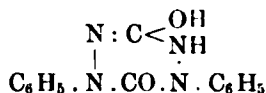


Kocht man das Tetrazin mit Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang, so entsteht das ebenfalls schon von Pinner erhaltene Monoacetylderivat vom Schmp. 173°. Aufkochen mit Alkalilauge verseift sofort. Da nach diesem Forscher ein Diacetylderivat viel schwerer entsteht, so ist vielleicht die tautomere Formel:



anzunehmen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

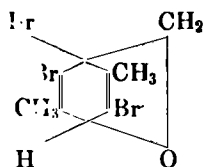
Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnicums.

## 2. K. Auwers: Ueber isomere Tribromderivate des Pseudocumenols.

[Berichtigung und vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 2. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Durch energische Einwirkung von Brom auf Pseudocumenol entsteht als Hauptproduct das von mir und meinen Mitarbeitern eingehend untersuchte, alkaliumlösliche Tribromderivat vom Schmp. 126°, das ich als Bromhydrat des Dibromanhydro-*p*-oxypseudocumylalkohols in der Formel



ffasse <sup>1)</sup>).

Aus den Mutterlaugen des Rohproductes liessen sich regelmässig sehr geringe Mengen einer Substanz isoliren, die isomer mit dem Hauptproduct zu sein schien, aber alkalilöslich war und erst gegen 0° schmolz. Da dieser Körper stets nur in sehr kleinen Quantitäten auftrat und alle Versuche, ihn nach Belieben synthetisch zu gewinnen, fehlschlagen, so lag die Vermuthung nahe, dass er seine Entstehung einer Verunreinigung des verarbeiteten Pseudocumenols verdanke. Aber welche Substanzen man hierbei auch in Betracht zog, die Thatsachen, dass das Nebenproduct die empirische Zusammensetzung eines Tribrompseudocumenols besass, sich wie ein echtes

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 203.

Phenol verhielt, bei der Oxydation Dibrom-*p*-xylochinon lieferte, aber sämtliche drei Bromatome fest gebunden enthielt, liessen sich nicht mit einander vereinigen.

Als ich vor Kurzem wieder in den Besitz einiger Gramme dieser Substanz gelangt war, ist endlich die Lösung des Räthfels in ebenso einfacher wie unerwarteter Weise gelungen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der fragliche Körper garnicht die Zusammensetzung eines Tribromcumenols besitzt, sondern nichts anderes als Tribrom-*p*-xylenol ist. An diese Möglichkeit war allerdings früher nicht gedacht worden, da die analytischen Bestimmungen, die von verschiedenen zuverlässigen Beobachtern unabhängig von einander zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Präparaten ausgeführt worden waren, ausnahmslos Werthe geliefert hatten, die für die Formeln der Cumenolderivate stimmten, von denen der entsprechenden Xylenolderivate aber meist sehr erheblich abwichen.

Ich stelle zum Beweise hier sämtliche analytischen Resultate mit den verschiedenen theoretischen Werthen zusammen:

#### I. Phenol.

Xylenolderivat: $C_8H_7Br_3O$ .	Ber. C 26.74,	H 1.95,	Br 66.85.
Cumenolderivat: $C_9H_9Br_3O$ .	» » 28.95,	» 2.41,	» 64.33.
	Gef. » 29.22, 29.34,	» 2.86, 2.56,	» 63.98, 64.26

#### II. Acetylverbindung.

Xylenolderivat: $C_{10}H_9Br_3O_2$ .	Ber. Br 59.85.
Cumenolderivat: $C_{11}H_{11}Br_3O_2$ .	» » 57.83.
	Gef. » 58.41.

#### III. Benzoylverbindung.

Xylenolderivat: $C_{15}H_{11}Br_3O_2$ .	Ber. Br 51.83.
Cumenolderivat: $C_{16}H_{13}Br_3O_2$ .	» » 50.31.
	Gef. » 50.94.

Die Aufklärung der wahren Natur des Nebenproducts wurde durch seine Reduction erbracht. Man behandelte 10 g des vermeintlichen Isomeren 10 Tage in alkalischer Lösung mit 2-procentigem Natriumamalgam, säuerte die Flüssigkeit dann an und trieb das halogenfreie Reductionsproduct mit Wasserdampf über. In der Vorlage schieden sich feine, weisse Nadelchen und ein rasch erstarrendes Oel ab. Das Ausgeschiedene wurde abfiltrirt, das Filtrat mehrfach mit Aether extrahirt, der Aether nach dem Trocknen verdunstet und das gesammte Reductionsproduct auf Thon gestrichen. Die Ausbeute betrug 1.7 g = 50 pCt. der Theorie. Bei der Destillation ging das Phenol zwischen 210° und 215° über und erstarrte sofort zu einer schneeweissen, strahlig krystallinischen Masse. Zur völligen Reinigung wurde das Product noch zweimal aus niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30–40°) umkrystallisirt, aus dem es sich in perlmutterglänzenden Blättchen abschied.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag constant bei  $74-75^{\circ}$ ; *p*-Xylenol besitzt den gleichen Schmelzpunkt; auch ein Gemisch des Reductionsproductes mit *p*-Xylenol schmolz bei derselben Temperatur. Die Identität des durch Reduction erhaltenen Phenols mit *p*-Xylenol war damit festgestellt.

Zu weiterer Identificirung wurden käufliches und durch Reduction erhaltenes *p*-Xylenol in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Phenylcyanat 3 Stunden im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die Reactionsproducte, die noch etwas unverändertes Phenol enthielten, wurden mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit stimmten bei beiden Präparaten überein.

Der noch nicht bekannte Carbanilsäureester des *p*-Xylenols krystallisirt aus Benzol in dicken Stäbchen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in kaltem Benzol, schwer in siedendem Ligroin und Petroläther und schmilzt bei  $160-161^{\circ}$ .

0.1386 g Subst.: 7.1 ccm N ( $19^{\circ}$ , 766 mm).

$C_{15}H_{15}NO_2$ . Ber. N 5.81. Gef. N 5.94.

Auch die Carbanilsäureester des Pseudocumenols und Mesitols wurden bei dieser Gelegenheit zur leichteren Identificirung dieser Phenole dargestellt.

Das Pseudocumenolderivat schmilzt bei  $110-111^{\circ}$  und krystallisirt aus Ligroin in grossen, farblosen, derben Prismen.

0.3112 g Subst.: 15.0 ccm N ( $20^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{16}H_{17}NO_2$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.53.

Der Ester des Mesitols krystallisirt aus Ligroin in langen, feinen, seidenartigen Nadeln, die bei  $140-142^{\circ}$  schmelzen.

0.3009 g Subst.: 14.8 ccm N ( $17^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{16}H_{17}NO_2$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.73.

Nachdem das Reductionsproduct des vermeintlichen isomeren Pseudocumenoltribromids als *p*-Xylenol erkannt war, bot die weitere Untersuchung keine Schwierigkeiten mehr. *p*-Xylenol wurde mit der sechsfachen Menge Brom übergossen und das Gemisch bis zur Beendigung der anfangs stürmischen Reaction auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohproduct wurde in Alkali gelöst, durch Säure wieder ausgefällt und darauf aus Eisessig umkrystallisirt. Nach vielfachem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt des Tribrom-*p*-xylenols schliesslich bei  $178-179^{\circ}$  constant; Ercklentz und ich <sup>1)</sup> hatten früher  $177-178^{\circ}$  gefunden.

Den gleichen Schmelzpunkt,  $177-179^{\circ}$ , besitzt auch das vermeintliche Isomere, wenn es genügend oft aus Eisessig umkrystallisirt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 302, 114.

wird. Mischung beider Präparate rief keine Aenderung des Schmelzpunktes hervor, das Nebenproduct war somit gleichfalls Tribrom-*p*-xylenol.

Die abweichenden analytischen Resultate finden ihre Erklärung darin, dass das aus den Mutterlaugen des Pseudocumenoltribromids gewonnene Tribrom-*p*-xylenol sich äusserst schwer reinigen lässt. Es enthält eine Verunreinigung, vielleicht Dibrompseudocumenol, die sich durch Umkrystallisiren, wenigstens bei den kleinen Substanzmengen, um die es sich hier handelte, nicht völlig beseitigen lässt und den Bromgehalt herabdrückt, den Kohlenstoffgehalt entsprechend steigert. So enthielt ein Präparat, das ich neuerdings dargestellt habe, nachdem es trotz seines constanten Schmelzpunktes 177–179° noch mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt worden war, doch nur 65.91 pCt. Brom, statt ber. 66.85 pCt. In einer anderen, unreinen Probe, die zwischen 165° und 170° schmolz, wurden gar nur 62.02 pCt. Brom gefunden. Ein Zufall hat es gewollt, dass früher ausschliesslich solche Präparate analysirt worden sind, die in ihrer Zusammensetzung gerade einem Tribromderivat des Cumenols entsprachen.

Auf einem Umwege kann man indessen auch das aus den Mutterlaugen gewonnene Tribrom-*p*-xylenol völlig reinigen. Man verwandelt es zu dem Zweck in seine Acetylverbindung, die sich leichter reinigen lässt, und regenerirt daraus das Phenol durch Verseifung. Ein derartig dargestelltes Präparat, das bei 178–179° schmolz, besass den richtigen Bromgehalt.

I. 0.1432 g Sbst. (aus *p*-Xylenol): 0.2260 g AgBr.

II. 0.1566 g Sbst. (aus Mutterlaugen): 0.2454 g AgBr.

$C_8H_7Br_3O$ . Ber. Br 66.85. Gef. Br 67.16, 66.68.

Für die Acetylverbindung des Nebenproducts haben Sheldon und ich <sup>1)</sup> den Schmelzpunkt 122–124° gefunden. Grössere Quantitäten, die theils aus dem Nebenproduct, theils aus reinem Tribrom-*p*-xylenol neuerdings dargestellt wurden, schmolzen nach häufigem Umkrystallisiren aus Methylalkohol etwas höher, nämlich scharf und constant bei 125–126°. Ein Unterschied zwischen den Präparaten verschiedener Herkunft bestand nicht.

0.1631 g Sbst.: 0.2295 g AgBr.

$C_{10}H_7Br_3O_2$ . Ber. Br 59.85. Gef. Br 59.87.

Endlich sind noch die widersprechenden Angaben über die Benzoylverbindung des Tribrom-*p*-xylenols zu berichtigen. Aus dem Nebenproduct hatten Baum und ich <sup>2)</sup> ein Benzoat vom Schmp. 122° gewonnen, während der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung des

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 282.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2348.

reinen Tribrom-*p*-xlenols von Ercklentz und mir <sup>1)</sup> zu 89—90° angegeben worden ist. Neuere Versuche haben ergeben, dass bei der Benzoylirung des Tribrom-*p*-xlenols nach der Schotten-Baumannschen Methode leicht harzige Producte entstehen, die sich schwer reinigen lassen. Arbeitet man dagegen nach dem vor Kurzem von Einhorn und Hollandt <sup>2)</sup> vorgeschlagenen Verfahren in Pyridin-Lösung, so erhält man direct gut krystallisirte Producte, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht vollkommen gereinigt werden können. Das aus reinem Tribrom-*p*-xlenol gewonnene Benzoat schmolz constant bei 126—127°, das aus dem Nebenproduct dargestellte etwas weniger scharf bei 125—127°. Ein Gemisch beider Präparate, das auch zur Brombestimmung diene, zeigte denselben Schmelzpunkt.

0.1172 g Sbst.: 0.1438 g AgBr.

$C_{15}H_{11}Br_3O_2$ . Ber. Br 51.83. Gef. Br 52.19.

Während durch die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen das vermeintliche alkalilösliche Isomere des Pseudocumenoltribromids aus der Welt geschafft wird, habe ich bereits im vorigen Sommer eine Verbindung aufgefunden, die nach Herkunft, Zusammensetzung und Umwandlungen thatsächlich ein Isomeres des genannten Tribromids darstellt.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des neuen Bromids dient das alkalionlösliche Oxydationsproduct  $C_9H_{10}Br_2O_2$ , welches von Zincke <sup>3)</sup> und mir <sup>4)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrompseudocumenol erhalten worden ist. Diese Substanz wird, wie Rapp und ich <sup>5)</sup> fanden, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine Monoacetylverbindung verwandelt; fügt man aber dem Essigsäureanhydrid Natriumacetat zu, so entsteht statt dessen ein Diacetat von der empirischen Formel  $C_{13}H_{14}Br_2O_4$ , das bei 103—104° schmilzt.

0.1884 g Sbst.: 0.2721 g  $CO_2$ , 0.0628 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}Br_2O_4$ . Ber. C 39.59, H 3.55.

Gef. » 39.40, » 3.70<sup>6)</sup>.

Dieser Körper ist isomer mit der Diacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxyseudocumylalkohols,



vom Schmp. 105—106° <sup>7)</sup> und zeigt ganz analoge Umwandlungen. Lässt man z. B. auf das Diacetat (105—106°) in essigsaurer Lösung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 302, 115.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 301, 95.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 3125.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 757.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 302, 167 f.

<sup>6)</sup> Die Brombestimmung ist schon a. a. O. mitgetheilt worden.

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 301, 274.

bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur Bromwasserstoffgas einwirken, so wird ein Essigsäurerest,  $O \cdot C_2H_3O$ , durch ein Bromatom ersetzt, und es entsteht die Verbindung



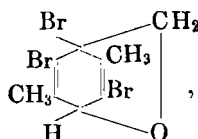
vom Schmp.  $161^{\circ 1)}$ . In der gleichen Weise lässt sich das neue Diacetat ( $103-104^{\circ}$ ) in eine isomere, dreifach bromirte Acetylverbindung umwandeln, die sich aus Eisessig in glänzenden Nadeln ausscheidet und bei  $105-106^{\circ}$  schmilzt.

0.2002 g Subst.: 0.2744 g AgBr.

0.1372 g Subst.: 0.1856 g AgBr.

$C_{11}H_{11}Br_3O_2$ . Ber. Br 57.83. Gef. Br 58.33, 57.57.

Wie nun das Tribromacetat ( $161^{\circ}$ ) durch Bromwasserstoffgas bei höherer Temperatur in das bekannte Tribromderivat des Pseudocumenols,



vom Schmp.  $126^{\circ}$  übergeführt wird, so liefert das neue Tribromacetat ( $105-106^{\circ}$ ) unter den gleichen Bedingungen das neue Pseudocumenoltribromid,  $C_9H_9Br_3O$ .

0.1710 g Subst.: 0.1818 g  $CO_2$ , 0.0383 g  $H_2O$ .

0.1652 g Subst.: 0.2512 g AgBr.

$C_9H_9Br_3O$ . Ber. C 28.95, H 2.41, Br 64.33.

Gef. » 28.99, » 2.49, » 64.71.

Anfänglich glaubte man bei der Reaction das bekannte Tribromid erhalten zu haben, da sich das Reactionsproduct in den gleichen feinen Nadeln aus Eisessig oder Lignoïn ausschied, dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigte und fast bei derselben Temperatur,  $128^{\circ}$  statt  $126^{\circ}$ , schmolz. Ein Gemisch beider Präparate schmolz indessen bereits unter  $100^{\circ}$ , und ebenso erwiesen sich die Umwandlungsproducte des neuen Bromids verschieden von denen des alten.

Nicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch in seinem chemischen Verhalten zeigt das neue Bromid grosse Aehnlichkeit mit dem bekannten. Wie dieses ist es unlöslich in Alkali, wird aber ebenfalls durch Behandlung mit Alkoholen, Basen, wässrigem Aceton u. s. w. in alkalilösliche Derivate übergeführt, indem

<sup>1)</sup> Ibid. S. 268.

an Stelle eines Bromatoms die betreffenden Radicale eintreten. Doch besteht ein charakteristischer Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der diese Reactionen bei den isomeren Tribromiden verlaufen. Während die meisten Umwandlungen des alten Bromids sich in wenigen Secunden vollziehen, bedarf es bei dem isomeren Bromid einer längeren Einwirkungsdauer. Beispielsweise wird das bekannte Bromid von Alkoholen schon in der Kälte sofort in alkalilösliche Aether verwandelt; das isomere Bromid kann dagegen aus heissem Methyl- oder Aethyl-Alkohol umkrystallisirt werden und liefert erst bei längerem Kochen mit diesen Mitteln isomere Aether. Ebenso muss es in essigsaurer Lösung andauernd mit Natriumacetat gekocht werden, wenn man ein Bromatom durch den Rest der Essigsäure ersetzen will, eine Umsetzung, die bei dem alten Bromid gleichfalls augenblicklich erfolgt. Aehnliche Unterschiede sind bei vielen anderen Reactionen festgestellt worden.

Erwähnt sei noch, dass das neue Tribromid gegen Alkali sehr empfindlich ist und bei der Berührung mit ihm sofort braun gefärbt wird. Es giebt dies ein gutes Mittel ab, um das Ende vieler Umsetzungen des Bromids zu erkennen: sobald sich das Reactionsproduct farblos in wässrigem Alkali löst oder auf Zusatz von Alkali nicht mehr gebräunt wird, ist die Reaction beendet.

Das neue Tribromid ist ein echtes Derivat des Pseudocumenols, denn reducirt man es in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub oder in ätherischer mit Zink und Salz-äure, so wird es wie das alte glatt in Dibrompseudocumenol verwandelt.

Eine weitere Analogie mit dem bekannten Tribromid liegt darin, dass das Isomere, obwohl es keinen Phenolcharakter besitzt, doch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Austritt von Brom eine Acetylverbindung liefert. Diese Substanz ist identisch mit dem dreifach bromirten Acetat ( $105 - 106^\circ$ ), das aus dem Diacetat ( $103 - 104^\circ$ ) und Bromwasserstoff in der Kälte entsteht. Durch Behandlung mit Silberacetat wird die Tribromacetylverbindung in das eben erwähnte Diacetat übergeführt, das natürlich durch energische Einwirkung von Bromwasserstoff direct in das neue Tribromid zurückverwandelt werden kann.

Aus der Reihe weiterer Umwandlungsproducte des neuen Tribromids seien noch folgende kurz erwähnt:

Methyläther,  $C_6(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OCH_3$ . Diese Substanz entsteht bei längerem Kochen des Tribromids mit Methylalkohol, krystallisirt aus Ligroin in weissen Prismen, schmilzt bei  $106^\circ$  und löst sich leicht in wässrigen Alkalien.

0.2129 g Sbst.: 0.2491 g AgBr.

$C_{10}H_{12}Br_2O_2$ . Ber. Br 49.38. Gef. Br 49.79.

Monoacetat,  $C_8(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OC_2H_5O$ . Gewonnen durch Umsetzung des Tribromids mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung. Diamantglänzende Krystalle aus Lignoïn, die gleichfalls bei  $106^\circ$  schmelzen.

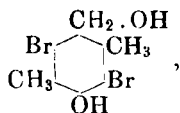
0.2136 g Sbst.: 0.2296 g AgBr.

$C_{11}H_{12}Br_2O_3$ . Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.74.

Im Gegensatz zu dem isomeren Acetat, das in analoger Weise aus dem alten Tribromid gewonnen wird, ist die Verbindung in kaltem, wässrigem Alkali unzersetzt löslich, denn säuert man die alkalische Lösung nach wenigen Secunden mit Essigsäure an, so scheidet sich das unveränderte Acetat aus. Bei längerem Stehen der alkalischen Lösung tritt Verseifung ein, und man erhält dann beim Ansäuern den unten erwähnten Phenolalkohol vom Schmp.  $155^\circ$ . Durch Essigsäureanhydrid wird das Monoacetat in die Diacetylverbindung ( $103-104^\circ$ ) übergeführt.

Diese Verhältnisse erinnern an analoge Beobachtungen, die Büttner und ich <sup>1)</sup> bei den Bromderivaten des Saligenins gemacht haben, denn die alkaliunlöslichen Bromhydrate der bromirten Anhydrosaligenine werden gleichfalls durch Natriumacetat in alkalilösliche Monoacetylverbindungen substituierter Saligenine verwandelt.

Phenolalkohol,  $C_8(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OH$ . Durch Einwirkung von wässrigem Aceton auf das Tribromid ( $128^\circ$ ) entsteht durch Austausch eines Bromatoms gegen Hydroxyl eine Substanz, welche die Eigenschaften eines Phenolalkohols besitzt und isomer mit dem genau untersuchten Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol,



vom Schmp.  $166^\circ$  ist. Der neue Alkohol krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in glänzenden Nadelchen, die bei  $154-155^\circ$  schmelzen.

0.1017 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

$C_9H_{10}Br_2O_2$ . Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.14.

Die Ausbeute an dieser Substanz auf dem angegebenen Wege ist mässig. Zweckmässiger stellt man sie durch Verseifung des Diacetats ( $103-104^\circ$ ) mit alkoholischem Kali dar. Durch siedendes Essigsäureanhydrid wird der Phenolalkohol in das erwähnte Diacetat zurückverwandelt, durch Bromwasserstoffgas in das Tribromid ( $128^\circ$ ).

Näheres über die Darstellung und Eigenschaften dieser und anderer Verbindungen wird später mitgetheilt werden.

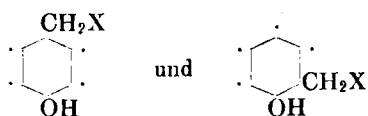
Ueber die Constitution des isomeren Tribromids und seiner Umwandlungsproducte kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 302, 137, 151.



Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, dass in ihnen vielleicht Derivate des *o*-Oxypseudocumylalkohols vorliegen, während das früher untersuchte Tribromid und seine Abkömmlinge bekanntlich der *p*-Reihe angehören; die zur Prüfung dieser Frage angestellten Oxydations- und Reductions-Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluss gelangt. Auch Versuche zur Darstellung aller theoretisch möglichen Oxypseudocumylalkohole und deren Bromderivate sind im Gange.

Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen mögen mit Rücksicht auf die jüngst erfolgte Publication von Zincke<sup>1)</sup>, in der Versuche über die Bromderivate ungesättigter Phenole in Aussicht gestellt werden, noch einige Worte über die Bromadditionsproducte gewisser Stilbenderivate Platz finden, mit deren Studium ich seit einiger Zeit beschäftigt bin. Wie ich vor Kurzem<sup>2)</sup> zu zeigen versuchte, können sämtliche Bildungsweisen der alkalionlöslichen Chloride, Bromide und Jodide vom Typus des Pseudocumenoltribromids auf die intermediäre Entstehung von Substanzen, die den Schemen

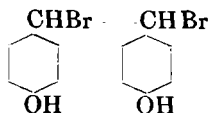


(X = Cl, Br, J) entsprechen, zurückgeführt werden. Diese Zwischenproducte sind nicht existenzfähig, sondern lagern sich nach meiner Auffassung sofort in die Haloide aromatischer Oxyde um:



Auf Grund dieser Anschauung war zu vermuthen, dass die Halogenadditionsproducte in *o*- oder *p*-Stellung hydroxylierter Stilbene sich ähnlich wie das Pseudocumenoltribromid und seine Analogen verhalten würden.

Ich habe zunächst Versuche mit dem *p*-Dioxystilben angestellt und geprüft, ob das Bromid



existenzfähig ist. Wie zu erwarten war, ist dies nicht der Fall. Lässt man zu *p*-Dioxystilben, das in Eisessig suspendirt ist, die äqui-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 441.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 301, 203.

molekulare Menge Brom, gleichfalls mit Eisessig verdünnt, tropfen, so erhält man einen schön krystallisirten, bromhaltigen Körper, der an Unbeständigkeit und damit Reactionsfähigkeit die bisher untersuchten Oxydbromide noch bei weitem übertrifft. Bringt man beispielsweise die Substanz mit kaltem Wasser in Berührung, so wird sie augenblicklich unter Abspaltung von Bromwasserstoff in einen braungelben Körper verwandelt, während die bekannten Bromide in festem Zustand von kaltem Wasser nicht verändert werden. In ähnlicher Weise zersetzt sich der Körper rasch, wenn man ihn an feuchter Luft liegen lässt, während er im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk haltbarer ist. Je nach den Bedingungen entstehen hierbei entweder ausschliesslich alkalilösliche Producte, oder ein Gemisch alkalilöslicher und -unlöslicher Substanzen. Die ersteren lösen sich in Alkali mit rothvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung verschwindet jedoch die Färbung und auf Zusatz von Säure scheidet sich eine neue Verbindung aus.

Ebenso entstehen sofort alkalilösliche Umwandlungsproducte, wenn man das Bromadditionsproduct in wässrigem Aceton oder Alkoholen löst. Im ersten Augenblick treten bei diesen Reactionen intensive, gelbe bis braunschwarze Färbungen auf, die bei weiterem Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwinden, und man kann je nach der Arbeitsweise verschiedene Producte isoliren. Die Endproducte der Einwirkung von wässrigem Aceton und von Methylalkohol auf das Bromderivat sind gut krystallisirende Körper, die sehr hoch schmelzen. Aus den bisherigen Analysen lässt sich ihre empirische Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ableiten. Auch die Formel des ursprünglichen Bromirungsproductes ist noch zweifelhaft, da Präparate verschiedener Darstellungen schwankende Werthe für den Bromgehalt geliefert haben.

Die Untersuchung dieser Verbindungen, die für die Theorie der aromatischen Oxyde von Interesse sein dürfte, wird fortgesetzt und gleichzeitig auf andere Substitutionsproducte des Stilbens ausgedehnt werden.

Den HHrn. Th. Maas und J. Reichel, die mich bei den mitgetheilten Versuchen unterstützt und die weitere Ausführung dieser Arbeiten übernommen haben, sage ich für ihre eifrige Hülfe meinen besten Dank.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---