwas Bromwasserstoffsäure zutropfen. Nach einigen Stunden filtrirt man und lässt den Aether verdunsten. Den weissen Rückstand wäscht man mit Wasser, um ihn von Zinksalzen zu befreien, und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Durch seinen Schmelzpunkt 178—179°, seine Löslichkeit in Alkalien, Krystallform u. s. w.

erweist sich der Körper als das von Jacobsen <sup>1)</sup> dargestellte Tribrom-*m*-xylenol. Die Reduction verläuft somit nach der Gleichung:



Tribrom-(2,3,6)-methyl-(5)-*p*-oxy-(4)-benzylalkohol-(1),  
 $\text{C}_6\text{Br}_3\text{CH}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}.$

Die Ueberführung des Tetrabromderivats in den entsprechenden Oxyalkohol wurde genau wie beim Dibrompseudocumenolbromid ausgeführt. In eine Lösung von 2 g Bromkörper in 12 ccm Aceton, die unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wurde, liess man 10 ccm Wasser sehr langsam eintropfen, wobei die ursprünglich gelbe Lösung farblos wurde, und sich ein feinkrystallinischer Niederschlag ausschied. Nach kurzem Kochen liess man erkalten, filtrirte das Reactionsproduct ab und krystallisirte es aus Benzol um. Die Menge des Rohproductes, das schon ziemlich rein war, betrug 98 pCt. der Theorie.

Der Oxyalkohol krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmp. 174—176°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig, schwer in kaltem Benzol und Ligroïn. Von heissem Wasser, das Soda, Ammoniak oder organische Basen enthält, wird der Körper leicht aufgenommen. In wässrigem Alkali ist er leicht löslich und wird auch nach längerem Kochen durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_2$ .

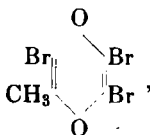
Procente: Br 64.00.

Gef. » » 63.74.

#### Oxydation des Oxyalkohols.

Erwärmt man den beschriebenen Oxyalkohol auf dem Wasserbade mit der zehnfachen Menge verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure und 3 Th. Wasser), so beginnt die Masse zu schäumen und ballt sich zu einem zähen, rothen Klumpen zusammen. Nach etwa einer Stunde giesst man die Flüssigkeit, die stark nach Chinon riecht, ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und verreibt ihn mit Alkohol. Der hinterbleibende, gelbe, krystallinische Körper stellt das bereits reine Oxydationsproduct dar.

Aus heissem Alkohol scheidet sich die Substanz in schönen, citronengelben, stark glänzenden Krystallen von rhombischer Form ab, die bei 234—236° schmelzen. Diese Eigenschaften liessen erkennen, dass das erwartete Tribromtoluchinon,



<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 25.

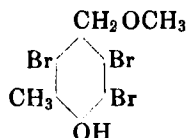
vorlag, für welches seine Entdecker, Canzoneri und Spica<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt 235—236° angeben.

Zum directen Vergleich wurde der Körper durch Einwirkung von Brom auf Toluchinon dargestellt. Beide Präparate erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch.

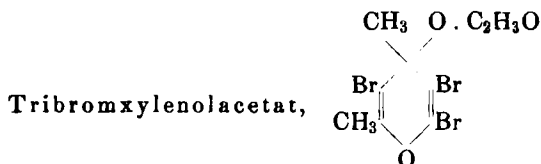
Umwandlung des Oxyalkohols in das Methoxylderivat (100°)  
und das Tribromxylenolbromid.

Wie in der vorhergehenden Abhandlung dargethan worden ist, zeichnet sich der entsprechende, aus Dibrompseudocumenolbromid gewonnene Oxyalkohol dadurch aus, dass er mit grösster Leichtigkeit einerseits in seine Alkoholäther, andererseits in die Ketohalogenide verwandelt werden kann. Die gleiche Reactionsfähigkeit kommt dem hier besprochenen Oxyalkohol zu.

Erhitzt man z. B. den Körper einige Zeit mit Methylalkohol im Rohr auf 100°, so wird er vollkommen in den früher<sup>2)</sup> beschriebenen Methyläther von der Formel



übergeführt. Wenn man weiter diesen Aether in Methylalkohol auflöst und unter Eiskühlung trocknen Bromwasserstoff einleitet, so erstarrt das Ganze rasch zu einem Brei von Krystallen, die nichts anderes sind, als das regenerierte Tribromxylenolbromid vom Schmp. 134.5—136°.



Der Austausch des reactionsfähigen Bromatoms im Tribromxylenolbromid gegen den Essigsäurerest erfolgt annähernd quantitativ, wenn man den Bromkörper in Eisessiglösung eine Minute mit dem halben Gewicht wasserfreien Natriumacetats kocht. Das nach dem Erkalten durch Wasser gefällte Product ist bereits analysenrein.

Aus Eisessig und Ligroïn krystallisirt die Verbindung in flachen, weissen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 153—154° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich.

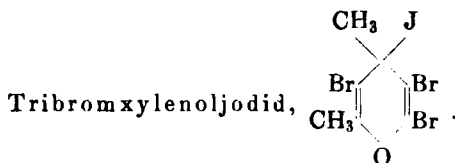
<sup>1)</sup> Gazz. Chim. 12, 470; diese Berichte 16, 793.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1131.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9Br_3O_3$ .

Procente: Br 57.55.

Gef. » » 58.04.



Aus dem Acetat lässt sich ohne Schwierigkeit das dem Bromid entsprechende Jodid gewinnen. Man sättigt zu diesem Zweck eine warme essigsäure Lösung des Acetats mit Jodwasserstoffgas, lässt erkalten, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle, wäscht mit Eisessig und krystallisirt die Verbindung schliesslich aus Eisessig um.

Die Substanz bildet glänzende Nadelchen vom Schmp.  $134.5^{\circ}$  bis  $135.5^{\circ}$  und ist mit Ausnahme von Eisessig in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes wurde der Körper mit Methylalkohol gekocht, der entstandene Methyläther vom Schmp.  $100^{\circ}$  durch Wasser ausgefällt, und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die gebildete Jodwasserstoffsäure mit Silbernitrat bestimmt.

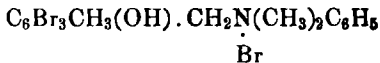
Analyse: Ber. für  $C_8H_6Br_3JO$ .

Procente: J 26.19.

Gef. » » 26.24.

#### Condensationsproduct des Tribromxylenolbromids mit Dimethylanilin.

Vermischt man verdünnte benzolische Lösungen von Tribromxylenolbromid und Dimethylanilin mit einander, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Additionsproduct



als gelblich-weiße Masse aus. Aus heissem Eisessig, der mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzt ist, krystallisirt der Körper in weissen Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen  $225-226^{\circ}$  und  $231-233^{\circ}$  schmelzen. Er ist unlöslich in Chloroform, Essigester und Ligroin, schwer in Aether und Benzol, etwas leichter in Eisessig.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}Br_4NO$ .

Procente: N 2.50.

Gef. » » 2.41.

Zur Ueberführung des Bromids in die freie Base  $C_6Br_3CH_3(OH) \cdot CH = N(CH_3)_2C_6H_5$  löst man es in stark verdünntem Alkali und fällt die Base durch Kohlensäure aus. Zur vollständigen Reinigung ist meist mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle nöthig.

Die Verbindung schmilzt bei 121—122°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkali und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}Br_3NO$ .

Procente: N 2.93.  
Gef.       •       » 3.04.

Wie das entsprechende Pseudocumenolderivat, addirt auch diese Verbindung sehr leicht ein Molekül Jodmethyl. Man kocht eine benzolische Lösung der Base mit Jodmethyl einige Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade, bis die Abscheidung von Krystallen nicht mehr zunimmt. Das so gewonnene Jodmethylat,  $C_8H_5Br_3O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3J$ , schmilzt nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen bei 154° und ist analysenrein. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Aceton, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Von kochendem Wasser wird sie zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{19}Br_3JNO$ .

Procente: N 2.26.  
Gef.       »       » 2.38.

Durch kurzes Kochen mit verdünnter Lauge lässt sich in dem Jodmethylat das Jodatome durch Hydroxyl ersetzen, und es entsteht die Base  $C_8H_5Br_3O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3OH$ . Diese Verbindung scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Lösung in feinen Blättchen aus, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf den constanten Schmelzpunkt 179° bringen lassen. In Benzol, Chloroform, Essigester, Ligroin und kaltem Wasser ist der Körper sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig. Alkalien lösen ihn nur in der Wärme.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{20}Br_3NO_2$ .

Procente: Br 47.05.  
Gef.       »       » 46.11.

#### Condensationsproduct des Tribromxylenolbromids mit Chinolin.

Wie mit Dimethylanilin tritt das Tetrabromderivat auch mit Chinolin in benzolischer Lösung sofort zu einem Condensationsproduct zusammen, dem die Formel  $C_6Br_3CH_3(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_9H_7$  zukommt.

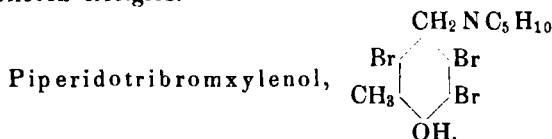
Der Körper ist nach dem Waschen mit Benzol rein, schmilzt scharf bei 232° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}Br_4NO$ .

Procente: Br 56.43.  
Gef.       »       » 56.35.

Im Gegensatz zu der analogen Verbindung, die früher aus Dibrompseudocumenolbromid und Chinolin gewonnen wurde, löst sich dieses

Product leicht in verdünntem Alkali auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Versuche, den Körper durch Abspaltung von Chinolin und Bromwasserstoff in ein Stilbenderivat überzuführen, blieben erfolglos.



Beim Vermischen benzolischer Lösungen von 1 Mol. Tetrabromderivat und 2 Mol. Piperidin scheidet sich sofort bromwasserstoffsaures Piperidin aus. Das Filtrat hinterlässt nach dem freiwilligen Verdunsten das Piperidinderivat, das durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heissem Alkohol mit Thierkohle rein gewonnen wird. Man darf die benzolische Lösung nicht eindampfen, da sonst der Körper stark verharzt.

Die neue Verbindung krystallisirt in kleinen, glänzenden Plättchen, die bei langsamem Erhitzen bei 155°, bei raschem Erhitzen etwas höher schmelzen. In Aether, Benzol, Chloroform und Essigester ist die Substanz leicht löslich, weniger in Alkohol und Ligroin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{NO}$ .

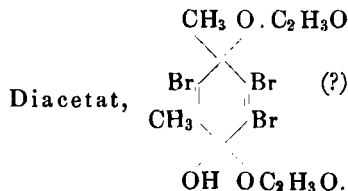
Procente: N 3.17.

Gef.        »        » 3.39.

Das Piperidinderivat aus Dibrompseudocumenolbromid wird durch Erhitzen für sich auf dem Wasserbade oder durch Kochen mit Laugen leicht in das Stilbenderivat vom Schmp. 232° übergeführt. Der hier beschriebene Körper ist bei weitem beständiger; denn als seine Lösung in verdünnter Natronlauge eine Stunde unter Rückfluss gekocht worden war, fällte Kohlensäure nach dem Erkalten die unveränderte Substanz aus.

#### Reduction des Tribromxylenoldibromids.

Behandelt man das Pentabromderivat in genau derselben Weise wie die Tetrabromverbindung in ätherischer Lösung mit Zink und Bromwasserstoffsäure, so verliert sie zwei Bromatome und geht gleichfalls glatt in das bei 179° schmelzende Tribromxylenol über.



Um die Anwesenheit zweier reactionsfähiger Bromatome im Pentabromderivat noch sicherer nachzuweisen, als es bereits früher durch die Darstellung der Dimethoxyl- und Diäthoxyl-Verbindung geschehen

war, wurde 1 g des Bromkörpers in Eisessig mit überschüssigem Natriumacetat einige Augenblicke erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser gefällt, und im Filtrat der entstandene Bromwasserstoff mit Salpetersäure und Silbernitrat bestimmt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 29.48 pCt. reactionsfähigen Broms in dem Pentabromderivat, während die Theorie 30.82 verlangt. Die kleine Differenz ist durch einen Fehler der Analyse bedingt; das Resultat zeigt aber unzweifelhaft, dass thatsächlich zwei bewegliche Bromatome in der fraglichen Verbindung enthalten sind.

Das bei dieser Gelegenheit gewonnene Diacetat krystallisirt aus Eisessig in flachen, weissen Nadeln, schmilzt bei 172—173° und löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, noch schwieriger in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}Br_3O_5$ .

Procente: Br 50.31.

Gef. » » 50.80.

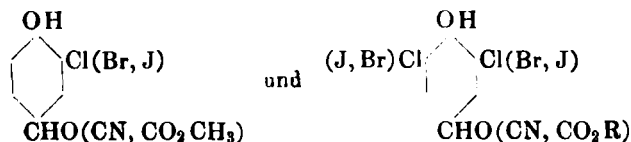
Durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse essigsäure Lösung wird das Acetat in ein Dichlorid verwandelt, das zwischen 140° und 150° schmilzt. Die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge gestattete jedoch nicht die Reindarstellung und Analyse dieser Verbindung.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 442. K. Auwers und J. Reis: Ueber einige neue Derivate des *p*-Oxybenzaldehyds, des *p*-Cyanphenols und der *p*-Oxybenzoësäure.

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

Für Untersuchungen über die Abhängigkeit des kryoskopischen Verhaltens der Phenole von ihrer Constitution, die demnächst an anderem Ort erscheinen werden, war es wünschenswerth, die Mono- und Dibalogenderivate des *p*-Oxybenzaldehyds, *p*-Cyanphenols und *p*-Oxybenzoësäuremethylesters von den Formeln



vergleichen zu können. Ein Theil dieser 18 Verbindungen war bereits bekannt, namentlich durch neuere Untersuchungen von Paal<sup>1)</sup>;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2407, 3234.