

509. K. Auwers und Th. Maas: Ueber das Dibrom-*m*-oxy-pseudocumylbromid.

(Eingegangen am 28. November.)

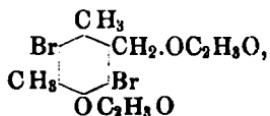
Ueber das isomere Pseudocumoltribromid vom Schmp. 128° und einige seiner Umwandlungsproducte ist bereits kurz berichtet worden¹⁾. Die damaligen Angaben werden durch die nachstehende Mittheilung ergänzt; außerdem werden in ihr eine Anzahl weiterer Versuche beschrieben, die zur Ermittelung der Constitution des neuen Tribromids angestellt wurden. Wie bereits in der vorausgehenden theoretischen Abhandlung auseinandergesetzt worden ist, geht aus ihnen mit Sicherheit hervor, dass dem isomeren Tribromid die Formel



zukommt, in ihm also das Dibrom-*m*-oxy-pseudocumylbromid vorliegt.

Der Mittheilung der betreffenden Experimente seien noch ein paar Worte über das Ergebniss einiger Reductionsversuche vorausgeschickt, das von allgemeinerem Interesse ist.

Es wurde beabsichtigt, verschiedene Umwandlungsproducte des Tribromids durch energische Reduction in bromfreie Verbindungen überzuführen, da deren Constitution voraussichtlich leichter festzustellen war, als die der bromhaltigen Producte. In erster Linie stellte man derartige Versuche mit der bei 103—104° schmelzenden Diacetylverbindung,



an, die das Ausgangsmaterial für das Tribromid und alle weiteren Derivate bildete. Als Reductionsmittel wurde erst Natriumamalgam, später Zinkstaub benutzt; als Lösungsmittel 75-prozentige Essigsäure. Im ersten Falle wurde in der Kälte, im zweiten in der Siedehitze gearbeitet.

Es stellte sich nun heraus, dass unter diesen verschiedenen Bedingungen regelmässig nur das eine der beiden Bromatome herausgenommen wurde, obwohl die Versuche mehrfach wiederholt und verschieden lange im Gang erhalten wurden. Der einzige Unterschied bestand darin, dass bei den Reductionsversuchen in der Kälte eine einfache bromirte Diacetylverbindung erhalten wurde, während bei

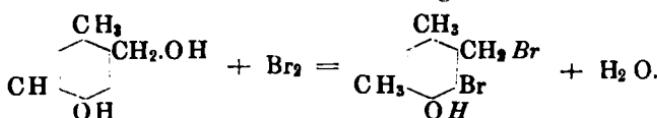
¹⁾ Diese Berichte 32, 17.

den Versuchen in der Hitze ein einfach gebromtes, alkalilösliches Monoacetat entstand, die am Phenolsauerstoff haftende Acetylgruppe also durch die kochende wasserhaltige Essigsäure abgespalten worden war. Beide Substanzen liessen sich durch Verseifung in denselben Monobromphenolalkohol überführen; auch konnte das Monoacetat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetat umgewandelt werden.

Die beiden Bromatome der ursprünglichen Diacetylverbindung haften also ungleich fest am Benzolkern. Bekanntlich werden Phenole sehr leicht in *o*- und *p*-Bromderivate übergeführt, während sich ihre *m*-Bromsubstitutionsprodukte schwieriger bilden. Weiter ist aber beobachtet worden, dass vielfach leichte Bildung gewisser Substanzen mit leichter Rückbildung und entsprechend schwierige Bildung mit schwieriger Zersetzung verbunden sind. Ein besonders eingehend untersuchtes Beispiel hierfür bietet, wie bekannt, die Bildung und Verseifung von Säureestern.

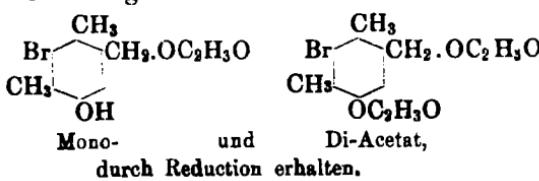
Es war demnach nach Analogien zu erwarten, dass im vorliegenden Fall das leicht eingetretene, orthoständige Bromatom auch leichter entfernt worden sei, dass also die erhaltenen Reductionsproducte Meta-Bromderivate seien.

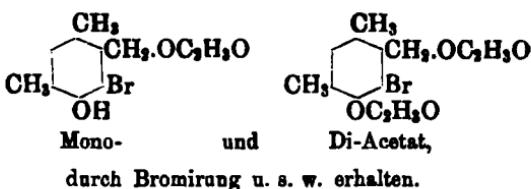
War dies richtig, so mussten durch vorsichtige Bromirung der bromfreien Stammsubstanzen isomere Orthoderivate entstehen. Die Darstellung einer bromfreien Verbindung gelang durch andauernde Behandlung des Dibrom-*m*-oxypseudocumylalkohols mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Liess man auf diesen Phenolalkohol die äquimolekulare Menge Brom in essigsaurer Lösung einwirken, so entstand ein Dibromderivat nach der Gleichung



Dieses *o*-Brom-*m*-oxypseudocumylbromid verhielt sich in jeder Beziehung analog dem neuen Pseudocumenoltribromid und konnte durch Einwirkung von Natriumacetat und weiter von Essigsäureanhydrid in ein Mono- und ein Diacetat übergeführt werden.

Die so erhaltenen Verbindungen waren, wie erwartet, nicht identisch, sondern isomer mit den oben besprochenen Substanzen, und zwar im Sinne folgender Formeln:





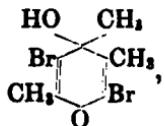
Durch diese Versuche ist bewiesen, dass in diesem besonderen Fall das zum Hydroxyl metaständige Bromatom fester haftet, als das orthoständige. Ob dies allgemein zutrifft, müssen weitere Versuche lehren. Sollte dies der Fall sein, so würde diese Erscheinung nicht nur von theoretischem Interesse sein, sondern auch praktisch für die Darstellung mancher, sonst unzugänglicher Substanzen verwertet werden können.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des neuen Pseudocumenoltribromids ist die

Diacetylverbindung des Dibrom-*m*-oxypseudocumyl-

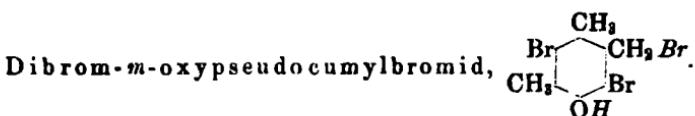


welche entsteht, wenn man das Oxydationsproduct des Dibrompseudocumenols,



mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrids und dem halben Gewicht frisch geschmolzenen Natriumacetats 7 — 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Man giesst die Reactionsflüssigkeit in Wasser, worin sie über Nacht zu einer braunen, etwas harzigen Masse erstarrt. Dieses Product wird zunächst mit kleinen Mengen von Alkohol so lange verrieben, bis es ein hartes Pulver geworden ist, das man auf Thon gut trocknet. Zum Schluss nimmt man den Körper in siedendem Ligroin auf, kocht eine Stunde mit Thierkohle und lässt dann kristallisiren. Man erhält durchschnittlich aus 1 Theil Oxykörper $\frac{1}{2}$ Theil reines Diacetat.

Eigenschaften und Analysen des Körpers sind, wie bei verschiedenen der folgenden Substanzen, schon früher mitgetheilt worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 103 — 104°.



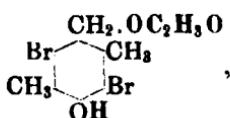
Das eben erwähnte Diacetat löst man in der vierfachen Menge heissen Eisessigs und leitet bei Wasserbadtemperatur längere Zeit Bromwasserstoff ein, bei Verarbeitung von 10 g Diacetat etwa 4 Stunden. Schon in der Wärme beginnt die Abscheidung feiner Nadelchen, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei. Die Verbindung wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 8—8.5 g aus 10 g Diacetat.

Der Körper bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 128°. In Eisessig, Ligroin und Petroläther ist er in der Kälte schwer löslich, mässig in kaltem Alkohol; in der Hitze wird er von allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht aufgenommen, von Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton schon in der Kälte.

Wie bereits erwähnt, kann die Substanz im Gegensatz zu dem isomeren Tribromid aus siedendem Alkohol umkristallisiert werden. Kleine Mengen lassen sich mit sehr verdünntem wässrig-alkoholischem Alkali in Lösung bringen, doch nur für einen Augenblick; dann scheidet sich ein amorphes Zersetzungsp product aus. Gewöhnliche verdünnte Laugen nehmen das Bromid nicht auf, sondern zersetzen es unter sofort eintretender Braunfärbung.

Wie das bekannte Tribromid vom Schmp. 126° lässt sich auch das neue Isomere durch Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung zu Dibrompseudocumenol reduciren. Man löst das Bromid in Äther, fügt etwas starke Salzsäure und ein paar Stückchen Zink hinzu und lässt das Gemisch über Nacht stehen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben weisse Nadeln, die sich obne Färbung klar in Alkali lösen und nach dem Umkristallisiren aus Essigsäure den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Dibrompseudocumenols zeigen.

Auch durch kurze Einwirkung von Zinkstaub auf eine essigsaure Lösung des Tribromids wird dieses in gleicher Weise reducirt, während das alte Isomere unter den gleichen Bedingungen nicht reducirt, sondern in das entsprechende alkaliunlösliche Acetat,



vom Schmp. 114° umgewandelt wird.

Kocht man das Tribromid etwa eine Stunde mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, so wird es in seine Acetylverbindung verwandelt. Vortheilhafter stellt man diese Substanz aus dem

Diacetat (Schmp. 103—104°) dar, indem man in eine concentrirte, kalte, essigsaure Lösung dieses Körpers Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet. Es scheidet sich ein dichter Brei von Krystallen aus, die aus Eisesig umkristallisiert werden.

Dieses Acetat bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 105—106°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

Behandelt man die Verbindung in heißer essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff, so wird sie natürlich in das Tribromid (Schmp. 128°) verwandelt.



Diese Verbindung kann, wie bereits früher erwähnt, entweder durch Kochen des Tribromids mit wässrigem Aceton, oder durch Verseifung des Diacetats vom Schmp. 103—104° erhalten werden. Die erste Methode liefert schlechte, die zweite, bei vorsichtigem Arbeiten, befriedigende Ausbeuten.

Man löst das Diacetat in heißem Alkohol und fügt tropfenweise verdünnte Natronlauge hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Hat man ganz reines Diacetat angewendet, so ist die Flüssigkeit nach beendeter Verseifung nur hell-orange gefärbt; verwendet man aber ein unreines Präparat oder setzt zu viel Alkali hinzu, so tritt eine tiefdunkelrote Färbung ein, und man kann nur mit grossen Verlusten das reine Verseifungsproduct gewinnen. Die schwach alkalische Flüssigkeit wird vorsichtig mit verdünnter Essigsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus Benzol oder Chloroform, wenn nötig unter Zusatz von Thierkohle, mehrfach umkristallisiert.

In völlig reinem Zustand schmilzt der Phenolalkohol scharf bei 154° und stellt glänzende, weisse Nadeln dar. In Aether, Alkohol, Aceton und Essigester ist er leicht löslich; in Eisessig mässig, in Benzol, Chloroform und Ligroin schwer. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos auf.

0.1017 g Sbst.: 0.2139 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

C₉H₁₀O₂Br₂. Ber. C 34.84, H 3.23, Br 51.61.

Gef. » 35.13, » 3.44, » 51.14.

Kochendes Essigsäureanhydrid verwandelt den Alkohol in die Diacetylverbindung vom Schmp. 103—104° zurück. Bromwasserstoff, in seine warme essigsaure Lösung eingeleitet, regeneriert das Tribromid (Schmp. 128°).

Die Aether dieses Alkohols entstehen durch Umsetzung des Tribromids mit den betreffenden Alkoholen. Man kocht zu diesem

Zweck das Bromid mit den Alkoholen, bis eine ausgefällte Probe des Reactionsproductes sich ohne Bräunung in verdünntem Alkali löst, was bei Verarbeitung von 5 g Bromid nach etwa 2 Stunden der Fall zu sein pflegt. Man fällt dann die Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag um.

Der Dibrom-*m*-oxy pseudocumylmethyläther, $C_6(CH_3)_2Br_2 \cdot (OH) \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, vom Schmp. 106° ist schon beschrieben worden. Seine Acetylverbindung, die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid leicht erhalten wird, krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadelchen, die bei 80—81° schmelzen und in allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich sind.

0.1292 g Sbst.: 0.1270 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 48.71. Gef. Br 48.86.

Der entsprechende Aethyläther, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, schmilzt bei 63—64°. Glasglänzende Prismen aus Petroläther. Leicht löslich.

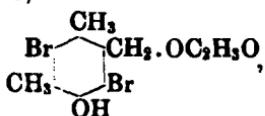
0.1607 g Sbst.: 0.2298 g CO_2 , 0.0639 g H_2O .

0.1665 g Sbst.: 0.1851 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$. Ber. C 39.05, H 4.14, Br 47.83.

Gef. * 38.95, * 4.42, * 47.31.

Ueber die Darstellung, Eigenschaften und Umwandlungen der bei 106° schmelzenden Monoacetylverbindung des Dibrom-*m*-oxy-pseudocumylalkohols,



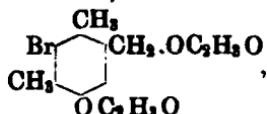
ist bereits kurz berichtet worden. Nachzutragen ist, dass die Ueberführung des Tribromids in diese Verbindung durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig bei Verarbeitung von 5 g 2—3 Stunden in Anspruch nimmt, und dass das Acetat in organischen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, leicht löslich ist.

Reductionsversuche.

Um zu der bromfreien Stammsubstanz der beschriebenen Verbindungen zu gelangen, wurde in erster Linie die am leichtesten zugängliche Diacetylverbindung vom Schmp. 103—104° der Reduction unterworfen.

a) Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung. 5 g reines Diacetat wurden in kalter 75-prozentiger Essigsäure gelöst und im Laufe von 2 Tagen mit etwa 500 g 2-prozentigem Natriumamalgam versetzt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Öl aus, das rasch erstarrte. Nach dem Trocknen auf Thon wurde die Substanz mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 65° constant geworden war.

Die Substanz bildet schöne, farblose Prismen und ist im Allgemeinen sehr leicht löslich. Eine Brombestimmung ergab, dass der Körper noch ein Bromatom enthält; er ist daher, wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, als Diacetylverbindung des *m*-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



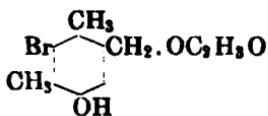
aufzufassen.

0.1384 g Sbst.: 0.0807 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$. Ber. Br 25.40. Gef. Br 25.74.

b) Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung. 5 g Diacetat wurden in 75-prozentiger Essigsäure gelöst und einen Tag lang mit Zinkstaub gekocht. Aus der vom Zink abgegossenen Flüssigkeit füllte Wasser ein röthliches Oel, das mit Aether aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, dann der Aether abdestillirt und der Rückstand nochmals 2 Stunden mit Essigsäure und Zinkstaub erhitzt. Das nunmehr erhaltene Reductionsproduct erstarrte nach gleicher Behandlung und wurde mehrfach aus Ligroin umkristallisiert.

Diese Monoacetylverbindung des *m*-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohols von der Formel



krystallisiert in feinen Nadelchen, schmilzt bei 104° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich; nur von Ligroin und Petroläther wird sie etwas schwerer aufgenommen. Als Phenol löst sie sich in wässrigen Alkalien.

0.1838 g Sbst.: 0.1275 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.51.

Beide Acetylverbindungen wurden durch gelinde Digestion mit alkoholischem Natron zum



verseift.

Dieser Körper, der durch Umkristallisiren aus Benzol oder verdünntem Methylalkohol leicht gereinigt werden kann, bildet glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 164° . Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Essigester; schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin und Petroläther.

0.1434 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0658 g H₂O.
0.1681 g Sbst.: 0.1360 g AgBr.

C₉H₁₁O₂Br. Ber. C 46.75, H 4.76, Br 34.63.
Gef. » 46.71, » 5.10, » 34.42.

Der Alkohol kann in die beiden zuvor beschriebenen Acetylverbindungen zurückverwandelt werden.

Um das Monoacetat zu erhalten, löst man den Alkohol in wenig Eisessig, leitet kurze Zeit Salzsäuregas ein, concentrirt die Lösung etwas und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther constant bei 104°.

Das Diacetat vom Schmp. 65° wird in der gewöhnlichen Weise durch längeres Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid gewonnen.

Die bromfreie Stammsubstanz der eben beschriebenen Verbindungen, der



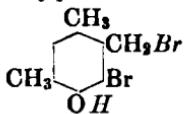
entsteht, wenn der zweifach gebromte Phenolalkohol (Schmp. 154—155°) längere Zeit in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird.

10 g Dibromphenolalkohol wurden in verdünnter kalter Natronlauge gelöst und im Laufe von 10 Tagen allmählich mit etwa 5 kg 2-prozentigem Natriumamalgam versetzt. Die Lösung wurde darauf mit Essigsäure angesäuert und mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Verdunsten eine weisse Masse, die aus Benzol oder heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 4.5 g, d. h. etwa 90 pCt. der Theorie.

Der Körper krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen, die scharf bei 153° schmelzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz, ebenso wie ihr zuvor beschriebenes Monobromderivat, dunkelbraun gefärbt und beim Erwärmen mit gleicher Farbe gelöst. In kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Petroläther ist der Alkohol schwer löslich, leicht oder ziemlich leicht in den übrigen organischen Mitteln.

0.1466 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.1068 g H₂O.
C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.06, H 7.90.
Gef. » 71.12, » 8.10.

Lässt man auf die fein gepulverte Substanz direct Brom tropfen, so tritt eine heftige Reaction ein, deren Product das Pseudocumol-tribromid vom Schmp. 128° ist. Behandelt man aber den Alkohol in essigsaurer Lösung vorsichtig mit Brom, so entsteht das um ein Bromatom ärmere

o-Brom-*m*-oxypseudocumylbromid,

5 g *m*-Oxypseudocumylalkohol werden in kaltem Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Mischung von 1 Vol. Brom und 9 Vol. Eisessig versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Man dunstet die Lösung alsdann etwas ein, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus Ligroin um.

Die Substanz bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 116°, die sich mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht lösen. Wie das Tribromid, wird der Körper von verdünntem Alkali augenblicklich unter Braunfärbung zersetzt. Das Bromatom der Seitenkette wird von Alkoholen, wässrigem Aceton, Natriumacetat u. s. w. nicht sofort, sondern erst nach längerem Kochen herausgenommen, wobei alkalilösliche Verbindungen entstehen.

0.1385 g Sbst.: 0.1834 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

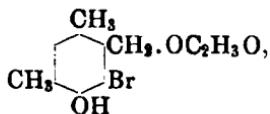
0.1924 g Sbst.: 0.2472 g AgBr.

C₉H₁₀OBr₂. Ber. C 36.74, H 3.40, Br 54.42.

Gef. » 36.12, » 3.56, » 54.68.

Aus 10 g Phenolalkohol wurden durchschnittlich nur 8 g reines Dibromid oder etwa 42 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Zur Umwandlung in die Monoacetylverbindung des *o*-Brom-*m*-oxypseudocumylalkohols,



kocht man äquimolekulare Mengen des Bromids und Natriumacetats etwa 2 Stunden in essigsaurer Lösung, bis eine Probe des Reactionsproductes von Alkalien nicht mehr braun gefärbt wird. Man fällt dann die Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn nach dem Trocknen aus Ligroin um.

Weisse Prismen vom Schmp. 103°. Nur in Ligroin und Petroläther schwer, sonst leicht löslich.

0.1792 g Sbst.: 0.1232 g AgBr.

C₁₁H₁₅O₃Br. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.25.

Der Körper hat fast den gleichen Schmelzpunkt wie die isomere Verbindung mit metaständigem Bromatom; das Gemisch beider schmilzt jedoch schon bei 75°, woraus die Verschiedenheit der Substanzen folgt.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper in die entsprechende Diacetylverbindung verwandelt, die man gleichfalls

durch Umkristallisiren aus Ligroin reinigt. Sie schmilzt bei 57° ; das Gemisch mit dem isomeren Diacetat vom Schmp. 65° bei 48° . Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Monoacetylverbindung.

0.1027 g Sbst.: 0.0624 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_4Br$. Ber. Br 25.40. Gef. Br 25.86.

Durch Verseifung wird die Verbindung in den zugehörigen *o*-Brom-*m*-oxy

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

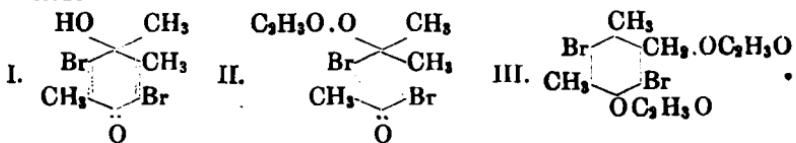
510. K. Auwers und J. Broicher: Zur Kenntniss der Oxydationsprodukte von Phenolen und Phenolbromiden.

(Eingegangen am 28. November.)

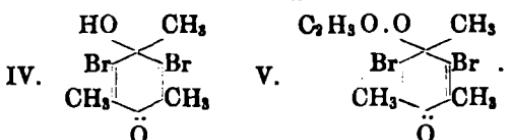
Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden angestellt, um die in den vorstehenden Arbeiten mitgetheilten Beobachtungen über das Verhalten der Oxykörper aus dem Dibrom- und Tribrom-Derivat des Pseudocumenols auf ihre Allgemeinheit zu prüfen.

I.

Es ist berichtet worden, dass das Oxydationsproduct des Dibrom-pseudocumenols (I) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein eine Monoacetylverbindung (II) liefert, während bei Zusatz von entwässertem Natriumacetat die Diacetylverbindung eines Meta-Phenolalkohols (III) entsteht:



Vergeblich haben wir uns bemüht, den Oxykörper des analogen Dibrommesitols¹⁾ (IV) in gleicher Weise in ein Diacetat umzuwandeln, denn auch wenn der Oxykörper mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf höhere Temperatur erhitzt wurde, bildete sich doch nur die Monoacetylverbindung (V), die schon beim blossen Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird.



¹⁾ Vergl. Auwers und Rapp, Ann. d. Chem. 302, 167.