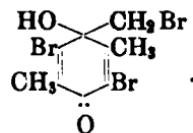


508. K. Auwers und A. Ebner: Ueber das Oxydationsproduct des Pseudocumenoltribromids.

(Eingegangen am 28. November.)

Oxykörper aus Pseudocumenoltribromid,



Zur Darstellung seiner Oxyverbindung wurde das Tribromid vom Schmp. 126° in Portionen von 10 g mit einer Mischung von je 10 ccm concentrirter Salpetersäure und 5 ccm Eisessig 2—3 Minuten gekocht. Nach dieser Zeit hatte die aufangs heftig auftretende Entwicklung von Stickoxyden ihr Ende erreicht. Das Reactionsproduct stellte zuerst ein dunkelroth gefärbtes Oel dar, erstarre aber nach Zusatz von ca. 50 ccm Wasser bald zu einer gelb bis gelbroth gefärbten, krümeligen Masse, welche abgesaugt, gut mit verdünntem Eisessig und Wasser nachgewaschen und scharf getrocknet wurde. Für die Weiterverarbeitung genügte es in den meisten Fällen, dieses Rohproduct einmal in Portionen von 15 g aus 7 ccm reinem Eisessig umzukristallisiren und die erhaltene Krystallmasse mehrere Male mit reinem Eisessig nachzuwaschen. Die Ausbeute betrug dann, die Verarbeitung der Mutterlaugen inbegriffen, im Allgemeinen ca. 40 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials. Für einzelne Versuche jedoch, wie z. B. die Darstellung des unten beschriebenen Methoxyderivats, war es angezeigt, möglichst reinen Oxykörper anzuwenden. Die Substanz wurde dann noch aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, bis sie den constanten Schmp. 158° erreicht hatte.

0.3870 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

0.1758 g Sbst.: 0.2554 g Ag Br.

C₉H₈O₂Br₃. Ber. C 27.76, H 2.31, Br 61.70.

Gef. » 28.14, » 2.53, » 61.81.

Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin scheidet sich die Verbindung in derben Prismen ab, aus Eisessig in feinen glänzenden Blättchen. In den gebräuchlichen organischen Mitteln ist sie leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther.

In wässrigem Alkali ist der Körper, wie das Tribromid, unlöslich; im Gegensatz zu diesem wird er aber von Methylalkohol selbst bei Temperaturen bis zu 170° nicht angegriffen, ebenso wenig, wenn man ihn in benzolischer Lösung mit Anilin auf dem Wasserbade digerirt.

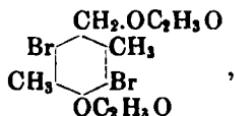
Zur Reduction löste man 0.5 g Oxykörper in 3 ccm heissem Eisessig, gab eine Messerspitze Zinkstaub hinzu und filtrirte nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaction vom ungelösten Zinkstaub ab. Das Filtrat wurde allmählich mit Wasser verdünnt, bis alles

Zinksalz gelöst war, der zurückgebliebene Niederschlag abfiltrirt und gut mit Wasser nachgewaschen. Dieses Reductionsproduct war löslich in Alkali und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 70-proc. Essigsäure constant bei 147—149°. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften erwiesen die Identität dieses Productes mit dem Dibrompseudocumenol.

Bromwasserstoff wirkte in der Kälte auf eine essigsäure Lösung des Oxykörpers nicht ein. Bei 100° oder in der Siedehitze fand eine Reaction statt, deren Product jedoch noch nicht in reinem Zustand erhalten wurde.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Oxykörper.

1 g Oxykörper erhielt man mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 7 Stunden am Steigrohr und goss dann die Lösung in Wasser. Nach einiger Zeit erstarrte das Reactionsproduct zu einer festen Masse, welche abgesaugt und nach dem Trocknen mit wenig Methylalkohol verrieben wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol schmolz das Präparat constant bei 106° und stellte feine, weisse Nadelchen dar. Das gleiche Product wurde erhalten, wenn man bei der Acetylirung 1 g frisch geschmolzenes Natriumacetat hinzufügte. Die Analysen ergaben, dass an Stelle der erwarteten Monacetylverbindung das bekannte Diacetat des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols¹⁾,



entstanden war.

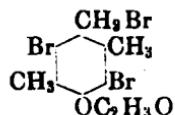
0.3382 g Sbst.: 0.4838 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

0.1786 g Sbst.: 0.1720 g Ag Br.

C₁₃H₁₄O₄Br₂. Ber. C 39.59, H 3.55, Br 40.61.

Gef. » 39.01, » 3.67, » 40.98.

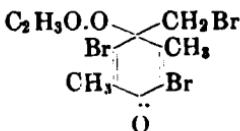
Zur sicheren Identificirung wurde eine Lösung des Diacetats in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff gesättigt. Es schieden sich glänzende Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 160—161° schmolzen und sich als das gleichfalls bekannte (a. a. O.) Acetat des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids,



erwiesen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 274.

Acetylverbindung des Oxykörpers,



3 g Oxykörper wurden fein verrieben und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler bis zur Lösung mit Acetylchlorid versetzt, wozu 20 ccm erforderlich waren. Nach 7-stündigem Digeriren liess man die Lösung freiwillig verdunsten und krystallisierte den Rückstand aus Methylalkohol um.

Das Acetat bildet derbe, weisse Krystalle, die in Eisessig, Benzol, Ligroin und Methylalkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 118—119°.

0.2166 g Sbst.: 0.2832 g Ag Br.

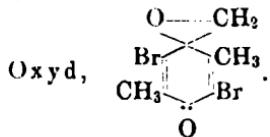
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}_3$. Ber. Br 55.68. Gef. Br 55.63.

Dieses Monoacetat konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls in das erwähnte Diacetat vom Schmp. 106° verwandelt werden. Von wässrigem Alkali wird das Monoacetat in der Kälte nicht angegriffen, ebensowenig von kochendem Methylalkohol.

Als die Verbindung in gleicher Weise wie der Oxykörper mit Zinkstaub in Eisessiglösung behandelt wurde, lieferte sie wie dieser glatt Dibrompseudocumenol.

Dagegen entstand das Pseudocumenoltribromid (Schmp. 126°), als in eine siedende essigsaure Lösung der Acetylverbindung 2 Stunden Bromwasserstoff eingeleitet wurde.

Liess man statt Acetylchlorid Acetylchlorid auf den Oxykörper einwirken, so bildeten sich, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Producte, deren Natur zum Theil noch nicht aufgeklärt ist. Erwähnt sei nur, dass bei 100° das oben erwähnte Acetat des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids (Schmp. 161°) entstand.



Bei der Darstellung dieses Körpers ist hauptsächlich dafür Sorge zu tragen, dass bei gewöhnlicher Temperatur und ohne grossen Ueberschuss von Alkali gearbeitet wird.

Man löst den Oxykörper in Portionen von 5 g in genügend Methylalkohol, verdünnt die Lösung mit Wasser, bis der Körper eben anfängt, sich wieder auszuscheiden und versetzt nun tropfenweise mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Nach Zusatz von mehr Wasser säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt den entstandenen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus mässig verdünnter Essigsäure um.

Der Körper krystallisiert in feinen, langen, weissen Nadeln vom Schmp. 109—110.5°. In Benzol, Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich, weniger leicht in Ligroin.

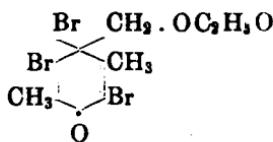
0.2890 g Sbst.: 0.3676 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

0.1670 g Sbst.: 0.2050 g AgBr.

C₉H₈O₂Br₂. Ber. C 35.05, H 2.60, Br 51.94.
Gef. » 34.68, » 2.75, » 52.24.

Dieses Abspaltungsproduct oder Oxyd ist unlöslich in wässrigem Alkali und verhält sich gegen Alkohol und Anilin ähnlich indifferent wie der Oxykörper. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, gab es harzige Substanzen, die nach der Reinigung mit Methylalkohol sehr unscharf zwischen 130° und 170° schmolzen. Die Bildung des Diacetats vom Schmp. 106° konnte nicht beobachtet werden. Das gleiche Oxyd entstand, aber in erheblich schlechterer Ausbeute, als der Oxykörper einige Tage in benzolischer Lösung mit Silberacetat gekocht wurde.

Isomere Acetylverbindung aus dem Oxyd und Acetylchlorid,



Die Anlagerung von Acetylchlorid an das Oxyd vollzieht sich sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch im geschlossenen Rohr bei 100°. Bei der Verwendung von nicht frisch destillirtem Säurechlorid zeigte sich indessen, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction zuweilen nicht vollständig eintrat, während andererseits beim Arbeiten unter Druck mitunter Producte erhalten wurden, deren Wiedergewinnung bei späteren Versuchen nicht gelang.

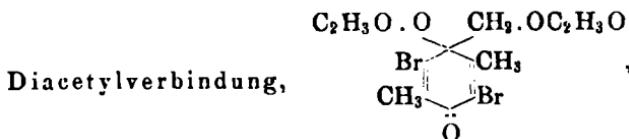
Ohne Schwierigkeit und regelmässig erhält man das gewünschte Additionsproduct, wenn man mit frisch destillirtem Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. 5 g Oxyd werden mit 10 ccm Acetylchlorid übergossen, wobei gewöhnlich unter Erwärmung eine mehr oder weniger heftige Reaction eintritt. Das Ganze wird dann noch einige Zeit stehen gelassen und darauf zur Verdunstung in eine flache Schale gegossen. Den porzellanartigen, gelblich gefärbten Rückstand krystallisiert man aus Methylalkohol oder Ligroin um. Die Verbindung bildet feine, weisse Blättchen, die constant bei 103° schmelzen. In Benzol, Eisessig und Ligroin ist sie leicht löslich, weniger in Methylalkohol und Petroläther.

0.2908 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

0.1848 g Sbst.: 0.2410 g AgBr.

C₁₁H₁₁O₃Br₃. Ber. C 30.63, H 2.55, Br 55.68.
Gef. » 30.67, » 2.56, » 55.49.

Als man versuchte, die Verbindung in gleicher Weise wie den Oxykörper und das isomere Acetat (Schmp. 119°) mit Zinkstaub und Eisessig zu reduciren, schäumte im Gegensatz zu den anderen Versuchen die Flüssigkeit beim Einwerfen des Zinkstaubes nicht auf, und die nähtere Untersuchung des mit Wasser ausgefällten Reactionsproduktes ergab, dass keine Reduction eingetreten war, sondern sich eine



gebildet hatte.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man eine heisse essigsaurer Lösung der bei 103° schmelzenden Acetylverbindung (5 g) mit Natriumacetat (2 g) versetzt und die Mischung etwa 10 Minuten kocht. Man lässt dann erkalten, verdünnt allmählich mit Wasser und krystallisiert den abgesaugten Niederschlag zunächst aus Methylalkohol, dann aus Petroläther um, bis er constant bei 95° schmilzt.

Dieses Diacetat krystallisiert in feinen, weissen Blättchen und ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0.3174 g Sbst.: 0.4848 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

0.2944 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.1066 g H₂O.

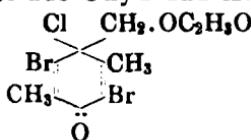
0.2106 g Sbst.: 0.1948 g Ag Br.

C₁₃H₁₄O₂Br₂. Ber. C 38.05, H 3.41, Br 39.02.

Gef. • 37.36, 37.59, » 3.49, 4.02, » 39.37.

Durch alkoholisches Kali wird die Substanz verseift; die Untersuchung des hierbei entstehenden Productes ist noch nicht abgeschlossen.

Additionsproduct aus Oxyd und Acetylchlorid,



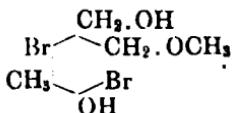
Während die Anlagerung von Acetylchlorid an das Oxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur von Statten geht, verliefen analoge Versuche mit Acetylchlorid, auch wenn die Lösung auf dem Wasserbad digerirt wurde, erfolglos. Umsetzung trat jedoch ein, als man 2 g Oxyd mit 10 ccm Acetylchlorid etwa 5 Stunden im Rohr auf 100° erhielt. Die Flüssigkeit wurde dann eingedunstet und der Rückstand erst aus kaum verdünntem Eisessig, dann aus Petroläther umkrystallisiert. Aus letzterem Mittel schied sich der Körper in feinen, weissen Nadelchen ab, die nur in Petroläther verhältnissmäßig schwer löslich waren und constant bei 96—98° schmolzen.

Wegen der Analogie des Körpers mit der eben beschriebenen Verbindung vom Schmp. 103° begnügte man sich mit einer Bestimmung des Gesamthalogengehaltes.

0.1826 g Sbst : 0.2446 g Halogensilber, statt ber. 0.2454 g.

$C_{11}H_{11}O_3ClBr_2$. Ber. Halogensilber 134.4. Gef. Halogensilber 134.0.

Monomethyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-glykols,



Zur Darstellung dieses Derivates verfährt man am besten folgendermaassen:

Man löst den Oxykörper in Portionen von 5 g in soviel Methylalkohol, dass er bei gewöhnlicher Temperatur darin gelöst bleibt, und fügt langsam eine mässig concentrirte, methylalkoholische Lösung von Aetznatron hinzu. Dabei scheidet sich unter Gelb- bis Braun-Färbung des Gemisches intermediär das oben besprochene, alkali-unlösliche Abspaltungsproduct vom Schmp. 110° aus, das jedoch bei allmählich fortgesetztem Zusatz von alkoholischem Natron unter leichter Selbsterwärmung wieder in Lösung geht. Nun lässt man noch so lange stehen, bis eine entnommene kleine Probe vollständig wasserlöslich geworden ist, verdünnt sodann mit ca. 200 ccm Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Es entsteht hierbei eine fast milchweiss gefärbte Flüssigkeit, aus der sich der Methoxykörper bald als feiner, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Zur Reinigung wird er nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert.

0.2848 g Sbst.: 0.3726 g CO_2 , 0.0984 g H_2O .

0.1742 g Sbst.: 0.1932 g $AgBr$.

$C_{10}H_{12}O_3Br_2$. Ber. C 35.30, H 3.53, Br 47.06.

Gef. » 35.68, » 3.84, » 47.20.

Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in feinen, warzenförmig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 149°, die leicht von Eisessig und Methylalkohol aufgenommen werden, in Benzol und Ligroin dagegen schwer löslich sind. Bei Verwendung reinen Oxykörpers kommt die Ausbeute nahezu der theoretischen gleich, zumal meistens einmaliges Umkristallisieren genügt, um die Substanz auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen.

Der Körper löst sich glatt in Alkalien und wird, wie auch der analoge Aethyläther, von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe aufgenommen, eine Eigenschaft, die Phenolalkohole in der Regel besitzen.

Der analoge

Monoäthyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-glykols

wird aus dem Oxykörper mit äthylalkoholischem Natron in ganz gleicher Weise dargestellt und ist dem Methyläther in jeder Beziehung sehr ähnlich.

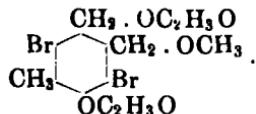
Aus Benzol umkristallisiert, schmilzt der Körper constant bei 113—114°.

0.2160 g Sbst.: 0.2282 g AgBr.

C₁₁H₁₄O₃Br₂. Ber. Br 45.20. Gef. Br 44.94

Man kann die Verbindung auch durch kurzes Kochen des Oxykörpers mit alkoholischem Natron darstellen; ebenso entsteht sie aus dem Oxyd, wenn dieses in der Kälte oder Hitze mit alkoholischem Alkali behandelt wird.

Diacetat des Methyläthers,



1 g Methyläther wurde mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden am Steigrohr erhitzt, die Lösung darauf in Wasser gegossen und die abgeschiedene Acetylverbindung aus Methylalkohol umkristallisiert.

Die Verbindung bildet derbe, schwach gelblich gefärbte Prismen, die constant bei 107—108° schmelzen. In Benzol und Eisessig ist der Körper leicht löslich, schwerer in Methylalkohol und Ligroin.

0.2920 g Sbst.: 0.4226 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

0.1798 g Sbst.: 0.1604 g AgBr.

C₁₄H₁₆O₅Br₂. Ber. C 39.62, H 3.77, Br 37.73.

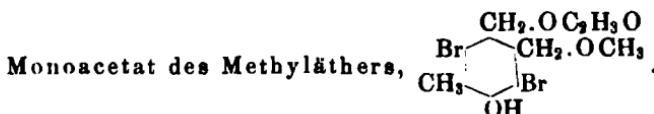
Gef. • 39.48, • 3.90, • 37.95.

Dass diese Diacetylverbindung ein directes Substitutionsprodukt des Methyläthers ist, bewies ihre Verseifung. 1 g Diacetat wurde möglichst fein gepulvert und dann mit verdünntem alkoholischem Natron so lange verrieben, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Von einem kleinen Rest filtrirte man ab, verdünnte das Filtrat mit genügend Wasser und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an. Aus der milchig trüben Flüssigkeit schied sich nach dem Stehen über Nacht eine feste, wenn auch etwas schmierige Masse ab, welche auf Thon und im Vacuum gut getrocknet wurde. Durch wiederholtes Umkristallisiren aus Benzol liess sich dieses Verseifungsprodukt auf den constanten Schmp. 149° bringen und erwies sich auch im Uebrigen als regenerirter Methyläther.

Das in gleicher Weise gewonnene Diacetat des Aethyläthers krystallisiert aus Petroläther in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 84—85°. Von den anderen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln wird es sehr leicht aufgenommen.

0.2180 g Sbst.: 0.1890 g Ag Br.

$C_{15}H_{18}O_5Br_2$. Ber. Br 36.53. Gef. Br 36.89.



Versuche, den Methyläther (Schmp. 149°) durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Behandlung mit Eisessig unter verschiedenen Bedingungen in eine Monoacetylverbindung zu verwandeln, verliefen nicht glatt. Dagegen konnte dieser Körper ohne Schwierigkeit aus dem weiter unten beschriebenen Chlorderivat von der Formel



durch Umsetzung mit Natriumacetat erhalten werden.

5 g Chlorkörper wurden in heissem Eisessig gelöst und mit einer ebenfalls heissen Lösung von 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten und allmählichen Verdünnen mit Wasser schied sich das Acetat in feinen, weissen Blättchen aus, die wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert wurden.

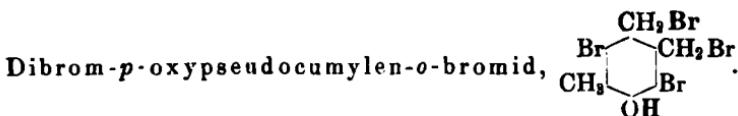
Die Substanz schmilzt bei 110—111° und ist in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, leicht löslich.

0.2104 g Sbst.: 0.2076 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_4Br_2$. Ber. Br 41.88. Gef. Br 42.00.

Durch kochendes Essigsäureanhydrid wird der Körper in die oben erwähnte Diacetylverbindung vom Schmp. 107—108°, durch Bromwasserstoff in das Tetrabromid (Schmp. 151—152°) (s. u.) verwandelt.

Nach ihrem chemischen Verhalten ist die Substanz als echte Acetylverbindung eines Para-Phenolalkohols aufzufassen, denn sie wird von Alkoholen in der Kälte nicht angegriffen, sondern auch nach längerem Stehen aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Auch löst sie sich im Zustand feiner Vertheilung klar in verdünnter Natronlauge auf, wird jedoch in dieser Lösung rasch verändert, denn säuert man nach wenigen Secunden mit verdünnter Essigsäure an, so scheidet sich ein amorpher Niederschlag aus, der in Alkohol, Eisessig und auch Alkalien unlöslich ist und sich ohne scharfen Schmelzpunkt oberhalb 200° verflüssigt.



Leitet man in eine mässig concentrirte Lösung des Methyläthers (Schmp. 149°) in Eisessig bei Wasserbadtemperatur etwa 1/2 Stunde lang Bromwasserstoffgas ein, so scheidet sich beim Erkalten das Tetrabromid von der obigen Formel in Form von derben, kurzen Nadeln ab, die nach dem Umkristallisiren aus Eisessig constant bei 151—152° schmelzen. Benzol löst den Körper leicht, Eisessig mässig, Ligroin und Petroläther schwer. In wässrigem Alkali ist er unlöslich.

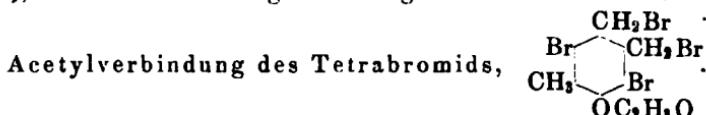
0.3030 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

0.2182 g Sbst.: 0.3626 g Ag Br.

C₉H₈OBr₄. Ber. C 23.90, H 1.77, Br 70.79.
Gef. » 24.58, » 1.94, » 70.69.

Der Versuch, in dem Methyläther (Schmp. 149°) nur die CH₂OH-in die CH₂Br-Gruppe überzuführen und so eine dem später beschriebenen Chlormethoxykörper analoge Bromverbindung zu erhalten, gelang nicht, da schon bei sehr kurzem Einleiten von Bromwasserstoff, sogar unter Kühlung, sofort das Tetrabromid entstand, also auch die Methoxygruppe durch Brom verdrängt wurde.

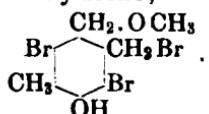
In seinen Eigenschaften ist dieses vierfach gebromte Pseudocumenol ein Analogon des bekannten Pseudocumenoltribromids (Schmp. 126°), wie die Umwandlung in die folgenden Derivate beweist.



Wie das Tribromid wird das gleichfalls alkaliunlösliche Tetrabromid durch etwa zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung verwandelt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich eine schwach gelblich gefärbte feste Masse aus, welche nach dem Absaugen und Trocknen erst aus Eisessig, dann aus Ligroin umkristallisiert wurde. Aus Ligroin krystallisiert der Körper in glänzenden, ziemlich feinen Nadeln, die constant bei 132—133° schmelzen.

0.1220 g Sbst.: 0.1868 g Ag Br.
C₁₁H₁₀O₂Br₄. Ber. Br 64.77. Gef. Br 65.15.

Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-bromhydrins,



Diese Verbindung entsteht, wenn man das Tetrabromid in nicht zu concentrirter methylalkoholischer Lösung einige Zeit bei gewöhn-

licher Temperatur stehen lässt oder kurz mit Methylalkohol kocht, bis eine mit Wasser gefällte Probe in Alkali löslich ist. Man fügt darauf zur Lösung Wasser, lässt erkalten und krystallisiert das ausgeschiedene Reactionsproduct aus Methylalkohol um.

Der Körper bildet kurze Nadeln vom Schmp. 107—108° und ist in Eisessig, Benzol und Ligroin leicht, in Methylalkohol etwas schwerer löslich.

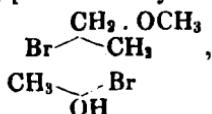
0.1358 g Sbst.: 0.1912 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2Br_2$. Ber. Br 59.55. Gef. Br 59.89.

Zur Feststellung der Constitution dieser Verbindung diente folgender Reductionsversuch:

Die Substanz wurde in Portionen von 1 g in reichlich Eisessig gelöst und in die lauwarme Flüssigkeit eine Messerspitze Zinkstaub eingetragen. Dabei trat eine fühlbare Erhöhung der Temperatur, jedoch keine sichtbare Reaction ein. Man liess nun noch einige Minuten stehen, filtrirte vom Zink ab und fällte das Filtrat allmählich mit Wasser aus. Der Niederschlag wurde erst aus Methylalkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert und schmolz darauf constant bei 92°. Dies ist der Schmelzpunkt des

Dibrom-*p*-oxypseudocumylmethylethers,

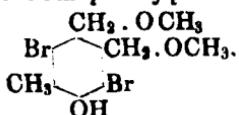


der aus Pseudocumenoltribromid (Schmp. 126°) und Methylalkohol entsteht. Auch Gemische beider Präparate zeigen den gleichen Schmelzpunkt.

Ein Unterschied zwischen den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparaten bestand nur in der Ausbildung der Krystalle. Während nämlich das aus dem Tribromid dargestellte Präparat aus Ligroin in haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert, schied sich das Reductionsproduct aus dem gleichen Lösungsmittel und unter gleichen Bedingungen in mehr flachen, etwas derben, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen ab.

Um jeden Zweifel an der Identität beider Verbindungen auszuschliessen, wurde daher das Reductionsproduct in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt. Wie erwartet, entstand hierbei glatt das bekannte Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 126°.

Dimethyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylen-*o*-glykols,



Durch energischere Einwirkung von Methylalkohol lässt sich ein weiteres Bromatom des Tetrabromids durch Methoxyl ersetzen. Diesen

Dimethyläther erhielt man, indem man entweder 1 g des methylirten Bromhydrins (Schmp. 107—108°) mit 5 ccm Methylalkohol etwa 5 Stunden lang im Rohr auf 100°, oder 1 g Tetrabromid mit 15 ccm Methylalkohol ebenso lange im Rohr auf 130—140° erhitzte.

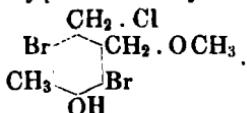
Beide Reactionsprodukte stellten nach freiwilliger Verdunstung des Alkohols warzenförmige Krystallaggregate dar und wurden mit Petroläther oder verdünntem Methylalkohol gereinigt.

Aus letzterem Mittel krystallisiert die Verbindung in derben Prismen, die in den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich sind und constant bei 79—80° schmelzen.

0.2178 g Sbst.: 0.2300 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 45.20. Gef. Br 44.92.

**Methyläther
des Dibrom-m-oxypseudocumylen-o-chlorhydrins,**



5 g Methyläther vom Schmp. 149° wurden in siedendem Eisessig gelöst, und in diese Lösung etwa eine halbe Stunde lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das Chlor-derivat ab, das aus Ligroin oder Eisessig umkrystallisiert wurde.

Die Verbindung schmolz constant, aber nicht ganz scharf bei 93—95.5° zu einer röthlichen Flüssigkeit zusammen und bildete feine, weisse, glänzende Nadeln, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren.

0.3132 g Sbst.: 0.3876 g CO₂, 0.0886 g H₂O.

0.5176 g Sbst.: 0.2040 g AgCl¹⁾.

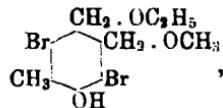
0.2018 g Sbst.: 0.2934 g Halogensilber.

$C_{13}H_{11}O_2ClBr$. Ber. C 33.47, H 3.07, Cl 9.90, Halogensilber 144.90.

Gef. » 33.75, » 3.14, » 9.75, » 145.40.

Um aus diesem Chlorderivat den bei 149° schmelzenden Methyläther zu regenerieren, wurde eine kleine Probe in Aceton gelöst,

¹⁾ Bei dieser Bestimmung wurde das Chlor durch Digestion mit halogenfreier alkoholischer Natronlauge herausgenommen. Der bei dieser Gelegenheit gewonnene Methyläthyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-glykols,



schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 80° und bildete derbe Prismen.

0.2320 g Sbst.: 0.2380 g AgBr.

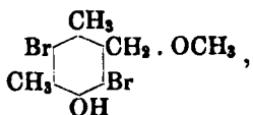
$C_{17}H_{16}O_3Br_2$. Ber. Br 43.48. Gef. Br 43.65.

etwas Wasser zugegeben und sehr gelinde erwärmt. Dann liess man noch einige Zeit stehen und darauf verdunsten. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Das so erhaltene Product stimmte in allen Eigenschaften mit dem Methyläther überein.

Auch die Constitution dieser Chlorverbindung konnte durch partielle Reduction festgestellt werden.

Zu diesem Zwecke wurde der Körper in Portionen von 1 g in etwa 10 ccm Aether gelöst, 1—2 ccm concentrirte Salzsäure zugegeben und die Mischung durchgeschüttelt. Durch Zugabe von Zinkstückchen, welche von Zeit zu Zeit erneuert wurden, unterhielt man in der Flüssigkeit eine lebhafte Wasserstoffentwickelung und vermehrte allmählich die Menge der Salzsäure, bis schliesslich soviel zugegeben war, dass eine homogene Flüssigkeit entstand. Nun liess man so lange stehen, bis der ätherische Auszug einer kleinen Probe nach dem Verdunsten einen alkalilöslichen Rückstand hinterliess, was nach etwa 5 Stunden der Fall war. Darauf wurde das Ganze zwei- bis drei-mal mit Aether extrahirt, der Auszug über entwässerter Glaubersalz getrocknet und verdunsten gelassen. Der Rückstand schmolz nach dem Umkristallisiren aus verdünntem Methylalkohol constant bei 106°.

Dieser Schmelzpunkt zeigte an, dass der Methyläther des Di-brom-m-oxypseudocumylalkohols,



entstanden war, mit dem das Reductionsproduct auch durch Zusammenschmelzen identifiziert wurde. Da auch in diesem Falle die beiden Präparate ähnliche Verschiedenheiten in der Ausbildung der Krystalle zeigten, wie sie bei der isomeren Verbindung auftraten, so wurde auch dieses Reductionsproduct durch Bromwasserstoff in das zugehörige Bromid verwandelt. Die erhaltene Verbindung schmolz bei 128° und erwies sich als das neue Pseudocumenoltribromid. (Vgl. die folgende Mittheilung.)

Heidelberg, Universitätslaboratorium.