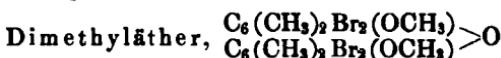


8 g Acetylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_5O$ wurden in 50 ccm Benzol gelöst und mit der Hälfte der molekularen Menge von fein gepulvertem, trockenem Silberoxyd versetzt. Das Gemisch kochte man am Rückflusskübler, bis der Niederschlag in Salpetersäure völlig unlöslich 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°. In Benzol ist sie leicht löslich, mäßig in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin.

0.1388 g Sbst.: 0.1662 g Ag Br.

$C_{10}H_{22}O_3Br_4$. Ber. Br 50.79. Gef. Br 50.93.

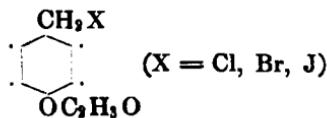
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

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

Ueber substituirte Phenylbenzyläther.

(Eingegangen am 15. November.)

Lässt man auf acetylierte Oxybenzylbromide oder ähnliche Verbindungen des allgemeinen Schemas

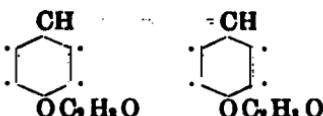


in der Wärme genau die äquimolekulare Menge Natriummethylat einwirken, so entstehen, wie der Eine von uns¹⁾ vor einiger Zeit mithilfe, schön krystallisirte, schwer lösliche, hoch schmelzende Substanzen, die zwei Benzolkerne in ihrem Molekül enthalten. Die erste dieser Verbindungen wurde in der Reihe 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

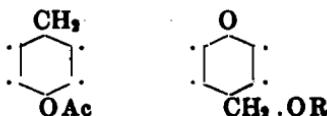
¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 260.

von einem Mol.-Gew. Bromwasserstoff entstanden seien; die nächstliegende Annahme war somit, dass sich bei der angegebenen Reaction Derivate des Stilbens von der Formel



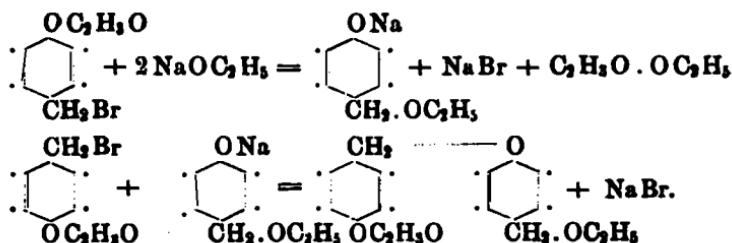
bilden. Mit dieser Annahme war jedoch das chemische Verhalten jener Substanzen nicht zu vereinigen, denn digerirte man sie kurze Zeit mit überschüssigem alkoholischem Alkali, so wurden nicht die erwarteten freien Dioxy-stilbene gebildet, sondern unter Spaltung des Moleküls entstanden die bekannten Aethyläther von Para-Phenolalkoholen, die direct durch Behandlung der betreffenden alkaliunlöslichen Phenolbromide mit Alkohol gewonnen werden können. Die Natur jener Verbindungen blieb daher damals noch dunkel.

Ein erneutes eingehendes Studium der früher nur flüchtig untersuchten Körper hat uns nunmehr zur richtigen Erkenntniss ihrer Constitution geführt¹⁾. Die Verbindungen entstehen nicht durch einfache Abspaltung von Bromwasserstoff aus den Ausgangsmaterialien, sondern sie sind die Producte einer complicirteren Reaction und stellen substituierte Phenylbenzyläther von dem Typus



dar, wo R ein Alkyl, Ac einen Säurerest bezeichnet.

Ihre Bildung durch Umsetzung äquimolekularer Mengen von Natriumalkoholaten und acylierten Oxybenzylbromiden verläuft vermutlich in der Weise, dass zunächst ein Theil der Bromide sein seitständiges Bromatom gegen einen Alkoholrest austauscht und gleichzeitig verseift wird. Das so entstandene Natriumsalz setzt sich dann mit dem noch nicht veränderten Theil des Oxybenzylbromids zu dem Aether um. Folgende Gleichungen drücken den Vorgang aus:



¹⁾ Die entscheidenden Versuche sind selbstständig von Hrn. Traun angestellt und von ihm richtig gedeutet worden. K. A.

Dass den Verbindungen tatsächlich die angegebene Constitution zukommt, geht aus folgenden Thatsachen hervor:

1. Ihre empirische Zusammensetzung entspricht den neuen Formeln.

Bei den zuerst dargestellten Körpern, den Einwirkungsproducten von Natriumäthylat auf die Acetylverbindungen des Dibrom *p*-oxy-Pseudocumyl- und -Mesityl-Bromids, ist allerdings eine Entscheidung auf analytischem Wege zwischen den neuen und alten Formeln nicht möglich, da in diesem besonderen Falle beide Formeln zufällig bis auf wenige Zehntel Procente in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Wendet man aber an Stelle der Acetylverbindungen die entsprechenden Butyryl- oder Benzoyl-Derivate an, oder ersetzt man das Natriumäthylat durch Natrium-Methylat oder -Amylat, dann werden die Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung genügend gross, um eine analytische Entscheidung zwischen den alten und neuen Formeln zu ermöglichen.

Wir haben auf den analytischen Beweis der neuen Formeln besonderes Gewicht gelegt und uns bemüht, hier jede Möglichkeit eines Irrthums durch zufällige Uebereinstimmung in der Zusammensetzung einzelner Verbindungen auszuschliessen. Dies erklärt, warum wir eine auf den ersten Blick etwas reichlich erscheinende Anzahl dieser Aether dargestellt und sammt ihren ersten Umwandlungsproducten analysirt haben.

2. Nach der älteren Auffassung, der zu Folge die Reaction lediglich in einer Abspaltung von Bromwasserstoff bestände, sollte es gleichgültig sein, ob man Natrium in methyl-, äthyl- oder amyl-alkoholischer Lösung einwirken lässt, während nach der neueren Ansicht in jedem Fall ein besonderer Körper entstehen muss.

Die Versuche haben ergeben, dass Letzteres zutrifft.

Im Widerspruch damit ist früher von Auwers und Allen-dorff¹⁾ angegeben worden, dass Natrium-Methylat und -Aethylat die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids in die gleiche Verbindung²⁾ umwandeln. Es liegt aber auch hier ein eigenthümlicher irreführender Zufall vor. Thatsächlich entstehen, wie sich bei der Nachprüfung ergeben hat, zwei verschiedene Substanzen, aber die Schmelzpunkte beider liegen dicht bei einander — die Methylverbindung schmilzt bei 220—221°, der Aethylkörper bei 217—218° — und ebenso zeigen sie in ihren übrigen Eigenschaften die grösste Ähnlichkeit. Da nun bei diesen Aethern der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig zu sein pflegt, ferner bei Präparaten verschiedener Darstellungen nicht selten derartige kleine

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 91.

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXII.

Differenzen beobachtet werden, endlich das Gemisch jener beiden Präparate nur um 1° tiefer schmolz, wurden jene Verbindungen anfänglich für identisch gehalten.

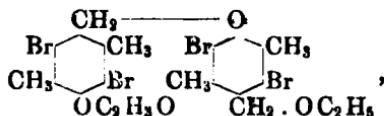
In der Reihe des Pseudocumenols wäre dieser Irrthum ausgeschlossen gewesen, da hier die Schmelzpunkte der betreffenden Verbindungen weit auseinander liegen, doch wurde der Versuch früher zufällig unterlassen.

3. Wenn die neuere Auffassung der Körper richtig ist, und die Reaction den oben angegebenen Verlauf nimmt, dann müssen sich diese Verbindungen im Sinne der zweiten Phase obiger Reaction direct aus den Natriumsalzen der Alkyläther der betreffenden Phenolalkohole durch Einwirkung der entsprechenden acylierten Oxybenzylbromide darstellen lassen.

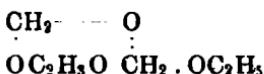
Auch dieser Forderung entsprechen die Thatsachen, denn man kann diese Aether auf dem angegebenen Wege mit Leichtigkeit in guter Ausbeute gewinnen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen mit genügender Sicherheit hervor.

Auch sämmtliche Umsetzungen dieser Körper sind an der Hand der neuen Formeln verständlich. Da in dieser Richtung besonders das Einwirkungsprodukt von Natriumäthylat auf das acetylirte Di-brom-p-oxypseudocumylbromid untersucht worden ist¹⁾, so möge es in der folgenden Uebersicht über die Umwandlungen der Aether als Beispiel dienen. Um Raum zu sparen, sollen in den Formeln die Benzolkerne weggelassen und nur die Para-Substituenten, auf die es allein ankommt, wiedergegeben werden; die Formel des eben erwähnten Körpers,



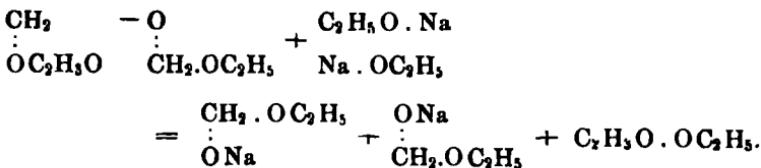
soll daher durch das Schema



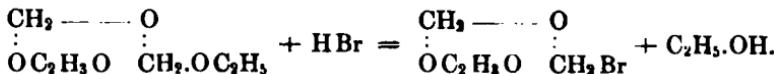
angedeutet werden.

1. Wie schon früher erwähnt, werden die Aether durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Alkali mit der grössten Leichtigkeit gespalten. Gleichzeitig wird die Acetylgruppe durch Verseifung entfernt. Die Reaction entspricht also der Gleichung:

¹⁾ Diese Versuche sind von Hrn. Welde durchgeführt worden.

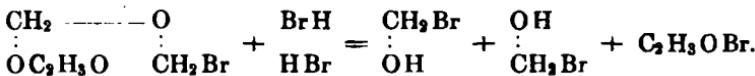


2. Bromwasserstoff ersetzt zunächst in den Aethern die Alkoxylgruppe durch Brom:



Die neuen Aether sind noch schwerer löslich als diejenigen, aus denen sie entstanden sind, und schmelzen höher. Auch sie werden durch alkoholisches Alkali in der gleichen Weise gespalten.

Die Reindarstellung dieser Verbindungen bietet in vielen Fällen Schwierigkeiten. Leitet man den Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in eine essigsäure Lösung der ursprünglichen Aether ein, so geht die Umsetzung nur sehr langsam vor sich und bleibt meist unvollkommen. Man muss daher zur Vollendung der Reaction das Gemisch einige Zeit erwärmen. Setzt man dies aber zu lange fort, oder erhitzt man zu hoch, so geht die Reaction weiter, und man erhält unter Spaltung des Aethermoleküls die betreffenden einkernigen Phenolbromide:

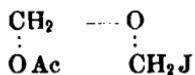


Bei der Siedetemperatur des Eisessigs vollzieht sich dieser Vorgang sehr rasch und glatt.

Es ist daher vielfach schwierig, den richtigen Punkt zu treffen, wann man mit dem Einleiten von Bromwasserstoff oder mit dem Erwärmern der Flüssigkeit aufhören muss; auch muss die zweckmässigste Temperatur in jedem Fall besonders ermittelt werden. Namentlich gilt dies für Isobutyryl- und Benzoyl-Verbindungen, die ihren Säurerest unter dem Einfluss der Bromwasserstoffsäure anscheinend leichter abspalten, als die Acetylverbindungen. Man erhält daher bei der Darstellung dieser Verbindungen leicht Präparate von etwas wechselnder Zusammensetzung, je nachdem die Einwirkung des Bromwasserstoffs etwas mehr oder weniger energisch ausgefallen ist. Dies erklärt die schwankenden und zum Theil nur annähernd stimmenden Ergebnisse der unten mitgetheilten Analysen dieser Körper.

Im Allgemeinen empfiehlt es sich, so lange zu erwärmen, bis der zuerst entstandene schwere Niederschlag sich eben wieder zu lösen beginnt, und dann sofort abzufiltriren.

Jodwasserstoff verdrängt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Alkoxygruppe und erzeugt die Aether

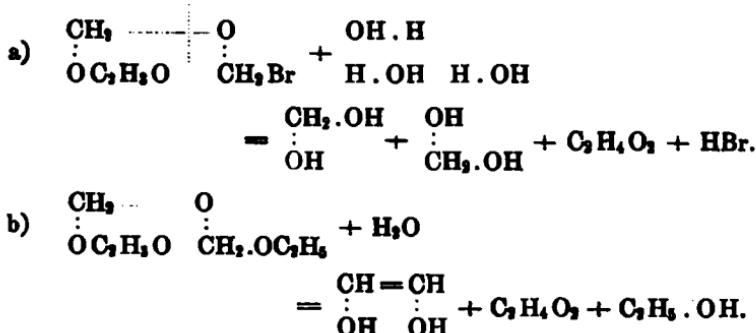


Bei Wasserbadtemperatur tritt rasch Spaltung ein unter Bildung der einkernigen Phenoljodide.

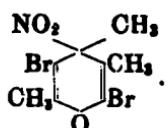
Salzsäure wirkt auch auf siedende essigsaurer Lösungen der Aether nicht ein. Erst im Rohr bei höherer Temperatur findet eine Reaction statt, bei der unter Spaltung des Aethermoleküls die alkalilöslichen Phenolchloride entstehen.

Diese Unterschiede in der Wirkungsweise der drei Halogenwasserstoffsäuren entsprechen ganz den in einer der vorhergehenden Abhandlungen mitgetheilten Beobachtungen über die Einwirkung dieser Säuren auf die Aether einkerniger bromirter Phenolalkohole.

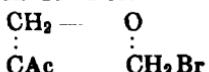
3. Spaltung tritt gleichfalls ein, wenn man die ursprünglichen Aether oder ihre durch vorsichtige Behandlung mit Bromwasserstoff erhaltenen Umwandlungsproducte mit Eisessig, der mit 10-procentiger concentrirter Schwefelsäure versetzt ist, auf dem Wasserbade erwärmt. Je nach den Arbeitsbedingungen entstehen hierbei entweder Phenolalkohole oder die mehrfach aus Phenolbromiden erhaltenen sog. »Stilbenderivate«:



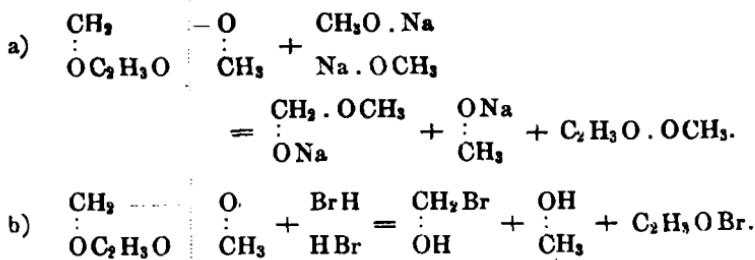
Concentrirt Salpetersäure wirkt in der Kälte auf die Aether nicht ein; erwärmt man sie aber damit, so entstehen die gleichen Nitroverbindungen, die man durch Behandlung der bromirten Phenole mit kalter Salpetersäure gewinnen kann. Beispielsweise erhält man aus den Pseudocumenolderivaten die bei 103° schmelzende Verbindung



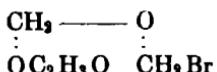
4. In den Aethern von der Formel



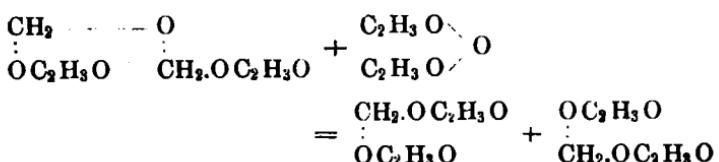
lässt sich das seitenständige Bromatom durch kurze Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig herausnehmen. Die Reductionsproducte können in gleicher Weise durch Alkalien und Säuren gespalten werden, wie die ursprünglichen Aether, doch entstehen in diesen Fällen nicht einheitliche Spaltungsproducte, sondern Gemische zweier verschiedener Substanzen; z. B.:



5. Kocht man die Aether von der Formel



eine Zeit mit Natriumacetat in einer Lösung von Eisessig oder Essigsäureanhydrid, so wird in normaler Weise das Bromatom durch den Rest der Essigsäure ersetzt. Wird aber das Erhitzen mit Essigsäureanhydrid stundenlang fortgesetzt, dann wirkt auch das Anhydrid spaltend und bildet die Diacetylverbindungen der einkernigen Phenolalkohole:



Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass die besprochenen Aether sich ungewöhnlich leicht in ihre Componenten zerlegen lassen. Für die Spaltung durch Säuren kennen wir zahlreiche Analogiefälle bei den Alkyläthern der einkernigen, mehrfach gebromten Phenolalkohole¹⁾). Auffallender ist die leichte Spaltbarkeit der Aether durch alkoholisches Kali. Besonders überraschend erscheint jedoch die Thatsache, dass auch ein Körper wie Essigsäureanhydrid die Spaltung hervorzurufen vermag.

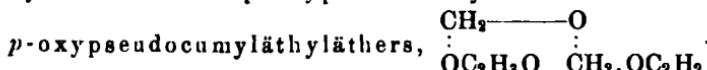
¹⁾ Vgl. die Abhandlung auf S. 3297 dieses Heftes.

Offenbar ist es die Anhäufung negativer Substituenten, welche die geringe Beständigkeit dieser Aether bedingt. Es liegen in dieser Richtung bereits Beobachtungen von G. Kumpf¹⁾ und P. Frische²⁾ vor, die auf Veranlassung von Lothar Meyer den Einfluss von Nitrogruppen auf die Beständigkeit des Phenyl- und *p*-Kresyl-Benzyläthers untersucht haben. Es stellte sich dabei heraus, dass die di- und tri-nitirten Verbindungen durch alkoholisches Kali verseift werden können, während die Stammsubstanzen und ihre Mononitroderivate nicht angegriffen werden.

Ob im vorliegenden Falle den Bromatomen allein die gleiche Wirkung zukommt, ist fraglich. Hierüber sollen Versuche mit einfacher zusammengesetzten Körpern angestellt werden, die namentlich auch feststellen sollen, ob neben der Zahl der negativen Substituenten auch ihre Stellung einen erkennbaren Einfluss auf die Beständigkeit substituirter Phenyläther ausübt.

Experimenteller Theil.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumyläthyläthers,



Dieser Körper ist bereits von Auwers und Sheldon³⁾ durch Digestion äquimolekularer Mengen von acetylirtem Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellt worden. Schmp. 175—176°.

0.1875 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

0.1492 g Sbst.: 0.2149 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

0.1730 g Sbst.: 0.2505 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

0.1448 g Sbst.: 0.2105 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

0.1673 g Sbst.: 0.1886 g AgBr.

C₂₂H₂₄O₄Br₄.

Ber. C 39.29, H 3.57, Br 47.62.

Gef. » 39.47, 39.28, 39.50, 39.65, » 3.39, 3.74, 4.27, 3.85, » 47.97.

Die entsprechende Mesitolverbindung kann nach den Angaben von Auwers und Allendorff (a. a. O.) in analoger Weise gewonnen werden. Um gute Ausbeuten zu erzielen, ist es nöthig, völlig wasserfreien Alkohol zu verwenden. Schmp. 217—218°. Leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig; schwer in Aether, Alkohol und Ligroin.

0.1685 g Sbst.: 0.2414 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₄Br₄. Ber. C 39.29, H 3.57, Br 47.62.

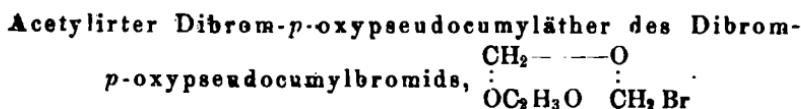
Gef. » 39.07, 39.17⁴⁾, » 3.32, 3.47⁴⁾, » 47.74⁴⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 96.

²⁾ Ebenda 137.

³⁾ Ann. d. Chem. 301, 272.

⁴⁾ Von Hrn. Allendorff erhaltene Werthe.



Man löst 10 g des zuvor beschriebenen Aethyläthers in 300 ccm siedendem Eisessig und lässt die Lösung unter Umrühren auf 70—80° abkübeln, wobei ein grosser Theil der Verbindung sich in feinen Krystallen wieder abscheidet. In diese Mischung leitet man unter öfterem Umrühren 1 Stunde lang Bromwasserstoff ein und sorgt dafür, dass die Flüssigkeit stets etwa 80° warm ist. Zum Schluss erwärmt man das Ganze, das einen dichten krySTALLINISCHEN Brei darstellt, noch 1—1½ Stunden, ohne weiter Bromwasserstoff einzuleiten, im bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade, lässt dann erkalten und krystallisiert den Aether aus siedendem Eisessig oder XyloL um.

Nadeln vom Schmp. 219—221°. Mässig löslich in der Hitze in den genannten Mitteln; in Alkohol sehr schwer löslich.

0.1458 g Sbst.: 0.1821 g CO₂, 0.0364 g H₂O.

0.1047 g Sbst.: 0.1376 g AgBr.

0.1900 g Sbst.: 0.2511 g AgBr.

C₂₀H₁₈O₃Br₅. Ber. C 33.94, H 2.69, Br 56.58.

Gef. » 34.06, » 2.77, » 55.93, 56.23.

Lässt man den Bromwasserstoff bei Wasserbadtemperatur einwirken, so verschwindet die zuerst entstandene Ausscheidung allmählich wieder und beim Erkalten fällt aus der klaren Lösung das Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 126° aus. In siedendem Eisessig verläuft diese Reaction sehr rasch.

Für die Darstellung des isomeren Mesitolderivates hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig erwiesen: 1 g des Aethers vom Schmp. 217—218° wird mit 80 ccm Eisessig übergossen, wobei nur wenig in Lösung geht. In die Mischung leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff, bis die Flüssigkeit stark raucht, bedeckt dann das Gefäss mit einem Uhrglas und erhitzt etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, bis die anfangs gebildeten feinen Nadelchen sich eben zu lösen beginnen. Jetzt wird heiß filtrirt und der Niederschlag mit Eisessig nachgewaschen. Man erhält so ungefähr 75 pCt. der theoretischen Ausbeute an dem Bromid. Die bromwasserstoffhaltige Mutterlauge kann man zu einer neuen Darstellung verwenden.

Nadeln aus XyloL. Schmp. 254—255°.

0.1508 g Sbst.: 0.1909 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

0.2130 g Sbst.: 0.2682 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

0.1600 g Sbst.: 0.2099 g AgBr.

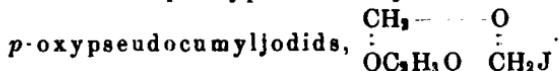
0.1186 g Sbst.: 0.1552 g AgBr.

0.1716 g Sbst.: 0.2258 g AgBr.

C₂₀H₁₈O₃Br₅. Ber. C 33.94, H 2.69, Br 56.58.

Gef. » 34.53, 34.34, » 2.64, 3.15, » 55.82, 55.57, 55.99.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumyljodids,



Diese Verbindung entsteht, wenn man den entsprechenden Aethyläther mit etwa der 50-fachen Menge Eisessig übergiesst und in die Mischung, ohne zu kühlen, ungefähr 1 Stunde Jodwasserstoff einleitet. Die gebildeten Krystalle sind nach dem Waschen mit Eisessig und Trocknen im Vacuum über Natronkalk analysenrein.

Nadeln, die bei 219–221° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heissem Xylool und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Versucht man den Körper aus Xylool oder Benzol umzukristallisiren, so macht sich leicht eine Jodabscheidung bemerkbar.

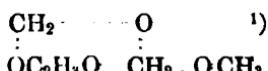
0.8760 g Sbst.: 0.1162 g AgJ.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br}_4\text{J}$. Ber. J 16.85. Gef. J 16.70.

Bei Wasserbadtemperatur spaltet Jodwasserstoff den Aether rasch und verwandelt ihn in das bekannte Dibrom-*p*-oxypseudocumyljodid.

Salzsäuregas wirkte im offenen Gefäß nicht auf den Aether ein; als dieser aber mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, 2 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt wurde, trat gleichfalls Spaltung ein und es entstand das bei 110° schmelzende Phenolchlorid des Dibrompseudocumenols.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylmethyläthers,



Darstellung analog wie die des Aethyläthers. Der benutzte Methylalkohol muss möglichst wasserfrei sein. Feine Nadeln aus Eisessig. Schmp. 202–204°. Leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroin.

0.2133 g Sbst.: 0.2418 g AgBr.

0.1805 g Sbst.: 0.2044 g AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}_4$. Ber. Br 48.63. Gef. Br 48.22, 48.17.

Das entsprechende Mesitolderivat krystallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmp. 220–221°. Löslichkeit wie die des Pseudocumenolderivats.

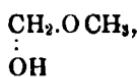
0.1419 g Sbst.: 0.1606 g AgBr.

0.1328 g Sbst.: 0.1510 g AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Br}_4$. Ber. Br 48.63. Gef. Br 48.16, 48.39.

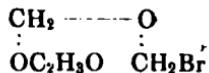
¹⁾ Von Hrn. K. Schumann dargestellt und analysirt.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn der Methyläther des Dibrom-*p*-oxymesitylalkohols,



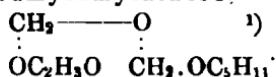
mit äquimolekularen Mengen von Natriummethylat und acetylirtem Dibrom-*p*-oxymesitylbromid einige Minuten gekocht wird.

Bromwasserstoff wandelt den Körper in den oben beschriebenen Aether,



um.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylamyläthers.



Man löst 1 Theil acetylirtes Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid in 5 Theilen Amylalkohol, lässt die äquimolekulare Menge einer 1-proc. Natriumamylatlösung hinzutropfen und erhitzt das Gemisch noch ungefähr eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisiert.

Feine Nadeln vom Schmp. 146—147°. Leicht löslich in Benzol, Xylo, Chloroform, Eisessig und Ligroin, schwer in Alkohol.

0.2148 g Sbst.: 0.2267 g Ag Br.

0.1198 g Sbst.: 0.1258 g Ag Br.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Br}_4$. Ber. Br 44.81. Gef. Br 44.91, 44.68.

Die analoge Mesitolverbindung krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol in kurzen, feinen Nadeln, schmilzt bei 163—164° und besitzt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Pseudocumenolderivat.

0.2114 g Sbst.: 0.3242 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

0.1390 g Sbst.: 0.1474 g Ag Br.

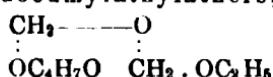
0.1369 g Sbst.: 0.1440 g Ag Br.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Br}_4$. Ber. C 42.02, H 4.20, Br 44.81.

Gef. » 41.38, » 4.57, » 45.12, 44.76.

Durch Bromwasserstoff erleidet der Aether die gleiche Umwandlung wie die entsprechende Methyl- und Aethyl-Verbindung.

Isobutyrylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumyläthyläthers,



Die Isobutyrylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids, (Ann. d. Chem. 301, 280), vom Schmp. 113° wird in möglichst wenig siedendem absolutem Alkohol gelöst und mit einem Äquivalent

¹⁾ Von Hrn. K. Schumann dargestellt und analysirt.

Natriumäthylat in 2-proc. alkoholischer Lösung bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene, schwere, körnige Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert.

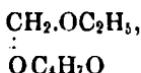
Weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 147—148°. In kaltem Alkohol und Ligroin schwer löslich, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

0.1245 g Sbst.: 0.1344 g AgBr.

0.1540 g Sbst.: 0.1658 g AgBr.

$C_{24}H_{28}O_4Br_4$. Ber. Br 45.71. Gef. Br 45.94, 45.81.

Neben diesem Körper bildeten sich immer durch directen Austausch von Brom gegen Aethoxyl nicht unerhebliche Mengen der Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers,



die aus der Mutterlauge isolirt werden konnten.

Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 74—75°. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln.

0.1320 g Sbst.: 0.1231 g AgBr.

0.1956 g Sbst.: 0.1803 g AgBr.

$C_{15}H_{20}O_4Br_2$. Ber. Br 39.22. Gef. Br 39.68, 39.22.

Das dem zweikernigen Aether entsprechende Mesitolderivat wird in der gleichen Weise dargestellt. Recht rein, aber in weniger guter Ausbeute, bildet sich der Körper auch, wenn man das Isobutyrylderivat des Dibrom-p-oxymesitylbromids mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols und einem Aequivalent Natriumäthylat 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt.

Haarfeine, seidenglänzende Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 182—183°. Leicht löslich in Benzol und heissem Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin.

0.1766 g Sbst.: 0.2647 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

0.0813 g Sbst.: 0.1222 g CO_2 , 0.0278 g H_2O .

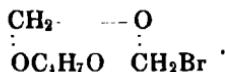
0.1735 g Sbst.: 0.1865 g AgBr.

0.1785 g Sbst.: 0.1916 g AgBr.

$C_{24}H_{28}O_4Br_4$. Ber. C 41.14, H 4.00, Br 45.71.

Gef. » 40.87, 41.00, » 3.94, 3.80, » 45.75, 45.66.

Isobutyrylirter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids,



Der zugehörige Aethyläther vom Schmp. 147—148° wird in Eisessig vertheilt und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit

Bromwasserstoff behandelt. Die dichte krystallinische Ausscheidung wird abfiltrirt und aus Eisessig umkristallisiert.

Feine Nadelchen vom Schmp. 192—193°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in heissem Eisessig.

0.1519 g Sbst.: 0.1977 g CO₂, 0.0429 g H₂O.

0.1342 g Sbst.: 0.1722 g AgBr.

C₂₂H₂₃O₃Br₆. Ber. C 35.91, H 3.13, Br 54.43.

Gef. » 35.50, » 3.14, » 54.61.

Das entsprechende Mesitollderivat konnte nicht von konstanter Zusammensetzung erhalten werden, da je nach der Intensität der Einwirkung von Brom brom-reichere oder -ärmere Produkte entstanden. Der Schmelzpunkt der Präparate, die aus Benzol oder Xylol umkristallisiert wurden, lag bei 221—223°.

0.1416 g Sbst.: 0.1930 g CO₂, 0.0441 g H₂O.

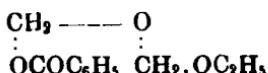
0.1621 g Sbst.: 0.2006 g AgBr.

0.1773 g Sbst.: 0.2293 g AgBr.

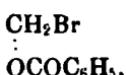
C₂₂H₂₃O₃Br₅. Ber. C 35.91, H 3.13, Br 54.43.

Gef. » 37.18, » 3.48, • 52.65, 55.03.

Benzoylirter Dibrom-p-oxymesitylätther des Dibrom-p-oxymesitylätethyläthers,



Zur Gewinnung dieses Körpers wurde zunächst das Mesitoltribromid durch Digestion mit Benzoylchlorid in die Benzoylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids,



verwandelt.

Glänzende, lange Nadeln aus Eisessig oder Ligroin. Schmp. 160—161°. Leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Eisessig und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol.

0.1503 g Sbst.: 0.1798 g AgBr.

C₁₆H₁₃O₂Br₃. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.93.

Durch Digestion mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat wird die Substanz in den oben genannten zweikernigen Aether übergeführt.

Verfilzte, weisse Nadeln aus Eisessig oder Benzol. Schmp. 222—223°. Schwer löslich in den meisten organischen Mitteln.

0.2272 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

0.1420 g Sbst.: 0.1441 g AgBr.

C₂₇H₂₆O₄Br₄. Ber. C 44.14, H 3.54, Br 43.59.

Gef. » 44.67, » 4.09, • 43.18.

Benzoylirter Dibrom-*p*-oxymesityläther des Dibrom-*p*-oxymesitylbromids.



Diese Verbindung entsteht, wenn man in die siedende essigsäure Lösung der vorigen kurze Zeit Bromwasserstoff einleitet.

Weisse Nadelchen aus Xylol. Schmp. 234—235°. Leicht löslich in heissem Benzol und Xylol, mässig in heissem Eisessig, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

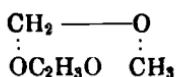
0.1868 g Sbst.: 0.2706 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

0.0971 g Sbst.: 0.1164 g Ag Br.

C₂₅H₂₁O₃Br₅. Ber. C 39.01, H 2.73, Br 52.02.

Gef. • 39.51, » 2.97, » 51.01.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrompseudocumenols.



Suspendirt man den Aether in siedendem Eisessig und fügt Zinkstaub hinzu, so löst er sich in wenigen Secunden auf. Man filtrirt vom überschüssigen Zink ab, lässt erkalten und krystallisiert die ausgeschiedene Masse aus Eisessig um.

Weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 204—205°. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

0.1507 g Sbst.: 0.2090 g CO₂, 0.0408 g H₂O.

0.1843 g Sbst.: 0.2600 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

0.1478 g Sbst.: 0.1784 g Ag Br.

0.1392 g Sbst.: 0.1660 g Ag Br.

C₂₀H₂₀O₃Br₄. Ber. C 38.22, H 3.18, Br 50.94.

Gef. • 37.83, 38.37, » 3.01, 3.79, » 51.36, 50.75.

Durch Digestion mit Natriummethylatlösung wurde der Aether rasch gespalten. Das Reactionsproduct war ein Gemisch alkali-löslicher Substanzen, das zunächst durch fractionirte Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung in einen bei 120—130° und einen bei 65—85° schmelzenden Antheil zerlegt wurde. Der Schmelzpunkt der ersten Fraction stieg beim Umkrystallisiren aus Eisessig auf 145°, und die Substanz erwies sich als Dibrompseudocumenol. Die andere Fraction wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt und als Dibrom-*p*-oxypseudocumylmethyläther, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, erkannt.

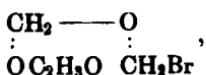
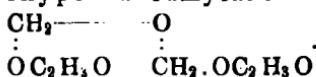
Auch durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine heisse essigsäure Lösung wurde der Aether gespalten. Um die zu erwartenden

Reactionsproducte, das Dibrom- und Tribrom-Derivat des Pseudocumenols von einander zu trennen, verfuhr man folgendermaassen:

Die Reactionsflüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung filtrirt und in der Kälte mit überschüssigem Dimethylauilin versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Coudensationsproduct von Pseudocumenoltribromid und Dimethylanilin, das sich in spießigen Krystallen ausgeschieden hatte, abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Lösung durch Kohlensäure gefällt. Der Niederschlag schmolz nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bei 124° und stellte das bekannte Dibrom-*p*-oxypseudocumylanilin dar.

Das benzolische Filtrat von dem Condensationsproduct wurde eingedunstet und der Rückstand mit Aether verrieben, wobei der Rest des Condensationsproductes ungelöst blieb. Dem ätherischen Filtrat wurde durch verdünnte Natronlauge das Dibrompseudocumenol entzogen, das nach dem Fällen und Umkristallisiren aus Eisessig als solches erkannt wurde.

Acetylirter Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des acetylirten Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,



Diese Verbindung entsteht beim Kochen des Aethers, mit Natriumacetat und Eisessig oder Essigsäureanhydrid.

Weisse Nadeln aus Eisessig, die gleichfalls bei 204—205° schmelzen. Leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

0.2074 g Sbst.: 0.2942 g CO₂. 0.0577 g H₂O.

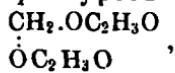
0.1463 g Sbst.: 0.1606 g AgBr.

0.1876 g Sbst.: 0.1496 g AgBr.

C₂₂H₂₂O₅Br₄. Ber. C 38.48, H 3.21, Br 46.65.

Gef. » 38.69, » 3.09, » 46.70, 46.27.

In den Mutterlaugen dieses Körpers liess sich die Diacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,



vom Schmp. 105—106° nachweisen. Glatt entstand diese Substanz, wenn der zweikernige Aether 8 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht wurde.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.