

Metalle zu Lösungen von Weinsäure und Aepfelsäure waren nicht zu beobachten.

F. Bullnheimer und C. Seitz¹⁾ haben aus ausserordentlich concentrirter, stark alkalischer Lösung neuerdings einige Kupferalkalitartrate der Zusammensetzung $R_6CuC_8H_4O_{12}$ erhalten, die unzweifelhaft complex gebundenes Kupfer enthalten, und ebenso wie eine zweite Reihe der Zusammensetzung $R_2CuC_4H_2O_6$, den oben beschriebenen Berylliumsalzen sehr nahe zu stehen scheinen. Optische Untersuchungen mit diesen stark gefärbten, in Wasser zersetzlichen Verbindungen sind naturgemäss nicht möglich.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

Berlin N. 23. November 1899.

507. K. Auwers: Ueber Oxydationsproducte von Phenolen und Phenolbromiden und die Constitution des isomeren Pseudo-cumenolbromids.

(Eingegangen am 28. November.)

An anderer Stelle²⁾ habe ich gemeinsam mit F. Rapp über die alkaliumlöslichen Oxydationsproducte einer Anzahl von Phenolen berichtet. Diese Verbindungen entstehen durch Umwandlung gleichfalls in Alkalien unlöslicher Nitroderivate und unterscheiden sich von den zu Grunde liegenden Phenolen durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom.

Analoge Oxykörper kann man, wie Zincke³⁾ gezeigt hat, aus den von mir entdeckten alkaliumlöslichen Phenolbromiden darstellen, wenn man diese Substanzen mit Salpetersäure erhitzt. Die Isolirung von nitrohaltigen Zwischenproducten scheint in diesem Falle noch nicht gelungen zu sein.

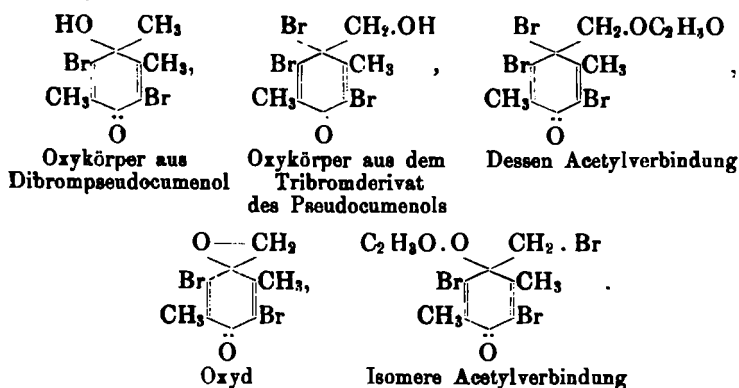
Beide Reihen von Oxydationsproducten lassen sich leicht in Monoacetylverbindungen überführen, weswegen Zincke in ihnen eine Hydroxylgruppe annimmt. Besonders interessant ist das Verhalten der aus Phenolbromiden entstehenden Oxykörper gegen Alkali. Wie Zincke fand, wird ihnen von diesem Reagens ein Molekül Bromwasserstoff entzogen, und es bilden sich Substanzen, die nach Zincke als Derivate des Aethylenoxyds aufzufassen sind. Behandelt man diese Oxyde mit Acetylbromid, so addiren sie ein Molekül davon und liefern Acetate, die isomer mit den durch directe Acetylirung der Oxyverbindungen erhaltenen sind.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2347.

²⁾ Ann. d. Chem. 302, 153.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 164.

Wählt man als Beispiele die Oxydationsproducte des Dibrom- und Tribrom-Derivats des Pseudocumenols, so kommen den erwähnten Verbindungen nach Zincke's ursprünglicher Ansicht folgende Formeln zu:



In Weiterführung meiner früheren Untersuchungen habe ich zunächst einige Phenolbromide in die zugehörigen Oxykörper übergeführt; ausser dem eben erwähnten Tribromid des Pseudocumenols, das Tribromid des Mesitols und das Pentabromid des *as. o*-Xylenols. Die Untersuchung dieser Verbindungen bestätigte im Allgemeinen die Beobachtungen, die Zincke an den analogen Derivaten gewisser Kresole und des *m*-Xylenolpentabromids gemacht hat.

Näher beschäftigt habe ich mich mit den beiden oben genannten Derivaten des Pseudocumenols.

Reduction der Oxykörper und ihrer Acetylverbindungen.

Schon früher (a. a. O.) hatte ich die Leichtigkeit hervorgehoben, mit welcher der Oxykörper aus Dibrompseudocumenol reducirt wird. Das Gleiche gilt für die Oxykörper aus anderen Phenolen und ebenso für die Oxydationsproducte der Phenolbromide. Nicht nur die gewöhnlichen Reductionsmittel, wie z. B. Zinkstaub und Essigsäure, entziehen den Oxykörpern ein Sauerstoffatom, sondern auch Mittel wie Bromwasserstoff wirken in dieser Weise. Die Oxydationsproducte der Phenole werden auch durch Phosphorpentabromid reducirt; ob die gleiche Reaction auch bei den Oxykörpern aus Phenolbromiden stattfindet, ist noch nicht untersucht worden.

Weitere Versuche haben ergeben, dass nicht nur die freien Oxykörper, sondern auch ihre directen Acetylirungsproducte von den genannten Mitteln mit Leichtigkeit reducirt werden; ja, dass die Reduction bei ihnen noch leichter eintritt, als bei den Stammsubstanzen. Beispielsweise wurde der Oxykörper aus Tribrom-*as. m*-xylenol in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur

— bei etwa 60° — von Bromwasserstoffgas nicht verändert und erst bei etwa 100° reducirt, während seine Monoacetylverbindung schon in der Kälte glatt in Tribromxylenol verwandelt wurde.

Salzsäuregas war in allen bisher untersuchten Fällen ohne Wirkung, wenn nicht gleichzeitig Chlorzink zugesetzt wurde. Dieses Gemisch wirkte jedoch nicht reducirend, sondern führte in der Regel die Oxykörper in chlorhaltige Substanzen über.

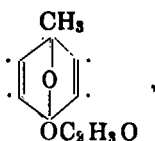
Reducirt man die aus Phenolen entstandenen Oxykörper oder deren Acetylverbindungen, so erhält man ausnahmslos die ursprünglichen Phenole zurück, z. B. aus dem freien oder acetylierten Oxydationsproduct des Dibrompseudocumenols eben dieses Phenol. Dieselben Reactionsproducte entstehen aus den Oxykörpern der Phenolbromide, wenn man Zinkstaub und Säure oder ähnliche Reductionsmittel benutzt, während bei Anwendung von Bromwasserstoff die Phenolbromide regenerirt werden. So liefern beispielsweise der Oxykörper aus dem Pseudocumenoltribromid und seine Monoacetylverbindung bei der Digestion mit Zinkstaub und Eisessig glatt Dibrompseudocumenol, während beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine essigsäure Lösung der Acetylverbindung das genannte Tribromid zurückgebildet wird. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf den freien Oxykörper verläuft anscheinend complicirter und ist noch nicht genügend studirt worden.

Ganz anders verhalten sich die isomeren Acetylverbindungen, die durch Addition von Acetylbromid an die Zincke'schen Oxyde entstehen. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure werden sie nicht reducirt, sondern sie tauschen ein Bromatom gegen den Rest der Essigsäure, $O \cdot C_2H_5O$, aus. Die gleichen Verbindungen erhält man, wenn man jene Acetate mit Eisessig und Natriumacetat kurze Zeit erhitzt, eine Reaction, die an die Umsetzung der Phenolbromide mit Natriumacetat erinnert. Die nähere Untersuchung der so entstehenden Diacetylverbindungen ist noch nicht abgeschlossen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen lassen sich einige Schlüsse hinsichtlich der Constitution der Oxykörper ziehen.

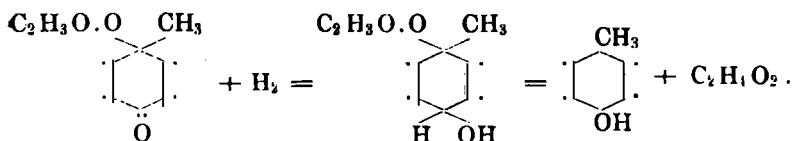
Das gleichartige Verhalten der Oxykörper und ihrer primären Acetylderivate bei der Reduction beweist, dass diese Verbindungen analoge Constitution besitzen, dass also die Oxydationsproducte entsprechend der Zincke'schen Annahme eine Hydroxylgruppe enthalten. Die Acetylirbarkeit an und für sich konnte hierfür nicht als ausreichender Beweis angesehen werden, da sich ja auch die als hydroxylfrei betrachteten Phenolbromide mit Leichtigkeit in Acylverbindungen überführen lassen, deren Constitution jedoch von der der Stammsubstanzen abweicht, wenigstens wenn man diese als Ketone oder Oxyde ansieht.

Fasst man nun jene Oxydationsproducte als Hydroxylverbindungen auf, dann ergibt sich für diejenigen unter ihnen, die durch Oxydation echter Phenole entstanden sind, das Zincke'sche Schema als der zur Zeit den beobachteten Thatsachen am meisten entsprechende Ausdruck. Deun Formeln mit centralem Sauerstoffatom, wie etwa

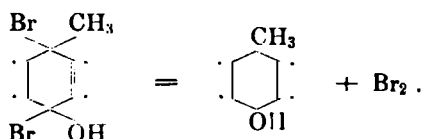


welche dem eigenthümlichen Verhalten der Oxykörper gegen Bromwasserstoff und Phosphorpentabromid vielleicht besser Rechnung tragen würden, lassen sich mit dem Verlauf, den die Reduction bei den Acetylverbindungen nimmt, nicht vereinbaren. Ein Acetat von dem eben angeführten Schema sollte bei vorsichtiger Reduction die Acetylverbindung des zu Grunde liegenden Phenols liefern; es konnte aber niemals, auch wenn bei niedriger Temperatur mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reducirt wurde, das Auftreten von Acetylverbindungen beobachtet werden, sondern es wurden ausschliesslich freie Phenole erhalten.

Unter Zugrundelegung der Zincke'schen Formel hat man sich den Process, der bei Anwendung der gewöhnlichen Reduktionsmittel erfolgt, in der Weise zu denken, dass die Ketongruppe reducirt und dann Wasser oder Essigsäure abgespalten wird, z. B.

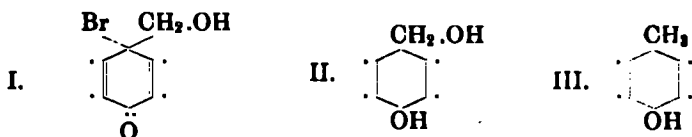


Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff oder Phosphorpentabromid auf die Oxyverbindungen wird vielleicht das Hydroxyl durch Brom ersetzt und an die Ketongruppe Bromwasserstoff angelagert werden, der im ersten Falle im Ueberschuss vorhanden, im zweiten während der Reaction gebildet wird. Zum Schluss würde sich ein Molekül Brom aus dem Zwischenproduct abspalten:



Etwas Gezwungenes haftet dieser Erklärung freilich an, die daher nur mit Vorbehalt gegeben werden kann.

Im Gegensatz zu der Formulierung der eben besprochenen Verbindungen stehen die Formeln, welche Zincke den Oxydationsproducten der Phenolbromide und ihren Derivaten anfänglich gegeben hat, in Widerspruch mit den Thatsachen. Zincke selbst hat hervorgehoben, dass ein Oxykörper von der Formel I bei der Reduction den Alkohol II liefern müsse, nicht aber das Phenol III:

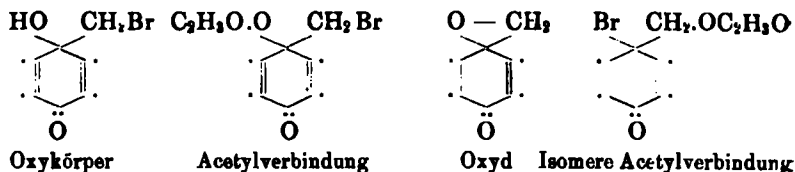


In der That habe ich niemals bei zahlreichen Reductionsversuchen eine directe Reduction der Carbinolgruppe beobachtet.

Auch das Verhalten der beiden Reihen von Acetylverbindungen sollte nach den Zincke'schen Formeln umgekehrt sein, als es in Wirklichkeit ist.

Diese Widersprüche verschwinden, wenn man den Oxykörpern aus Phenolbromiden die neuerdings von Zincke¹⁾ bevorzugte Formel ertheilt, die sich aus seinem neuen Schema für die Constitution der Phenolbromide²⁾ ergibt.

Die Oxykörper und ihre Umwandlungsproducte erhalten dann folgende Formeln:



Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass nach diesen Formeln die Oxykörper und ihre primären Acetylverbindungen als Endproducte der Reduction die zu Grunde liegenden Phenole liefern müssen, während aus den isomeren Acetylverbindungen sauerstoffhaltige Substitutionsproducte entstehen sollen. Dem entsprechen die Thatsachen; auch ist durch diese Formulierung der Analogie Rechnung getragen, die zwischen den Oxydationsproducten der Phenole und der Phenolbromide besteht.

Die ältere Zincke'sche Formulierung dieser Verbindungen kann somit endgültig aufgegeben werden; in Betracht kann nur die neuere kommen, deren Richtigkeit jedoch noch zu prüfen ist.

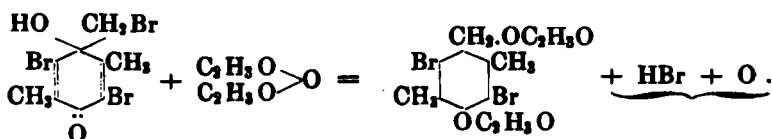
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 242.

²⁾ Diese Berichte 32, 2987 f.

Verhalten der Oxykörper gegen Essigsäureanhydrid.

Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxykörper, die bei den einzelnen Gruppen dieser Verbindungen in verschiedener Weise verläuft.

Kocht man die Oxydationsproducte der Phenolbromide längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so findet Acetylirung unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff und einem Atom Sauerstoff, oder eines Moleküls unterbromiger Säure, statt. Hierbei entstehen die Diacetylverbindungen der bekannten Phenolalkohole, die man durch Einwirkung von Wasser auf die betreffenden Phenolbromide gewinnt. So liefert beispielsweise der Oxykörper aus dem Tribromderivat des Pseudocumenols das bei 105–106° schmelzende Diacetat des Dibrom-*p*-oxympseudocumylalkohols:

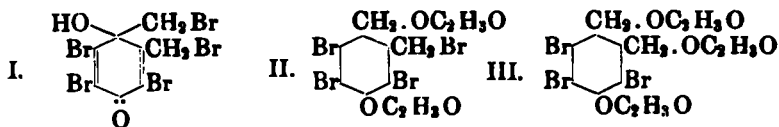


Der Vorgang stellt darnach gleichfalls eine Art von Reducionsprocess dar. Der Verlauf der Reaction ist noch nicht aufgeklärt. Man könnte denken, dass zunächst ein Molekül unterbromige Säure abgespalten wird und sich an das entstandene Methylenchinon,



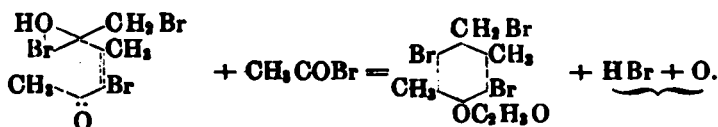
Essigsäureanhydrid anlagert, doch konnte in den Reaktionsgemischen bis jetzt nur Bromwasserstoff nachgewiesen werden.

Zusatz von Natrium- oder Silber-Acetat ändert nichts an dem Verlauf der Reaction, falls dadurch nicht etwa seitenständige Halogenatome in Mitleidenschaft gezogen werden. So entsteht aus dem Oxydationsproducte des *as*-*o*-Xylenolpentabromids (I.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein das Diacetat (II.), während sich bei Zusatz von Natriumacetat die Triacetylverbindung (III.) bildet.



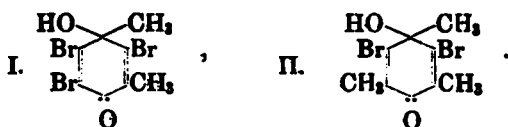
Ob diese Reaction allgemeine Gültigkeit besitzt, lässt sich noch nicht sagen, da bisher nur die beiden genannten Phenolbromide daraufhin untersucht worden sind.

Auch mit Acetylbromid reagieren die Oxyphenolbromide unter Umständen in ähnlicher Weise. Erhitzt man z. B. den Oxykörper aus Pseudocumenoltribromid einige Stunden mit Acetylbromid im Rohr auf 100°, so erhält man das bekannte Dibrom-*p*-oxyseudocumylbromid vom Schmp. 161°:



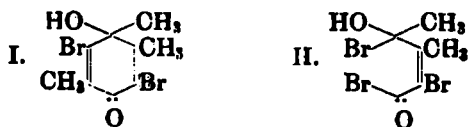
Bei dem analogen Mesitolderivat vollzieht sich die gleiche Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäss.

Anders verhalten sich die Oxydationsproducte der echten Phenole gegen kochendes Essigsäureanhydrid. Bei manchen dieser Verbindungen geht die Reaction nur bis zur Bildung der einfachen Monoacetylderivate. Zu dieser Gruppe gehören die Oxykörper aus dem Tribrom-*as.m*-xylenol (I.) und dem Dibrommesitol (II.)



Unter keinen Bedingungen gelang es bisher, diese Substanzen in Diacetylverbindungen überzuführen, selbst wenn unter Zusatz von Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid im Rohr bis auf 170° erhitzt wurde.

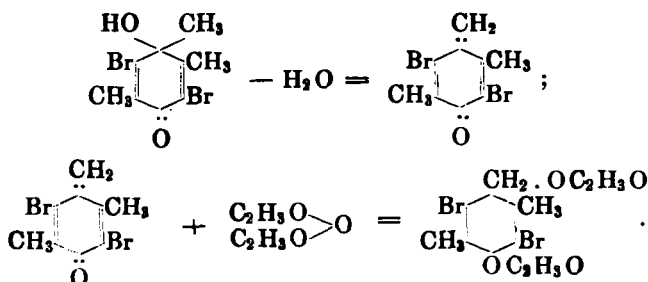
Die andere Gruppe der genannten Oxykörper liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein gleichfalls nur Monoacetylverbindungen, welche directe Substitutionsproducte sind; kocht man aber mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entstehen Diacetate, welche einen ganz anderen chemischen Charakter besitzen. Zu dieser Klasse von Oxykörpern gehören die Oxydationsproducte des Dibrompseudocumenols¹⁾ (I) und des Tribrom-*as.o*-xylenols (II):



Im Hinblick auf das Verhalten der aus Phenolbromiden gewonnenen Oxykörper hätte man erwarten sollen, dass bei dieser Re-

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 302, 159.

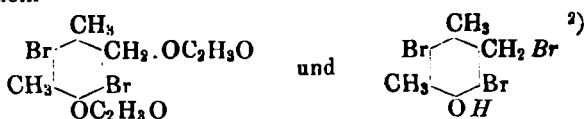
action die Diacetate der gleichen Para-Phenolalkohole gebildet würden, etwa nach dem Schema:



Auffallenderweise sind jedoch, wie bereits kurz mitgeteilt wurde¹⁾, die entstehenden Acetate nicht identisch, sondern isomer mit den bekannten Verbindungen und liefern bei der Behandlung mit Bromwasserstoff eine neue Reihe von Phenolbromiden.

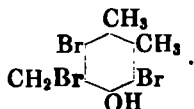
Constitution des isomeren Pseudocumenoltribromids.

Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen, besonders des neuen Pseudocumenoltribromids vom Schmp. 128°, hat mit Sicherheit ergeben, dass diese Substanzen der Meta-Reihe angehören; dem neuen Diacetat und Tribromid des Pseudocumenols kommen somit die Formeln



zu.

Für dieses Tribromid kamen seinerzeit, nachdem durch seine Reduction zu Dibrompseudocumenol und sein sonstiges Verhalten nachgewiesen war, dass es ein Derivat des Pseudocumenols mit einem Bromatom in einer Seitenkette sei, abgesehen von tautomeren Nebenformen, zwei Formeln in Betracht: die oben gegebene und die Formel eines Orthoderivats:



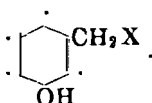
Die geringe Reactionsfähigkeit des dritten Bromatoms gegen Alkohole, Wasser, Natriumacetat u. s. w. sprach für das Vorliegen eines Metaderivates; die ausserordentliche Empfindlichkeit der Verbin-

¹⁾ Diese Berichte 32, 17.

²⁾ Wegen der Bedeutung der in einzelnen Formeln angewandten Cursivschrift und des fetten Druckes vergl. diese Berichte 32, S. 2986.

nung gegen Alkalien, die man damals noch bei keinem Phenol mit einem Halogenatom in einer metaständigen Seitenkette beobachtet hatte, liess jedoch diesen Schluss zweifelhaft erscheinen und eher an eine Orthoverbindung denken.

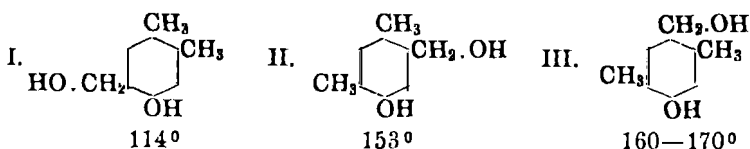
Nachdem inzwischen die Phenole von dem Typus



näher studirt worden sind und festgestellt ist, dass deren Verhalten gegen Alkalien in hohem Maasse von der Natur der übrigen Substituenten abhängig ist, fällt jener Einwand gegen die Meta-Formel weg.

Bewiesen wird diese Formel durch folgende Thatsachen:

1. Durch Austausch des seitenständigen Bromatoms gegen Hydroxyl kann das neue Tribromid, wie bereits kurz berichtet wurde, in einen bei 154—155° schmelzenden Phenolalkohol übergeführt werden, der isomer mit dem bekannten Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohol vom Schmp. 166° ist. Entzieht man dem neuen Alkohol durch energische Reduction seine beiden Bromatome, so erhält man einen Körper, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften ein Oxypseudocumylalkohol ist. Von den drei theoretisch möglichen Phenolalkoholen, die sich vom Pseudocumenol ableiten, sind nun die Ortho- (I) und die Para-Verbindung (III) bereits bekannt: erstere, die früher ¹⁾ noch nicht ganz rein erhalten wurde, schmilzt nach neueren Versuchen in reinem Zustand scharf bei 114°; letztere unter Abspaltung von Wasser, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 160° und 170° ²⁾. Der Schmelzpunkt des durch Reduction erhaltenen neuen Oxyalkohols liegt dagegen bei 153°; die Substanz ist also mit keiner der beiden bekannten isomeren Verbindungen identisch und muss daher der allein noch übrig bleibende *m*-Oxypseudocumylalkohol (II) sein:



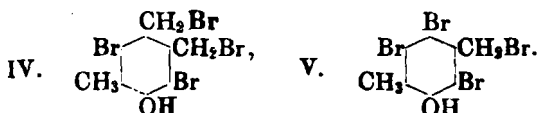
Leider hat sich die Synthese der Meta-Verbindung aus einfacheren Körpern trotz vieler Versuche noch nicht durchführen lassen, doch ist auch ohne diese an der Constitution des neuen Phenolalkohols nicht zu zweifeln.

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 105.

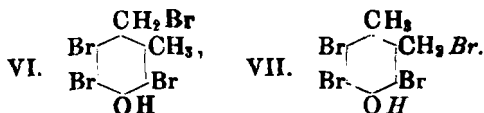
²⁾ Ann. d. Chem. 302, 115.

2. Analoge Versuche wurden mit den entsprechenden Anilido-
verbindungen, $C_6(CH_3)_2H_2(OH)CH_2.NH.C_6H_5$, durchgeführt. Das Ortho-
Derivat schmilzt bei $139-140^\circ$, die Para-Verbindung bei $203-204^\circ$,
die durch Umsetzung des isomeren Tribromids mit Anilin und darauf
folgende Reduction gewonnene isomere Substanz, das Meta-Derivat,
bei $109-110^\circ$.

3. Durch weitere Bromirung lässt sich das neue Pseudocumenol-
tribromid leicht in ein auf anderem Wege (siehe unten) gewonnenes
Tetrabromid vom Schmp. $151-152^\circ$ umwandeln. Die Formel dieser
Verbindung IV, wird durch ihre Eigenschaften und durch ihre Ueber-
führbarkeit in ein vierfach bromirtes *p*-Xylenol von der Formel V
bewiesen. (Näheres darüber wird später mitgetheilt werden.) Auch
aus diesen Beziehungen folgt für das neue Tribromid die oben ge-
gebene Formel.



4. Bestätigt wurden diese Schlüsse durch analoge Versuche in
der Reihe des *as. o*-Xylenols. Aus dem Oxydationsproduct des Tri-
brom-*as. o*-xylenols lässt sich ein Diacetat und aus diesem ein Te-
trabromid gewinnen, das isomer ist mit dem früher ¹⁾ erhaltenen Te-
trabromid vom Schmp. $171-173^\circ$. Da diesem das Schema VI zu-
kommt, so bleibt für die neue Verbindung nur die Meta-Formel VII
übrig, die überdiess durch besondere Versuche gestützt werden konnte.
Näheres hierüber findet sich in der folgenden Arbeit von Hrn.
Broicher und mir.



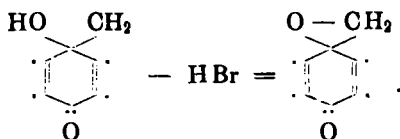
Es steht somit fest, dass die hier behandelten Para-Oxykörper
unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in De-
rivate von Meta-Phenolalkoholen übergeben. Diese Thatsache erklärt
auch das verschiedene Verhalten der einzelnen Oxykörper: nur die
Derivate solcher Phenole, die in Metastellung eine Methylgruppe en-
thalten, können anscheinend die besprochene Umlagerung erleiden,
während bei den anderen die Einwirkung des Essigsäureanhydride
bei der Bildung normaler Monoacetylirungsproducte stehen bleibt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 100.

Verhalten der Oxykörper aus Phenolbromiden gegen alkoholisches Alkali.

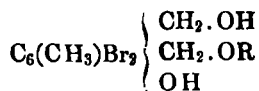
Unter ganz anderen Bedingungen vollzieht sich bei den Oxykörpern aus Phenolbromiden gleichfalls eine sehr merkwürdige Umwandlung von Para-Derivaten in Meta-Verbindungen.

Wie oben erwähnt, fand Zincke, dass jene Oxykörper unter dem Einfluss von Alkalien Bromwasserstoff verlieren und in indifferente oxydartige Verbindungen übergehen:



Die Reaction nimmt jedoch, wenigstens bei den von mir untersuchten Oxykörpern, nur dann diesen Verlauf, wenn man einen Ueberschuss von Alkali vermeidet. Lässt man aber überschüssiges Alkali in verdünnt alkoholischer Lösung auf die Oxyverbindungen einwirken, so geht die Reaction weiter, und man erhält Substanzen von Phenolcharakter. Diese neuen Körper entstehen, wie Versuche mit dem Oxykörper des Pseudocumenoltribromids gezeigt haben, durch Anlagerung von einem Molekül Alkohol an die oxydartigen Zwischenproducte und können auch aus diesen durch Behandlung mit alkoholischen Laugen gewonnen werden.

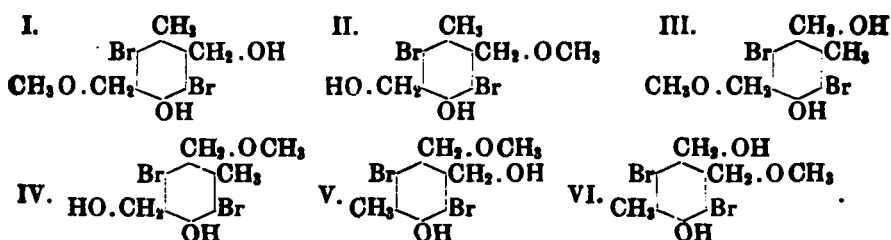
Da diese Verbindungen, mit Essigsäureanhydrid behandelt, Diacetylverbindungen liefern, aus denen durch Verseifung die ursprünglichen Phenole zurückgewonnen werden, so liegen in ihnen Monoalkyläther von Dioxyphenolen vor, welche — bei den Derivaten des Pseudocumenols — dem allgemeinen Schema



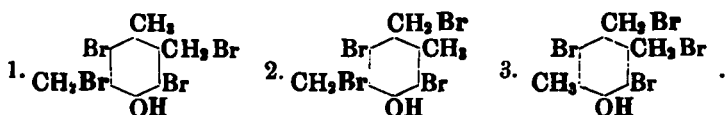
entsprechen.

Zur Ermittlung der Constitution dieser Substanzen wurde der Methyläther vom Schmp. 149°, welcher durch Einwirkung von Methylalkohol und Natron auf den Oxykörper des Pseudocumenoltribromids entsteht, einer näheren Untersuchung unterworfen.

Für diesen Körper kamen auf Grund der bisherigen Feststellungen structurtheoretisch folgende sechs Constitutionsformeln in Frage:



Um unter diesen Formeln eine engere Wahl treffen zu können, wurde die Verbindung in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt. Nach den in einer früheren Abhandlung gegebenen Darlegungen musste bei dieser Reaction ein Tetrabromid entstehen, dem folgende drei Formeln zukommen konnten:

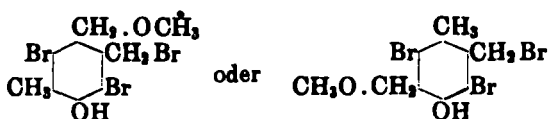


Entsprach das Bromid der Formel 2, so musste es, wie in der Formel angedeutet ist, zwei reactionsfähige Bromatome besitzen, die z. B. bei der Behandlung des Körpers mit Methylalkohol leicht gegen Methoxylgruppen ausgetauscht werden mussten. War dagegen Formel 1 oder 3 zutreffend, so sollte bei der gleichen Reaction nur ein Bromatom herausgenommen werden.

Bei diesen Versuchen entstand aus dem Methyläther in guter Ausbeute ein alkalionlösliches Tetrabromid vom Schmp. 151–152°, und diesem wurde durch Methylalkohol, in der Kälte wie in der Hitze, ein Bromatom entzogen. Formel 2 für das Tetrabromid, und damit Formel III und IV für den Methyläther, sind demnach zu streichen.

Eine Entscheidung zwischen den beiden für das Tetrabromid übrig bleibenden Formeln konnte durch partielle Reduction des Productes, welches aus ihm unter dem Einfluss von Methylalkohol gebildet worden war, herbeigeführt werden.

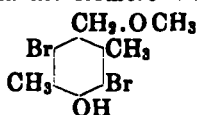
Dieser Körper vom Schmp. 107–108° war als Methyläther eines dreifach bromirten *p*- oder *o*-Oxypseudocumylalkohols von der Formel,



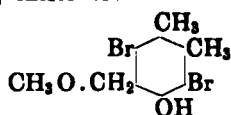
aufzufassen.

Ersetzte man in ihm das in der Seitenkette stehende Bromatom durch Wasserstoff, so musste entweder der bekannte Methyläther vom Schmp. 92° erhalten werden, in den das gewöhnliche Pseudocumenol-

tribromid durch Methylalkohol übergeführt wird¹⁾, oder es musste eine noch unbekannte isomere Verbindung entstehen.



Schmp. 92°.



unbekannt.

Der Versuch entschied in ersterem Sinne, denn als der Körper vom Schmp. 107—108° vorsichtig mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wurde, entstand der bei 92° schmelzende Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols.

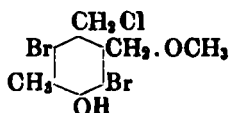
Dem Tetrabromid kommt somit Formel 3 zu; für das Anlagerungsproduct von Methylalkohol an das Oxyd waren demnach nur noch Formel V und VI in Betracht zu ziehen.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten eine sichere Entscheidung zu treffen, wäre schwierig gewesen, wenn nicht Chlorwasserstoff, wie gleichfalls in der oben angeführten Arbeit mitgeteilt worden ist, die Eigenschaft besäße, im Gegensatze zu Brom- und Jodwasserstoff nur freie aromatische Alkohole, nicht aber deren Aether in die entsprechenden Halogenderivate umzuwandeln. Es war daher zu erwarten, dass das Anlagerungsproduct vom Schmp. 149° bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff ein Monochlorderivat, das noch eine Methoxygruppe enthielt, liefern würde, d. h. einen Körper von dem Schema:



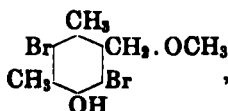
a.

oder



b.

Thatsächlich entstand eine Verbindung von der erwarteten empirischen Zusammensetzung. Dieselbe schmolz bei 93—95.5°, war unlöslich in Alkalien und wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur durch wässriges Aceton in das Ausgangsproduct, den Methyläther vom Schmp. 149°, zurückverwandelt. Schon diese Eigenschaften machten es sehr wahrscheinlich, dass dem Körper die Formel b zukommt. Der sichere Beweis hierfür wurde auch in diesem Fall durch eine partielle Reduction erbracht. Als das Chlorderivat in ätherischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt wurde, entstand aus ihm der bei 106° schmelzende Methyläther des Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



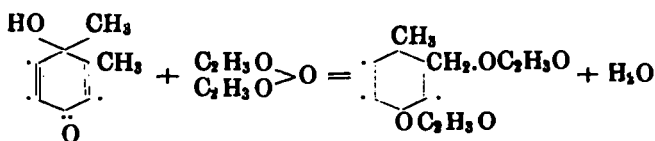
¹⁾ Diese Berichte 28, 2904.

der vor Kurzem von mir¹⁾ durch Kochen des isomeren Pseudocumenoltribromids mit Methylalkohol erhalten worden ist. Ein Chlor-körper von der Formel a hätte dagegen bei der Reduction den oben erwähnten Methyläther vom Schmp. 92° liefern müssen.

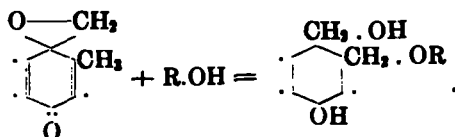
Erwähnt sei noch, dass die Constitution der hier kurz besprochenen Verbindungen durch ergänzende Versuche, Umwandlung in andere Substanzen u. s. w., in jedem Fall sicher festgestellt wurde. Einzelheiten darüber sind in der folgenden Arbeit von Hrn. Ebner und mir angegeben.

Durch diese Versuche ist Formel VI als richtiger Ausdruck für die Constitution des fraglichen Methyläthers in eindeutiger Weise festgestellt worden. Die Addition von Alkoholen an die Zincke'schen Oxyde vollzieht sich also in der Art, dass der alkoholische Rest in die zum Phenolhydroxyl metaständige Seitenkette tritt. In welchem Umfange diese Reaction gültig ist, bleibt noch zu untersuchen.

Versucht man, die besprochenen, beiden, merkwürdigen Bildungen von Meta-Verbindungen mit Hilfe der Zincke'schen Formeln auszudrücken, so erhält man die Gleichungen



und



Zwischenproducte haben sich bis jetzt bei beiden Reactionen nicht fassen lassen. Es sind daher weitere Versuche zur Aufklärung dieser Verhältnisse und zur Prüfung der Zincke'schen Formeln nöthig. Derartige Arbeiten sind nach verschiedenen Richtungen hin in Angriff genommen worden.

Das experimentelle Material, das den vorstehenden Ausführungen zu Grunde liegt, ist in den drei folgenden Mittheilungen zusammengestellt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 32, 23.