

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass aus Phenol und tertärem Butylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid in ganz glatter Reaction stets das Monobutylphenol = $C_6H_4(C_4H_9)OH$, selbst wenn Butylchlorid im Ueberschusse vorhanden, entsteht. Dieser schönkrystallisirende Körper schmilzt bei 97.5° und ist identisch mit dem zuerst von Liebmamn¹⁾ aus Phenol und Iso-Butylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink erhaltenen Butylphenol. Nach einem im hiesigen Laboratorium von Hrn. L. Rózycki angestellten Versuche entsteht in ebenfalls ganz glatter Reaction bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf tertäres Amylchlorid und Phenol das bei 93° schmelzende *p*-Amylphenol, das ebenfalls mit dem von Liebmamn²⁾ aus Gährungsmethylalkohol und Phenol mittels Chlorzink dargestellten identisch ist. Dass bei der Liebmamn'schen Synthese die Isogruppe in die tertäre übergeht, darauf haben schon Seúkowski³⁾, sowie Anschütz und Beckerhoff⁴⁾ hingewiesen.

385. L. Rózycki: Ueber das *tert.*-Dibutylpyrogallol.

(Eingegangen am 12. August.)

Nach den im Laboratorium des Hrn. Prof. Nencki ausgeführten Untersuchungen geben die einatomigen Phenole bei den Synthesen mittels Eisenchlorid Monosubstitutionsprodukte, die zwei- und dreiatomigen Phenole dagegen Disubstitutionsprodukte. Aus Pyrogallol und Phloroglucin wurden die entsprechenden Diacetoketone erhalten. Es war nun von Interesse, zu ermitteln, ob bei der Einwirkung eines Alkylchlorids auf ein dreiatomices Phenol ebenfalls ein Disubstitutionsproduct oder vielleicht ein Trisubstitutionsproduct entstehen würde. Ich wählte für diesen Versuch das *t*-Butylchlorid, von dessen grosser Reaktionssfähigkeit wir uns mehrfach überzeugt haben.

12 g Pyrogallol wurden in einem mit Rückflusskühler verbundene Kolben in 37 g *tert.*-Butylchlorid in der Wärme gelöst und mit 2 g Eisenchlorid versetzt. Die Reaction ist eine recht heftige; es entweicht viel Salzsäure, und es ist nothwendig, von Zeit zu Zeit der Kolben vom Wasserbade zu entfernen und tüchtig umzuschütteln. Als nach 35 Minuten eine herausgenommene Probe nach Wasserzusatz krystallinisch erstarrte, wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser ausgegossen und auf 0° abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen erstarrte das Product krystallinisch; es wurde abfiltrirt und gut ausge-

¹⁾ Diese Berichte 14, 1842.

²⁾ Diese Berichte 14, 1844 und 15, 151 und 547.

³⁾ Diese Berichte 24, 2974.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 407.

waschen. Die Reinigung des Productes geschieht am besten so, dass die dunkelgefärbbten Krystalle in Benzol gelöst werden und die Benzollösung mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt wird. In der wässrigen Schicht bilden sich schon weniger gefärbbte Krystalle; sie wurden von der Benzollösung getrennt, die Krystalle abfiltrirt und die Benzollösung von Neuem mit Wasser geschüttelt. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation konnte ein grosser Theil des krystallinischen Productes der Benzollösung entzogen werden. Die erhaltenen, zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle wurden, da sie noch etwas gefärbt waren, noch zweimal aus Ligroïn, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Ich erhielt so schneeweisse Krystallnadeln, in Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigten, dass nicht Tri-, sondern Dibutylpyrogallol entstanden war. Ich erhielt 70.11 pCt. C und 9.45 pCt. H, bezw. 70.2 pCt. C und 9.54 pCt. H. Ber. für $C_6H(C_4H_9)_2(OH)_3$ 70.58 pCt. C und 9.24 pCt. H. 1 g des Dibutylpyrogallols wurde in 2 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 g entwässertem Natriumacetat versetzt. Nach einer halben Minute erwärmete sich die Flüssigkeit stark und erstarrte sofort krystallinisch. Die erhaltenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Der Analyse zu Folge sind alle drei Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl ersetzt worden. Gefunden 65.2 pCt. C und 8.1 pCt. H. Ber. für $C_6H(C_4H_9)_2(O.COCH_3)_3$ 65.9 pCt. C und 7.7 pCt. H.

Das Dibutylpyrogallol schmilzt bei 119° , sein Triacetylester bei 163° .

386. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August)

Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die erschöpfende Bromirung von Isogeraniolen und Jonen.

Die Methode der erschöpfenden Bromirung von Terpenen ist von uns ersonnen worden, um hydroaromatische Kohlenwasserstoffe in aromatische zu verwandeln. Da sich dieselbe beim Limonen und Sylvestren durch Ueberführung in *p*- und *m*-Cymol bewährte, wurde auch versuchsweise ein Terpen in dieser Weise behandelt, welches durch Dehydrirung allein nicht in ein Benzolderivat übergeführt werden kann, weil es bei der Oxydation *gem*-Dimethylbernsteinsäure liefert und daher die *gem*-Dimethylgruppe im Ring enthalten muss.