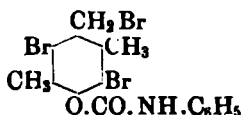


Phenylurethan des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids,

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.)

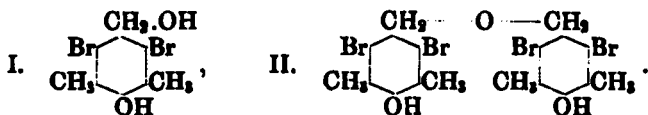
Durch Einwirkung von wässrigem Aceton auf das Tribromid des Mesitols entsteht nach den Angaben von Auwers ¹⁾ und Allendorff ²⁾ ein Gemisch zweier alkalilöslicher Substanzen in wechselndem Mengenverhältniss, von denen die eine gegen 190°, die andere bei 252° schmilzt. Erhitzt man die niedriger schmelzende 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-

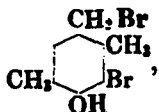
¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 263.

²⁾ Ann. d. Chem. 302, 94.

mesitylalkohol (Formel I) sei, der höher schmelzende aber dessen Aether (Formel II):



Die gleichzeitige Entstehung des Aethers neben dem Alkohol konnte nicht auffallen, da z. B. das alkalilösliche Monobrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid,



bei der Behandlung mit wässrigem Aceton an Stelle des zu erwartenden Oxyalkohols ausschliesslich dessen Aether liefert ¹⁾. Ebenso ist mehrfach beobachtet worden, dass derartige bromirte Phenolalkohole durch verschiedene Mittel sich leicht in ihre Aether umwandeln lassen.

Mit dieser Auffassung der beiden Substanzen war jedoch die Beobachtung unvereinbar, dass die hoch schmelzende Verbindung durch Kochen mit trockenem Benzol, Xylol oder ähnlichen Mitteln in den niedriger schmelzenden Körper zurückverwandelt werden konnte. Da bei dieser Reaction eine Aufnahme von Wasser ausgeschlossen ist, so konnte sie nicht die Umwandlung eines Aethers in den zugehörigen Alkohol darstellen.

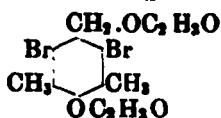
Dazu kam, dass eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der Substanz vom Schmp. 252° einen Werth ergab, der annähernd für die Formel des Oxyalkohols stimmte, während der Aether nahezu die doppelte Molekulargrösse besitzt.

Da die Analysen für beide Körper schwankende Werthe lieferten, die zum Theil besser der Formel des Alkohols, zum Theil besser der des Aethers entsprachen, so war eine sichere Entscheidung nicht möglich, doch zwangen die zuletzt angeführten Thatsachen dazu, die ursprüngliche Auffassung der hoch schmelzenden Verbindung aufzugeben und sie als ein Isomeres der anderen anzusehen, denn nur so konnte die eigenthümliche gegenseitige Umwandelbarkeit verständlich erscheinen.

Um die Beziehungen der beiden Körper zu einander aufzuklären, haben wir ihre Untersuchung wieder aufgenommen und dabei Folgendes ermittelt:

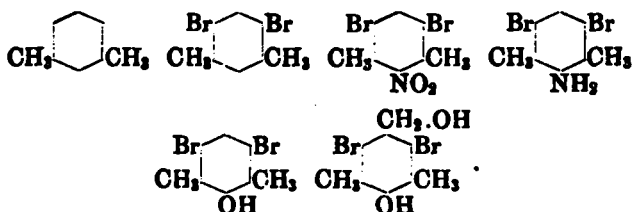
¹⁾ Auwers und Ercklentz, Ann. d. Chem. 302, 122.

Obwohl das Verhalten der Verbindung vom Schmp. 190° und besonders ihre ausschliessliche Bildung aus der Diacetylverbindung



durch Verseifung kaum einen Zweifel daran liessen, dass in ihr der echte Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol vorlag, so schien es doch wünschenswerth, den strengen Beweis hierfür durch eine unzweideutige Synthese zu erbringen.

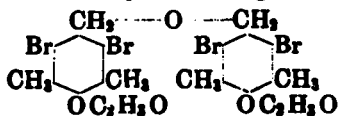
Diese Aufgabe konnte nach dem Vorbilde der von Auwers und Baum¹⁾ durchgeführten Synthese des analogen Pseudocumenolderivates auf dem durch die folgenden Formeln bezeichneten Wege gelöst werden:



Der als Endpunkt dieser Reihe von Umsetzungen erhaltene Phenolalkohol erwies sich der Voraussicht gemäss identisch mit der Verbindung vom Schmp. 190° und konnte durch Erhitzen in die hoch schmelzende Substanz verwandelt werden.

Nachdem durch Umsetzung von Mesityltribromid mit Aceton und Wasser grössere Mengen beider Verbindung hergestellt worden waren, konnte ferner qualitativ und quantitativ festgestellt werden, dass sich der Uebergang der niedrig schmelzenden Substanz in den Körper vom Schmp. 252° unter Abspaltung von Wasser vollzieht.

Hiernach war kaum noch daran zu zweifeln, dass die ursprüngliche Annahme, nach der die hoch schmelzende Verbindung der Aether des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols war, zutraf. Zum sicheren Beweis hierfür konnte eine Verbindung dienen, die von Auwers und Allendorff²⁾ durch Behandlung des Mesityltribromids mit Silberoxyd in benzolischer Lösung erhalten worden war. Dieser Körper vom Schmp. 228—229° war nach Bildungsweise und chemischer Zusammensetzung als eine Diacetylverbindung von der Formel



¹⁾ Diese Berichte 29, 2329. ²⁾ Ann. d. Chem. 302, 90.

anzusehen; er sollte demnach durch Verseifung in den vermuthlichen Aether vom Schmp. 252° übergehen und umgekehrt sich durch Acetylirung aus ihm gewinnen lassen. In der That wurde beides durch den Versuch bestätigt, und damit war auch die Natur der hoch schmelzenden Verbindung völlig aufgeklärt.

Räthselhaft musste nach diesen Ergebnissen die angebliche Umwandlung des Körpers vom Schmp. 252° in den Phenolalkohol erscheinen. Indessen ergaben unsere Versuche, die mit ganz reinen Präparaten angestellt wurden, dass diese Umwandlung überhaupt nicht stattfindet. Der Irrthum bei den früheren Beobachtungen ist durch folgenden eigenthümlichen Umstand veranlasst worden: Der Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol geht sehr leicht in seinen Aether über, und zwar anscheinend besonders leicht, wenn ihm bereits etwas von dem Aether beigemischt ist. Durch besondere Versuche ist z. B. festgestellt worden, dass der Alkohol, wenn ihm nur 5 pCt. des Aethers beigemischt sind, auch bei normalem Erhitzen gegen 190° nicht mehr schmilzt, sondern ohne sichtliche Veränderung in den Aether übergeht, sodass man an derartigen Präparaten nur den Schmelzpunkt des Aethers bei etwa 250° beobachtet und sie demnach leicht für Präparate des Aethers ansieht. Da die früheren Versuche mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt worden sind und die völlige Trennung der beiden Verbindungen Schwierigkeiten bietet, sind offenbar vielfach solche durch geringe Beimengungen von Aether verunreinigte Alkoholpräparate für Aetherpräparate gehalten worden. Dies erklärt zunächst den Ausfall der damals ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung. Es erklärt aber auch die angebliche Umwandlung, denn wurde ein derartiges Präparat beispielsweise mit Xylol aufgeköcht, so blieb beim Filtriren die geringe Menge Aether, welche den hohen Schmelzpunkt der Substanz verursacht hatte, auf dem Filter zurück, und aus dem Filtrat krystallisirte der gereinigte Alkohol aus, der nunmehr seinen richtigen Schmelzpunkt gegen 190° besass.

Experimenteller Theil.

Synthese des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols.

Dibrom-(4.6)-*m*-xylol-(1.3). 50 g *m*-Xylol brachte man mit einigen Kryställchen Jod in einen Kolben und liess aus einem Tropftrichter allmählich 160 g (53.1 ccm) Brom (4 Mol. und Ueberschuss von etwa 5 pCt.) hinzutropfen.

Nach zweistündigem Stehen wurde das zu einem Krystallbrei erstarrte Gemisch zur Entziehung des überschüssigen Broms mit Natronlauge durchgeknetet, mehrfach mit Wasser nachgewaschen und auf Thon gestrichen. Um das Dibrom-*m*-xylol ganz rein zu erhalten,

destillirte man es im Vacuum; die bei 132° unter 12 mm Druck übergehenden Antheile zeigten den von Fittig, Ahrens und Mattheides¹⁾ angegebenen Schmp. 69°. Für die weitere Verarbeitung erwies sich jedoch das bei 67—68° schmelzende, auf Thon getrocknete Rohproduct als rein genug.

Dibrom-(4.6)-nitro-(2)-*m*-xylol-(1.3). Je 10 g Dibromxylol übergoss man in einem nicht zu kleinen Becherglase unter fortwährendem Umrühren mit einer Mischung vom 20 ccm rauchender Salpetersäure. Die bei der Vermischung der beiden Säuren freier werdende Wärme genügte in der Regel, um die Reaction einzuleiten. Diese verlief besonders dann äusserst ruhig und glatt, wenn man die Entwicklung der salpetrigen Gase durch Hineinwerfen von einigen Thonstückchen erleichterte. Ging der Bromkörper, welcher sich nach dem Eingiessen des Säuregemisches am Boden des Becherglases als dickes Oel abschied, nicht völlig in Lösung, so erwärmte man noch kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Nitrodibrom-*m*-xylol in glänzenden, gelben Nadeln aus. Die Mutterlauge, die meist klebrige Nebenproducte enthielt, goss man zweckmässig ab und wusch den Rückstand mehrfach mit Wasser. Die Nitrirung geht so leicht von statten, dass trotz der angewandten Verdünnung immer etwas Dinitrokörper gebildet wird, welcher schwierig von dem Mononitroderivat zu trennen ist. Durch dreimalige fractionirte Krystallisation aus Alkohol, wobei die sich zuerst ausscheidenden Antheile entfernt wurden, erhielt man eine völlig weisse Substanz vom Schmp. 106° — statt 108° (Fittig a. a. O.) —, welche für die weiteren Versuche verwendet wurde. Man gewann so aus 70 g Dibrom-*m*-xylol 50 g des reinen Nitrokörpers, d. h. etwa 60 pCt. der Theorie.

Dibrom-(4.6)-amido-(2)-*m*-xylol-(1.3). (Dibrom-*v.m*-xylidin). 20 g Nitrokörper wurden mit 80 ccm Eisessig und 14 g Eisenfeilspähnen 3—4 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Das erkaltete Gemisch liess man zur Entfernung des gebildeten Eisenhydroxyds mit 10 — 20 ccm concentrirter Salzsäure über Nacht stehen, verdünnte alsdann mit etwa 500 ccm Wasser und isolirte die Base durch viermaliges Ausäthern.

Der zuerst rosa gefärbte Körper wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 70—80-proc. Alkohol hellgelb. Er bildet feine, filzige Nadelchen vom Schmp. 99—100°, welche in Eisessig, Ligroin und kaltem Alkohol mässig, in Benzol, Aether und heissem Alkohol sehr leicht löslich sind.

0.1420 g Sbst.: 6.1 ccm N (18°, 753 mm).

$C_8H_9NBr_2$. Ber. N 5.01, Gef. N 4.92.

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 125.

Das Dibrom-*v-m*-xylidin bildet mit wässrigen Säuren keine Salze. Löst man es in wasserfreiem Aether oder Alkohol und leitet trocknes Salzsäuregas ein, so scheidet sich sein Chlorhydrat in winzigen weissen Nadelchen aus; durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt.

Aehnlich erhält man das schwefelsaure Salz in schönen hellgrauen Nadeln, wenn man zu einer concentrirten warmen Lösung desamins in absolutem Alkohol tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zufließen und die Mischung dann langsam erkalten lässt.

Dibrom-(4.6)-oxy-(2)-*m*-xylol-(1.3) (Dibrom-*v-m*-xylenol). Die Diazotirung der Base bereitete Schwierigkeiten und verlief in keinem Falle ganz glatt. Amylnitrit in absolut-alkoholischer Lösung, das bei der entsprechenden Para-Verbindung zum Ziel geführt hatte, lieferte fast gar kein Phenol, sondern wandelte einen Theil in einen gelbbraunen, stickstoffhaltigen Körper um, während ein anderer Theil unverändert blieb. Gasförmige salpetrige Säure diazotirte zwar eine kleine Menge, bildete nebenher aber viel von jenem Nebenproduct. Verdünnte Nitritlösung wirkte dissociirend auf die Salze der Base. Leidliche Ausbeuten — 30–40 pCt. — erzielte man endlich mit ganz concentrirter Nitritlösung.

Man fügte z. B. zu einer Lösung von 4 g Amin in 30 ccm warmem absolutem Alkohol vorsichtig 4 ccm concentrirte Schwefelsäure. Das beim Abkühlen ausgeschiedene schwefelsaure Salz wurde fein verrührt und das mit Eis gekühlte Gemisch so lange mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser versetzt, bis das graue Sulfat sich völlig in die gelbliche Diazoverbindung verwandelt hatte. Da Letztere in Wasser leicht und vollkommen löslich ist, Ersteres jedoch unter Abscheidung der röthlichen Base zersetzt wird, so kann man das Ende der Reaction leicht erkennen, wenn man eine herausgenommene Probe auf einem Uhrglase mit Wasser betupft. Zur vollkommenen Diazotirung war etwa das Doppelte der theoretischen Menge Nitrit nöthig, da die salpetrige Säure zum Theil gasförmig entwich. Nach beendeter Diazotirung schüttelte man das Gemisch mit etwa der Hälfte seines Volumens Aether durch, saugte ab und wusch mit Aether nach. Das oben erwähnte Nebenproduct befand sich jetzt im Filtrat. Uberschichtete man nun den Rückstand mit Wasser, so ging derselbe bis auf geringe Spuren in Lösung. Beim Stehenlassen über Nacht schied sich unter Stickstoffentwicklung bereits ein Theil des Phenols krystallinisch ab. Den Rest gewann man am besten nach der Methode, welche R. Schmitt¹⁾ für die Ueberführung bromhaltiger Basen in Phenole vorgeschlagen hat. Man erhitzte ein Gemisch von zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure und einem Theil Wasser auf 110–120°, liess die klare Diazolösung

¹⁾ Vgl. Heinichen, Ann. d. Chem. 253, 280 ff.

langsam einlaufen und kochte am Steigrohr, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, was nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde der Fall war. Das Phenol schied sich dabei theils in Oeltröpfchen, theils an den Wandungen des Kolbens in langen Nadeln ab und wurde mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Beim Behandeln des Destillats mit verdünnter Natronlauge hinterblieb ein recht bedeutender, alkal unlöslicher Rückstand, der sich durch seinen Schmelzpunkt als zurückgebildetes Dibrom-*m*-xylol erwies.

Dem aus dem Filtrat durch Säuren gefällten Phenol haftete immer noch eine Verunreinigung an, von der es durch Umkrystallisiren nicht völlig befreit werden konnte. Es wurde daher durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine Acetylverbindung verwandelt, die aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in zierlichen, weissen Blättchen vom Schmp. $79-80^\circ$ krystallisirte. Das Acetat wurde verseift und durch Umkrystallisiren aus Ligroin konnte endlich das Dibrom-*o-m*-xylol völlig rein erhalten werden.

Die Verbindung krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei $132-133^\circ$ und ist in organischen Mitteln, ausser Ligroin, leicht löslich.

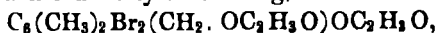
0.1607 g Sbst.: 0.2174 g AgBr.

0.1306 g Sbst.: 0.1757 g » »

$C_8H_8OBr_2$. Ber. Br 57.14. Gef. Br 57.58, 57.25.

Dibrom-*p*-oxymesitylalkohol. Zur Einführung der Carbinolgruppe in das Dibrom-*m*-xylol wurde die Lederer-Manasse'sche Methode benutzt. Man versetzte z. B. eine Lösung von 1 g des Dibromxylens in 10—15 ccm 1-proc. Natronlauge mit 2 ccm 40-proc. Formaldehyd und liess das Gemisch zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure schieden sich alsdann weisse Flocken aus, welche abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen wurden. Der rohe Körper zeigte einen Schmelzpunkt von $170-180^\circ$; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Xylol schmolz er constant bei 186° , stets unter heftigem Aufschäumen. Durch Mischen mit dem von Auwers und Allendorff aus Mesitoltribromid durch Kochen mit wässrigem Aceton dargestellten Oxyalkohol wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Zur weiteren Identificirung der beiden Präparate erhitze man 0.5 g des synthetisch erhaltenen Products eine Minute lang mit 1 ccm Essigsäureanhydrid. Beim Eingiessen in Wasser fiel ein Körper aus, welcher, einmal aus Eisessig umkrystallisirt, bei 158° schmolz und sich als die bekannte Diacetylverbindung,

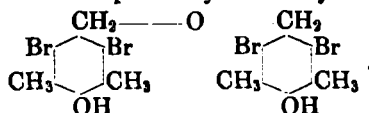


erwies.

Endlich wurde die Identität der beiden Körper noch durch eine Brombestimmung bestätigt.

0.1329 g Sbst.: 0.162 g AgBr.

$C_8H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.60.

Tetrabrom-*p*-dioxydimesityläther,

Zur Darstellung dieses Körpers wurde zunächst eine grössere Menge des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols nach der Vorschrift von Auwers und Allendorff dargestellt. Man löste je 10 g Mesitoltribromid in 60 ccm Aceton und fügte in der Siedehitze allmählich Wasser bis zur beginnenden Trübung — etwa 44 ccm — hinzu. Alsdann kochte man noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler und goss darauf die Lösung in eine Krystallisirschale. Beim Erkalten schied sich der Oxyalkohol in feinen Krystallnadeln aus. Zur Weiterverarbeitung erhitzte man das Rohproduct mit wenig Benzol zum Sieden und goss die heisse Lösung ab. Der Rückstand wurde getrocknet, in Portionen von je 1–2 g in Probirröhrchen gefüllt und in einem Schwefelsäurebad zwei Stunden lang auf 160–170° erhitzt, wobei sich im oberen Theile der Röhrchen Wassertropfen abschieden. Das zurückbleibende gelbgraue Pulver schmolz bei 230–240°. Da dieses Rohproduct wegen seiner geringen Löslichkeit durch Umkrystallisiren nur schwer gereinigt werden konnte, wurde es zunächst in seine Diacetylverbindung (s. u.) übergeführt, diese umkrystallisirt und daraus durch Verseifung der Aether zurückgewonnen.

So gereinigt, schmilzt der Körper unter Bräunung und Aufschäumen bei 256°. Von heissem Eisessig wird die Verbindung in geringer Menge aufgenommen, von allen anderen organischen Lösungsmitteln nur spurenweise.

0.1710 g Sbst.: 0.2297 g CO₂, 0.0464 g H₂O.

0.1603 g Sbst.: 0.2108 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

0.1785 g Sbst.: 0.2219 g AgBr.

C₁₈H₁₈O₃Br₄. Ber. C 35.88, H 2.99, Br 53.15.

Gef. » 36.64, 35.87, » 3.01, 3.27, » 52.89.

Kocht man den Aether mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten seine Diacetylverbindung in feinen Krystalldrusen aus.

Zur Reinigung kocht man die Substanz zweckmässig mit nicht zu wenig Eisessig und setzt dann tropfenweise Benzol zu, bis Alles gelöst ist. Beim Erkalten fallen dann feine Nadeln aus, die constant bei 229° schmelzen.

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

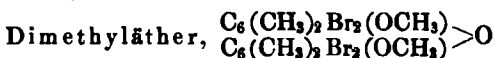
0.1569 g Sbst.: 0.1727 g AgBr.

C₂₂H₂₂O₅Br₄. Ber. Br 46.64. Gef. Br 46.82.

Zum Vergleich wurde der Körper auf dem von Auwers und Allendorff eingeschlagenen Wege dargestellt.

8 g Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_5O$ wurden in 50 ccm Benzol gelöst und mit der Hälfte der molekularen Menge von fein gepulvertem, trockenem Silberoxyd versetzt. Das Gemisch kochte man am Rückflusskühler, bis der Niederschlag in Salpetersäure völlig unlöslich geworden, d. h. ganz in Bromsilber umgewandelt war, was nach 10–12-stündigem Erhitzen eintrat. Beim Abkühlen erstarrte das Gemisch zu einem Haufwerk feiner, weisser Nadeln, die mit der aus dem Aether dargestellten Diacetylverbindung in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen durchaus übereinstimmten.

Durch Digestion mit Jodmethyl und Natriummethylat wurde der Aether vom Schmp. 256° in seinen



übergeführt.

Diese Verbindung krystallisiert aus Ligroin oder besser aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und wenig Benzol in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. $205-206^\circ$. In Benzol ist sie leicht löslich, mässig in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin.

0.1388 g Sbst.: 0.1662 g AgBr.

$C_{20}H_{20}O_3Br_4$. Ber. Br 50.79. Gef. Br 50.93.

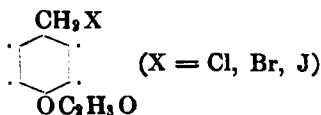
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

486. K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde:

Ueber substituirte Phenylbenzyläther.

(Eingegangen am 15. November.)

Lässt man auf acetylrte Oxybenzylbromide oder ähnliche Verbindungen des allgemeinen Schemas



in der Wärme genau die äquimolekulare Menge Natriumäthylat einwirken, so entstehen, wie der Eine von uns¹⁾ vor einiger Zeit mittheilte, schön krystallisirte, schwer lösliche, hoch schmelzende Substanzen, die zwei Benzolkerne in ihrem Molekül enthalten. Die erste dieser Verbindungen wurde in der Reihe des Pseudocumenols aufgefunden; später wurden analoge Derivate des Mesitols und des *p*-Oxybenzylalkohols dargestellt.

Die Ergebnisse zahlreicher Analysen sprachen dafür, dass diese Körper aus den ursprünglichen Benzylbromiden durch Abspaltung

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 260.