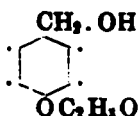


**484. K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde:**  
**Zur Kenntniss der Tribromderivate des Pseudocumenols und**  
**Mesitols.**

(Eingegangen am 15. November.)

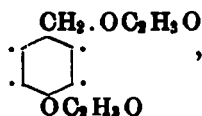
Den Ausgangspunkt für die im Folgenden mitgetheilten Versuche bildete die Frage nach der Constitution der Acetylverbindungen, welche aus den alkalionlöslichen Phenolbromiden durch die Einwirkung von Natriumacetat entstehen. Diese Frage ist bereits früher <sup>1)</sup> ausführlich erörtert worden. Da ein Theil dieser Verbindungen wie die Phenolbromide in Alkalien unlöslich ist, und diese Körper auch in ihrem gesammten chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Bromiden zeigen, so war von Auwers die Ansicht ausgesprochen worden, dass beide Reihen von Verbindungen analoge Constitution besitzen. Dagegen war von Zincke für die Acetate das allgemeine Schema



vorgeschlagen worden, das weder mit den Bildungsweisen, noch mit den Umsetzungen dieser Körper vereinbar erschien.

Um diese Formel definitiv zu widerlegen, war es nöthig, Verbindungen, die in Wirklichkeit eine derartige Constitution besitzen, darzustellen und ihre Verschiedenheit von den fraglichen Acetylverbindungen nachzuweisen. Wie bereits a. a. O. mitgetheilt worden ist, gelang in der Reihe des Pseudocumenols die Darstellung eines solchen isomeren Acetats, jedoch waren die Ausbeuten so schlecht, dass die Verbindung nicht genügend untersucht werden konnte, und die Beweiskraft des Versuches dadurch abgeschwächt wurde.

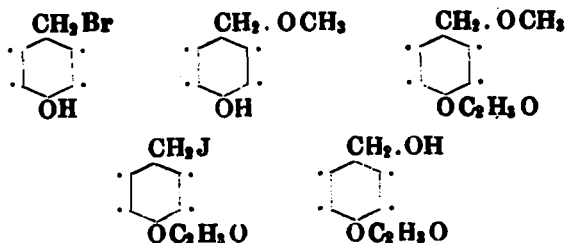
Neue Versuche, nach der damals angewandten Methode, d. h. durch partielle Verseifung von Diacetaten des Typus



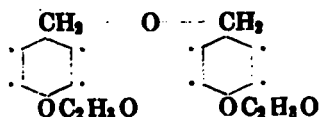
jene Monoacetylverbindungen in grösseren Mengen darzustellen, hatten keinen besseren Erfolg; dagegen liessen sich in einer Reihe von Fällen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem, 301, 241. ff.

die gewünschten Substanzen auf dem durch folgende Formeln bezeichneten Wege:



ohne Schwierigkeit und mit guter Ausbeute gewinnen. Die Umwandlung der Jodide in die Alkohole vollzieht sich glatt, wenn man sie in wässrig-acetonischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, während in benzolischer, also wasserfreier, Lösung Verbindungen von der Formel

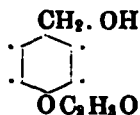


entstehen.

Die als Endproducte erhaltenen Monoacetylverbindungen von Para-Phenolalkoholen sind, wie erwartet wurde, in allen Fällen verschieden von den isomeren Monoacetaten aus den betreffenden Phenolbromiden und Natriumacetat. Beispielsweise liegen die Schmelzpunkte der beiden Pseudocumenolderivate bei 122° und 114°, die der Mesitolverbindungen bei 128° und 165–166°.

Sehr charakteristisch ist die Verschiedenheit der beiden Reihen isomerer Körper in ihrem chemischen Verhalten. Beispielsweise werden die direct aus den Bromiden gewonnenen alkaliumlöslichen Acetate schon in der Kälte durch Alkohole oder wässriges Aceton unter Abspaltung von Essigsäure in alkalilösliche Verbindungen übergeführt, während die isomeren Acetylverbindungen unter den gleichen Bedingungen, und ebenso auch in der Hitze, von diesen Agentien nicht angegriffen, sondern erst durch stärkere Mittel, wie alkoholisches Alkali, verseift werden.

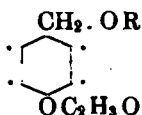
Die Constitution dieser neuen Acetylverbindungen ergibt sich unmittelbar aus ihrer Bildungsweise; das Schema



kann somit für die aus Phenolbromiden und Natriumacetat entstehenden isomeren Verbindungen nicht mehr in Betracht gezogen

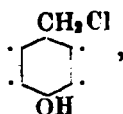
werden, sondern die Unlöslichkeit dieser Substanzen in Alkalien muss auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden wie die der analog constituirten Bromide. Inzwischen ist auch Zincke in seiner letzten Veröffentlichung <sup>1)</sup> über diesen Gegenstand dieser Auffassung beigetreten, und die Frage ist damit erledigt, bis auf die specielle Wahl zwischen den drei verschiedenen Formulierungsmöglichkeiten, die gleichmässig für Bromide, Acetate und analoge Körper offen bleibt.

Im Laufe der eben besprochenen Versuche war es mehrfach nöthig, Aether von der Form



in die entsprechenden Jodide umzuwandeln. Dies führte dazu, auch die Einwirkung von Brom- und Chlor-Wasserstoff auf solche Aether zu untersuchen. Es stellte sich dabei heraus, dass Jod- und Brom-Wasserstoff diese Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Jodide und Bromide überführen, wenn man die gasförmigen Säuren in eine concentrirte essigsäure Lösung der Aether einleitet. Am Phenolsauerstoff haftende Säurereste werden unter diesen Bedingungen nicht abgespalten. Die Reactionen verlaufen sehr rasch und glatt, und die Ausbeuten sind daher in den meisten Fällen recht gut.

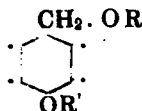
Im Gegensatz dazu vermag Chlorwasserstoff jene Aether nicht zu spalten, selbst wenn deren essigsäure Lösung während des Einleitens des Gases zum Sieden erhitzt wird. Eine Reaction tritt erst ein, wenn man der Lösung etwas Chlorzink zusetzt, doch wird dann nicht nur die Methoxyl- oder Aethoxyl-Gruppe durch Chlor ersetzt, sondern gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten; die Reactionproducte stellen also die den Phenolbromiden analogen Chloride,



dar.

Ebenso verläuft die Reaction, wenn man jene acetylrten Aether mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, ohne Chlorzinkzusatz im Rohr auf höhere Temperatur, etwa auf 150°, erhitzt.

Analog wie die acetylrten Aether verhalten sich die alkylirten Aether von der Form



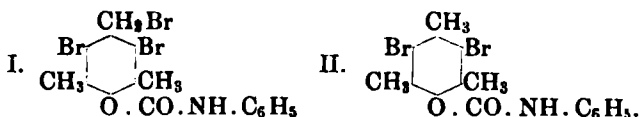
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2], 59, 228.

gegen Halogenwasserstoffsäuren, während bekanntlich die Aether der zugehörigen freien Phenole, wie frühere Versuche gezeigt haben, unter den gleichen Bedingungen in die alkalilunlöslichen Phenolhaloide verwandelt werden.

Diese Gesetzmässigkeiten sind im Laufe der Untersuchungen über Phenolbromide durch zahlreiche Beobachtungen bestätigt worden und können zur Darstellung bestimmter, sonst kaum zugänglicher Verbindungen benutzt werden<sup>1)</sup>.

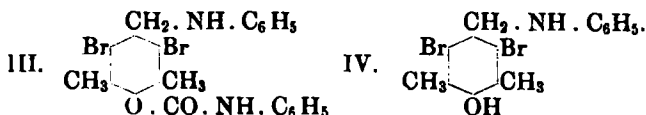
Im zweiten Theil dieser Mittheilung wird über Versuche berichtet, welche die Einwirkung von Phenylcyanat auf einige Phenolbromide und verwandte Körper betreffen.

Auwers und Allendorff<sup>2)</sup> hatten beobachtet, dass durch dreistündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Mesitoltribromid und Phenylcyanat in benzolischer Lösung auf 100° ein Körper vom Schmp. 226° entsteht, der nach den Analysen durch Addition beider Componenten entstanden zu sein schien. Der Substanz wurde daher mit Vorbehalt die Formel I ertheilt.



Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, haben wir den Körper von Neuem dargestellt und partiell mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Das Reductionsproduct (Formel II) musste identisch sein mit dem Phenylurethan, das aus Dibrommesitol und Phenylcyanat entstehen soll. Dieses Vergleichspräparat wurde dargestellt, und in der That stimmten beide Producte in ihren Eigenschaften vollkommen überein. Die obige Formel des Condensationsproductes aus Mesitoltribromid und Phenylcyanat ist damit bewiesen.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Urethan durch Digestion mit Anilin in die Verbindung der Formel III übergeführt, die bei der Verseifung mit alkoholischem Kali das schon früher dargestellte Dibrom-*p*-oxymesitylanilin (Formel IV) lieferte.

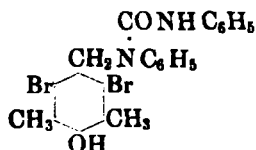


Lässt man umgekehrt Phenylcyanat auf das eben erwähnte Anilinderivat einwirken, so erhält man ein gleichfalls bereits von

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. die Mittheilungen über die Bromderivate der Xylenole im vorigen Heft dieser Berichte.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 302, 80.

Auwers und Allendorff (a. a. O.) gewonnenes Additionsproduct, das jedoch nicht identisch, sondern isomer mit dem Urethan des Anilidokörpers ist. Die nähere Untersuchung ergab, dass dieser Körper unzersetzt in wässrigem Alkali löslich ist, also Phenolcharakter besitzt. Die Verbindung ist daher nicht, wie seinerzeit geschehen, als Phenylurethan, sondern als phenylirter Harnstoff von der Formel



aufzufassen.

Es geht daraus hervor, dass Phenylcyanat ähnlich wie Säureanhydride leichter auf Amidgruppen, als auf Phenolhydroxyle einwirkt. Einen weiteren Beweis hierfür lieferte die Umsetzung des *p*-Amidophenols mit Phenylcyanat, bei welcher der alkalilösliche *p*-Oxydiphenylharnstoff,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entstand. Analog erhielt Leuckart<sup>1)</sup> aus *o*-Amidophenol den *o*-Oxydiphenylharnstoff.

Wie das Tribromid des Mesitols reagiert auch das aus ihm durch Umsatz mit Natriumacetat entstehende alkalilösliche Monoacetat mit Phenylcyanat. Auch aus dem Tribromid des Pseudocumenols konnte, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, ein Phenylurethan gewonnen werden.

Bekanntlich gilt zur Zeit Phenylcyanat als sicherstes Reagens auf Hydroxylgruppen. Erinnt sei z. B. an die Ortho-Oxyazokörper, die zum Theil in Alkalisalze und Aether der Phenolform übergeführt werden können, aber in freiem Zustand als Chinone nach den Versuchen von H. Goldschmidt und Rosell<sup>2)</sup> im Gegensatz zu den Para-Verbindungen indifferent gegen Phenylcyanat sind. Man könnte also aus dem Verhalten der Phenolbromide gegen Phenylcyanat folgern, dass sie echte, nicht desmotrope Ketone sind. Dass die Ausbeuten an Urethanen in den untersuchten Fällen zum Theil sehr mässig sind, ist nicht auffallend, da sich orthosubstituirte Phenole vielfach nur schwierig mit Phenylcyanat zur Reaction bringen lassen.

Fasst man die Phenolbromide als Oxydsalze auf, so muss man annehmen, dass in der ersten Phase der Reaction das Phenylcyanat dem Bromid Bromwasserstoff entzieht und sich dann als  $\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  — nach Analogie des von Hentschel<sup>3)</sup> entdeckten »salzsauren Phenylcyanats« — an das Oxyd anlagert.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 327.

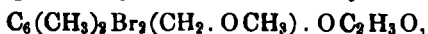
<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 487.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 1178.

## Experimenteller Theil.

Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,

Zur Darstellung dieses Körpers wurde zunächst der bekannte Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung,



verwandelt. Der Körper krystallisirt aus Ligroïn oder Eisessig in weissen Nadeln, die bei 114—114.5° schmelzen und in den meisten Mitteln leicht löslich sind.

0.1596 g Sbst.: 0.1640 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2$ . Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.71.

Leitet man in die kalte oder siedend heisse, essigsaure Lösung der Substanz Chlorwasserstoff ein, so findet keine Reaction statt. Fügt man aber etwas frisch geschmolzenes Chlorzink hinzu, so entsteht bei Wasserbadtemperatur das dem Tribromid entsprechende Chlorid vom Schmp. 110°. Dieselbe Substanz erhält man, wenn man die Acetylverbindung des Methyläthers mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, 2 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt.

Kocht man das Chlorid einige Zeit mit Essigsäureanhydrid — auf 2 g Chlorid 3 ccm Anhydrid —, so bildet sich die Acetylverbindung des Chlorids,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ .

Weisse Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Schmp. 150—150.5°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroïn und kaltem Eisessig, leicht in Benzol.

0.1824 g Sbst.: 0.0718 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClBr}_2$ . Ber. Cl 9.58. Gef. Cl 9.74.

Bromwasserstoff zerlegt den acetylierten Methyläther (Schmp. 114°) schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der essigsauren Lösung scheidet sich die bekannte Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{CH}_2\text{Br})\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ , vom Schmp. 161° in reinem Zustand aus. Wie in analogen Verbindungen, lässt sich auch in dieser Substanz das seitenständige Bromatom leicht herausnehmen, wenn man auf den Körper in heisser essigsaurer Lösung einige Secunden Zinkstaub einwirken lässt.

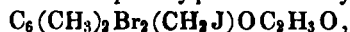
Das Reductionsproduct, die Acetylverbindung des Dibrompseudocumenols, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in seidenglänzenden Blättchen vom Schmp. 80.5—81° und ist sehr leicht lös-

lich. Durch Behandlung von Dibrompsendocumenol mit Essigsäureanhydrid erhält man den gleichen Körper.

0.1766 g Sbst.: 0.1982 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_2Br_2$ . Ber. Br 47.62. Gef. Br 47.75.

Zur Umwandlung des acetylierten Methyläthers in die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumyljodids,



löst man erstere Substanz in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet bei gewöhnlicher Temperatur Jodwasserstoff ein. Es scheidet sich sofort ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der bereits den richtigen Schmelzpunkt  $174--175^\circ$  zeigt.

Aus Eisessig erhält man das acetylierte Jodid in weissen, verfilzten Nadelchen. In Alkohol, Aether und Eisessig ist der Körper schwer löslich, sehr schwer in Ligroin, leicht in Benzol.

0.3026 g Sbst.: 0.1541 g AgJ.

$C_{11}H_{11}O_2Br_2J$ . Ber. J 27.49. Gef. J 27.52.

Man kann diese Verbindung auch ebenso gut gewinnen, wenn man das bei  $105--106^\circ$  schmelzende Diacetat des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols in gleicher Weise mit Jodwasserstoff behandelt.

Die in der Ueberschrift genannte Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols wurde aus dem Jodid in folgender Weise erhalten:

9.2 g acetyliertes Jodid wurden in 300 ccm Aceton gelöst und dazu feuchtes Silberoxyd, das aus 3.5 g Silbernitrat und 0.8 g chlorfreiem Alkali dargestellt und durch Decantation gereinigt war, nebst etwas Wasser gefügt. Nachdem die Lösung unter zeitweiligem Umschütteln 2 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, filtrirte man das gebildete Jodsilber ab, wusch es mit warmem Aceton und liess das Filtrat freiwillig eindunsten. Es schieden sich weisse Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin constant bei  $122--122.5^\circ$  schmolzen.

Ein Vergleich dieser Verbindung mit dem Monoacetat, das Auwers und Sheldon<sup>1)</sup> durch partielle Verseifung der Diacetylverbindung vom Schmp.  $105--106^\circ$  erhalten hatten, ergab die Identität beider Präparate, nur schmolz das neue, in grösserer Menge gewonnene, etwa  $1^\circ$  höher als das ältere.

Da der Bromgehalt der Verbindung schon früher bestimmt worden war, wurden nur noch einige Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen ausgeführt.

0.1948 g Sbst.: 0.2658 g  $CO_2$ , 0.0645 g  $H_2O$ .

0.1951 g Sbst.: 0.2690 g  $CO_2$ , 0.0627 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$ . Ber. C 37.50, H 3.41.

Gef. » 37.20, 37.61, » 3.68, 3.57.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 278.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2918.

Essigsäureanhydrid wandelt den Körper in das oben erwähnte Diacetat um; alkoholische Laugen verseifen ihn zum Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohol vom Schmp. 166°. Dagegen wird er von kochenden Alkoholen oder wässrigem Aceton nicht verändert.

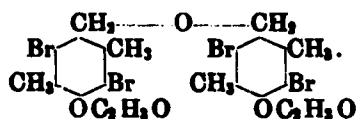
Im Gegensatz dazu wird das isomere, bei 114° schmelzende alkaliunlösliche Acetat,



schon in der Kälte augenblicklich durch Alkohole oder wässriges Aceton in verschiedene alkalilösliche Verbindungen übergeführt.

Lässt man Silberoxyd nicht auf eine wässrig-acetonische Lösung des acetylierten Jodids einwirken, sondern kocht Letzteres in benzolischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbade, bis kein Jodsilber mehr gebildet wird, so erhält man beim Verdunsten der Lösung einen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 216° schmilzt.

Dieser Schmelzpunkt, die sonstigen Eigenschaften des Körpers und eine Brombestimmung zeigten, dass diese Verbindung identisch ist mit dem bereits von Auwers und Avery<sup>2)</sup> dargestellten Körper von der Formel,



0.1515 g Sbst.: 0.1664 g AgBr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Br}_4$ . Ber. Br 46.64. Gef. Br 46.74.

Auch liess sich die Substanz durch Digestion mit alkoholischem Kali in das gleichfalls bekannte zugehörige Phenol vom Schmp. 252° oder 255° — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — überführen.

Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols,



Der noch nicht beschriebene Methyläther des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3)\text{OH}$ , wird in üblicher Weise durch kurzes Kochen von Mesitoltribromid mit überschüssigem Methylalkohol gewonnen.

Durch langsame Verdunstung einer methylalkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in diamantglänzenden, dicktafeligen, mono-



klinen Krystallen vom Schmp. 142°. Mit Ausnahme von Lignoïn und Methylalkohol ist der Körper in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0.1840 g Sbst.: 0.2147 g AgBr.

$C_{10}H_{12}O_2Br_2$ . Ber. Br 49.38. Gef. Br 49.65.

Die Acetylverbindung des Körpers krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in kleinen Täfelchen. Schmp. 109—110°. Leicht löslich.

0.1853 g Sbst.: 0.1901 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_2Br_2$ . Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.65.

In gleicher Weise wie bei dem entsprechenden Pseudocumenol-derivat beschrieben worden ist, lässt sich dieses Acetat in die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesityljodids,



verwandeln.

Haarfeine, seidenglänzende Nadeln aus Eisessig oder Aceton. Schmp. 176—177°. Leicht löslich in Aether und Benzol, mässig in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol.

0.1745 g Sbst.: 0.0863 g AgJ.

0.1948 g Sbst.: 0.2554 g Halogensilber.

$C_{11}H_{11}O_2Br_2J$ . Ber. J 27.49, Halogensilber 132.2.

Gef. » 26.73, » 131.1.

Durch Umsetzung des Jodids in wässrig-acetonischer Lösung wurde die Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie gewonnen. Das Rohproduct stellte schwammige Flocken dar, die sich unter dem Mikroskop als Haufwerk feinsten Nadelchen erwiesen. Gereinigt wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus Lignoïn, das mit einigen Tropfen Aceton versetzt war.

Feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 128°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausser Lignoïn.

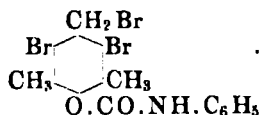
0.1875 g Sbst.: 0.1997 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_2Br_2$ . Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.33.

Kocht man das Acetat mit alkoholischem Alkali auf, so entsteht der Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol vom Schmp. 186°. Heisses Essigsäureanhydrid verwandelt den Körper in die bei 159—160° schmelzende Diacetylverbindung des Oxyalkohols. Bromwasserstoff, in die kalte essigsäure Lösung des Monoacetats eingeleitet, erzeugt die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids,



vom Schmp. 150—151°.

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids,

Erhitzte man 6 g Mesitoltribromid mit 2 g Phenylecyanat und 12 ccm über Natrium getrocknetem Benzol im Rohr acht Stunden lang auf 100°, so schied sich das Urethan beim Erkalten als körnige Masse aus. In grösserer Verdünnung und bei kürzerem Erhitzen trat keine oder nur geringe Umsetzung ein; aber auch so betrug die Ausbeute nur 2.3 g oder 30 pCt. der Theorie.

Der Körper ist in allen gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, in der Hitze wird er von Benzol und Eisessig mässig, von Xylol leicht aufgenommen. Man reinigt ihn zweckmässig durch wiederholtes Lösen in leichtem Xylol und erhält schliesslich ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches auch unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform erkennen lässt. Die Substanz schmilzt, rasch erhitzt, bei 257° unter Zersetzung.

0.1494 g Sbst.: 0.2209 g CO<sub>2</sub>, 0.0371 g H<sub>2</sub>O.

0.2037 g Sbst.: 0.1579 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>3</sub>. Ber. C 39.03, H 2.84, N 2.84, Br 48.77.

Gef. » 40.32, » 2.76, » 3.07<sup>1)</sup>, 2.93<sup>1)</sup>, » 47.83, 47.41<sup>1)</sup>.

Die Brombestimmungen fielen regelmässig zu niedrig, und dementsprechend die Werthe für den Kohlenstoff etwas zu hoch aus. Es dürfte dies auf eine schwer zu trennende Beimengung eines bromärmeren Körpers zurückzuführen sein. Das Phenylecyanat spaltet thatsächlich bei der Reaction etwas Brom ab, denn die benzolische Mutterlauge des Reactionsproductes giebt beim Schütteln mit Silberlösung einen deutlichen Niederschlag von Bromsilber.

Zur Umwandlung in das

## Phenylurethan des Dibrommesitols,



wurden 2 g des Körpers staubfein zerrieben, mit 10 ccm Eisessig übergossen und in der Siedehitze mit etwa 0.5 g Zinkstaub versetzt. Es trat lebhafte Reaction ein, und in wenigen Sekunden war alle Substanz in Lösung gegangen. Aus dem Filtrat vom ungelösten Zinkstaub schied sich bei vorsichtigem Zusatz von Wasser ein weisser, flockiger, völlig harzfreier Körper ab, welcher abgesogen und auf Thon getrocknet wurde. Durch Auflösen in kaltem Benzol befreite man die Substanz von einer darin schwer löslichen Verunreinigung und krystallisirte nach dem Verdunsten der benzolischen Lösung den

<sup>1)</sup> Analysen von Hrn. Allendorff.

Rückstand mehrfach aus Eisessig um. Der Körper schmolz constant, aber unscharf bei 213—216° und konnte ebensowenig wie das dreifach bromirte Urethan in deutlichen Krystallen erhalten werden. In Ligroïn war die Verbindung schwer, in Eisessig mässig, in anderen organischen Mitteln leicht löslich.

Um die Constitution dieses Körpers sicher festzustellen, wurden äquimolekulare Mengen von Dibrommesitol<sup>1)</sup> und Phenylcyanat in trockenem Benzol 10 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Es ist nöthig, so lange zu erhitzen, denn als man einmal nach 4 Stdn. den Versuch unterbrach, war noch fast keine Einwirkung bemerkbar. Die so erhaltene Verbindung stimmte in Löslichkeit, unscharfem Schmelzpunkt u. s. w. völlig mit dem beschriebenen Reductionsproduct überein, und unterschied sich von ihm nur dadurch, dass sie, wohl in Folge grösserer Reinheit, in mikroskopisch feinen, kurzen Nadelchen krystallisirte.

0.2454 g Sbst. (durch Reduction erhalten): 7.2 ccm N (16.5°, 753 mm).

0.1231 g Sbst. (durch Reduction erhalten): 0.1110 g AgBr.

0.1213 g Sbst. (aus Dibrommesitol): 0.1104 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2NBr_2$ . Ber. N 3.39, Br 38.74.

Gef. » 3.38, » 38.37, 38.73.

Das

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxymesitylanilins,

$C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.NH.C_6H_5)O.CO.NH.C_6H_5$ ,

entsteht, wenn man 1 g des dreifach bromirten Urethans in wenig heissem Xylol löst und 0.4 g (2 Mol.) Anilin hinzusetzt. Es scheidet sich sofort ein Niederschlag aus, dessen Menge bei einstündigem Kochen nicht mehr zunimmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsäuren Anilins mit warmem Wasser gewaschen und schliesslich aus Xylol umkrystallisirt wird.

Die Verbindung bildet feine, kurze Nadelchen, die unscharf bei 190—194° schmelzen. Von Alkohol, Aether und Ligroïn wird sie schwer aufgenommen, mässig von Eisessig und Benzol in der Siedehitze. In kaltem wässrigem Alkali ist der Körper völlig unlöslich, wird aber durch Digestion mit alkoholischem Kali leicht verseift. Beim Ansäuern der Lösung scheidet sich ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroïn

<sup>1)</sup> Das Dibrommesitol wurde durch Bromirung von Mesitol unter Zusatz von Jod dargestellt und schmolz constant bei 158—159°. Jacobsen (Ann. d. Chem. 195, 270) giebt 150° an, Auwers und Rapp (Ann. d. Chem. 302, 160) fanden 155°.

bei 136° schmilzt und identisch mit dem aus Mesityltribromid und Anilin entstehenden Dibrom-*p*-oxymesitylanilin ist.

0.1030 g Sbst.: 0.0762 g AgBr.

$C_{22}H_{20}O_4N_2Br_2$ . Ber. Br 31.75. Gef. Br 31.49.

*p*-Oxydiphenylharnstoff,  $HO \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

2.2 g *p*-Amidophenol erhitzte man mit 2.4 g (1 Mol.) Phenylcyanat und 10 ccm trockenem Benzol im Rohre zwei Stunden lang auf 100°. Beim Abkühlen schieden sich reichlich Krystalle aus, die abgesaugt und auf Thon getrocknet wurden.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in glänzenden, flachen, perlgrauen Nadeln vom Schmp. 216–217°. In den meisten Lösungsmitteln ist er ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und heissem Eisessig; auch von heissem Wasser wird er etwas aufgenommen.

0.1753 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ . Ber. N 12.28. Gef. N 12.08.

In verdünntem wässrigem Alkali ist der Körper leicht löslich und lässt sich durch verdünnte Salzsäure unverändert wieder abscheiden.

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxymesitylacetats,



2 g des aus Mesityltribromid und Natriumacetat entstehenden Acetats vom Schmp. 165–166° wurden mit 5 ccm Benzol und einem Ueberschuss von Phenylcyanat 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Um das Reactionsproduct von einer geringen Beimengung an unverändertem Acetat zu trennen, kochte man die abgeschiedenen und mit Eisessig nachgewaschenen Krystalle einige Minuten mit Methylalkohol, goss die Lösung in Wasser, setzte einige Tropfen Alkali zu und filtrirte ab. Der Rückstand stellte jetzt das ziemlich reine Urethan dar, während das beigemenigte Acetat durch das Kochen mit Methylalkohol in den alkalilöslichen Methoxykörper verwandelt und somit in das Filtrat gegangen war.

Das Urethan ist in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Eisessig leicht, in Ligroin schwer löslich. Aus Eisessig krystallisiert es in feinen, kurzen Nadelchen, welche nicht ganz scharf bei 163–164° schmelzen.

0.2457 g Sbst.: 6.2 ccm N (17°, 761 mm).

0.1072 g Sbst.: 0.0861 g AgBr.

$C_{19}H_{17}O_4NBr_2$ . Ber. N 2.97, Br 33.97.

Gef. » 2.93, » 34.14.

Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids,

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr man genau wie bei dem entsprechenden Mesitolderivat. Die Umsetzung erfolgte in diesem Fall noch langsamer, denn nach sechstündigem Erhitzen enthielt das Reactionsproduct, eine körnige Masse, noch eine sehr beträchtliche Menge unveränderten Tribromids, von der es durch Kochen mit Methylalkohol etc. befreit wurde. Die Ausbeute an Urethan betrug nur etwa 7–8 pCt. der Theorie.

Aus heissem Eisessig schied sich der Körper als weisses Pulver ab, das je nach dem Erhitzen zwischen 225° und 230° schmolz. Eine Krystallform war ebensowenig wie bei dem isomeren Urethan aus Mesitolbromid wahrnehmbar.

In Benzol, Xylol, sowie heissem Alkohol und Eisessig ist die Substanz leicht löslich, mässig in Aether, schwer in Ligroin.

0.2913 g Subst.: 7.4 ccm N (16°, 751 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}_2$ . Ber. N 2.84. Gef. N 2.93.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

485. K. Auwers und F. A. Traun: Ueber Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol.

(Eingegangen am 15. November.)

Durch Einwirkung von wässrigem Aceton auf das Tribromid des Mesitols entsteht nach den Angaben von Auwers <sup>1)</sup> und Allendorff <sup>2)</sup> ein Gemisch zweier alkalilöslicher Substanzen in wechselndem Mengenverhältniss, von denen die eine gegen 190°, die andere bei 252° schmilzt. Erhitzt man die niedriger schmelzende Verbindung rasch über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Aufschäumen in die höher schmelzende über; bei langsamem Erhitzen tritt die gleiche Umwandlung ein, ohne dass die ursprüngliche Substanz zuvor schmilzt oder sich sichtlich verändert.

Dieses Verhalten liess vermuthen, dass der Körper vom Schmp. 190° das normale Product der Reaction, nämlich der Dibrom-*p*-oxy-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 263.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 302, 94.