

die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierungsmethode in Aethylenbromid ergab den Werth 266.9 statt 259.

Dadurch ist erwiesen, dass auch die Methylgruppe und die Diphenylamingruppe nicht zu einander in *o*-Stellung treten und dass das seither als *o*-Derivat angesprochene Diphenyltoluidin vom Schmp. 69—70° (Schmp. der Nitroverbindung 164—165°), in Wirklichkeit Diphenyl-*m*-toluidin ist.

In Bezug auf das Verhalten dieses Amins gegen Agentien ist noch zu berichten, dass es sich mit Jodmethyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 10-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° verbindet, wie auch das Triphenylamin<sup>1)</sup> mit Jodmethyl kein Additionsproduct liefert.

Erhitzt man die beschriebenen tertiären Diamine mit Jodmethyl im Einschlussrohr einige Zeit auf 100°, so macht sich eine geringe Jodabscheidung bemerkbar; die Bildung eines Jodmethylats konnte jedoch nicht constatirt werden.

Stuttgart, Technische Hochschule.

## 7. Adolf Baeyer und Otto Seuffert: Erschöpfende Bromirung des Menthons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Tigges.)

Baeyer und Villiger haben gefunden, dass man sich in vielen Fällen der erschöpfenden Bromirung mit Vortheil zur Feststellung des einem Terpen zu Grunde liegenden Kohlenstoffskelettes bedienen kann. So haben sie durch Reduction des Bromirungsproductes aus Limonen Paracymol<sup>2)</sup>, aus Carvestren<sup>3)</sup> und Sylvestren<sup>4)</sup> Metacymol, aus Euterpen Dimethyläthylbenzol<sup>4)</sup>, aus Isogeraniolen<sup>5)</sup> Hemellithol und Pseudocumol, aus Jonen<sup>5)</sup> endlich Trimethylnaphtalin dargestellt.

werden. Aus dem bei der schliesslichen Vacuumdestillation erhaltenen dicken Oel begannen, sich nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle abzuschcheiden; doch war selbst nach 15 Monaten nur ein Theil der Masse erstarrt, welcher durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem ihn durchsetzenden Oel getrennt und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde.

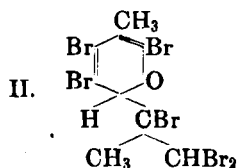
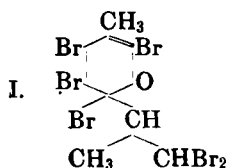
<sup>1)</sup> Der Siedepunkt des Triphenylamins, den ich in der Literatur nicht finden konnte, liegt unter gew. Druck bei 347—348°.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1401 [1898].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2067 [1898].

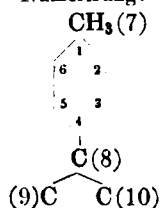
<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 2076 [1898].      <sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 2429 [1899].

Die Bromirungsproducte wurden bei den eigentlichen Terpenen nicht untersucht, weil sie nicht krystallinisch waren, oder weil die Menge der erhaltenen Krystalle, wie z. B. beim Euterpen, nicht zur Untersuchung einlud. Dagegen fanden die in sehr reichlicher Menge sich bildenden krystallinischen Bromirungsproducte des Isogeraniolens und Jonens eine eingehende Bearbeitung.

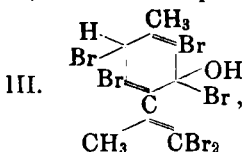
Der Vollständigkeit halber unterwarfen wir auch ein sauerstoffhaltiges Glied der Terpengruppe der erschöpfenden Bromirung und wählten dazu das Menthon, weil dasselbe besonders reichlich krystallisirte Bromirungsproducte liefert. Als interessantestes Resultat der Untersuchung ist wohl zu bezeichnen, dass das Hauptproduct bei der Behandlung mit Alkalien in glatter Weise ein gebromtes Dimethylcumaron giebt; daneben verdient aber auch das Bromirungsproduct selbst,  $C_{10}H_8Br_6O$ , Beachtung, weil es zu der Klasse der von Zincke durch Bromirung von alkylirten Phenolen erhaltenen Pseudoketobromide gehört und in allen Punkten das Verhalten derselben zeigt. Zincke hat für diese Substanzen zwei Formeln aufgestellt<sup>1)</sup>, welche, auf unseren Fall übertragen, sich folgendermaassen gestalten:



Numerirung:



Zincke giebt der Formel II den Vorzug, obgleich man meinen sollte, dass ein solcher Körper sich spontan in ein Phenol umlagern müsste, und sucht diese Schwierigkeit durch die Annahme zu beseitigen, dass derartige Ketone unter Umständen beständig sind. Wir überlassen ihm die weitere Begründung seiner Ansicht, adoptiren im Folgenden die Formel II, da wir nicht gesonnen sind, auf diesem Gebiete fortzuarbeiten, und bemerken nur, dass unsere Ausführungen sinngemäss geändert werden müssten, wenn sich durch Zincke's fernere Arbeiten herausstellen sollte, dass die Formel I die richtige ist. Aus demselben Grunde unterlassen wir es auch, an dieser Stelle auf etwaige andere Interpretationen einzugehen, wie z. B. auf die ebenfalls mögliche Annahme, dass dem Körper  $C_{10}H_8Br_6O$  die Formel:



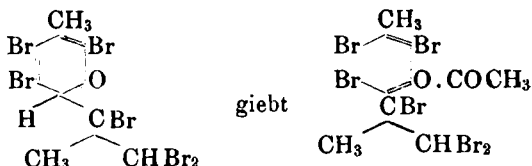
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 59, 239 [1899].

welche auch alle Reactionen in befriedigender Weise erklärt, zukommt.

Was die Stellung der übrigen Bromatome betrifft, so ergibt sich dieselbe aus dem Umstand, dass der Körper  $C_{10}H_5Br_6O$  durch Alkalien in ein Tetrabromdimethylcumaron verwandelt wird, welches, gegen Silbernitrat beständig, durch Zinkstaub und Eisessig dagegen in ein Tribromdimethylcumaron überführbar ist. Es folgt hieraus nach den Beobachtungen von Baeyer und Villiger beim Jonen und ähnlichen Substanzen, dass in dem Tetrabromdimethylcumaron kein gebromtes Methyl enthalten ist, woraus hervorgeht, dass ein Bromatom in dem Cumaroring befindlich sein muss. Drei Bromatome müssen demnach in dem Benzolring und zwei an dem Kohlenstoffatom (10) sitzen.

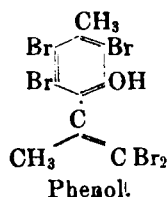
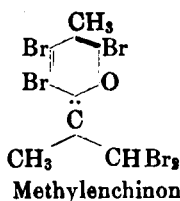
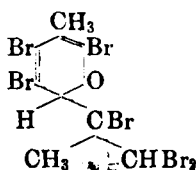
Die wichtigsten Reactionen der Verbindung  $C_{10}H_5Br_6O$  lassen sich nun unter Zugrundelegung der Zincke'schen Formel II folgendermaassen erklären.

1. Die Substanz  $C_{10}H_5Br_6O$  ist kein Phenol, da sie sich nicht ohne Zersetzung in Alkalien löst, giebt aber doch bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure ein Acetat. Hierbei wird der Widerstand, der die Bildung eines Phenols nicht zu Stande kommen lässt, überwunden.

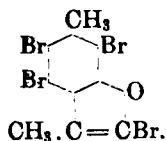
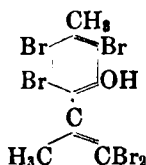


Bemerkenswerth ist, dass dieses Acetat mit Chinolin gekocht werden kann, ohne Bromwasserstoff zu verlieren, während die ursprüngliche Substanz schon bei der Berührung mit Wasser Bromwasserstoff abspaltet. Dieser Umstand könnte gegen die Formel II und für die Formel III geltend gemacht werden, indessen ist zu beachten, dass die Bromwasserstoffabspaltung bei der ursprünglichen Substanz, wie das sofort gezeigt werden wird, auch nach der ersteren Formel in ganz anderer Weise erfolgt, als es beim Acetat der Fall sein würde.

2. Die Substanz  $C_{10}H_5Br_6O$  färbt sich in Lösung auf Wasserzusatz vorübergehend roth und verwandelt sich unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Phenol  $C_{10}H_7Br_3O$ . Es findet hierbei nach Zincke die Bildung eines labilen, roth gefärbten Orthomethylenchinons statt, das durch spontane Umlagerung in ein Phenol übergeht:



3. Das Phenol  $C_{10}H_7Br_5O$  löst sich in Alkalien, die Flüssigkeit trübt sich aber gleich wieder, indem unter nochmaliger Bromwasserstoffabspaltung die Substanz  $C_{10}H_6Br_4O$ , Tetrabrom-dimethylcumarone, entsteht.



Schliesslich sei noch bemerkt, dass das krystallinische Product, welches durch die Einwirkung von Brom auf Menthon entsteht, ausser der Verbindung  $C_{10}H_6Br_5O$  auch noch etwa zu  $\frac{1}{6}$  Tetrabrommeta-kresol enthält, welches durch Abspaltung der Isopropylgruppe aus dem Menthon gebildet wird.

Dieser Körper, sowie das Tetrabromdimethylcumarone lassen sich durch Natrium und Alkohol entbromen, wobei aus ersterem *m*-Kresol, aus dem zweiten Dimethylcumarone bezw. gleich Dimethylhydrocumarone entsteht.

Durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure wird in dem bromirten Dimethylcumarone nur das Brom des Furan-Ringes durch Wasserstoff ersetzt.

### Experimentelles.

In Menthon, das in einer Kältemischung gut gekühlt ist, wird Brom langsam eingetragen. Man benutzt am besten eine mit eingeschlifftem Glasstopfen versehene Flasche mit seitlich angesetzttem Rohr, das mit einem Chlorcalciumrohr verbunden ist. Anfangs wird das Brom nur langsam zutropfen gelassen. Jeder Tropfen verschwindet momentan. Es entwickelt sich massenhaft Bromwasserstoff, den man am besten durch Ueberleiten über Wasser absorbiren lässt. Man thut gut, die Flüssigkeit öfters zu schütteln, wobei lebhaftes Aufschäumen erfolgt. Im Ganzen wurden auf je 50 g Menthon 400 g Brom zugegeben. Die Farbe des Broms, die anfangs rasch verschwindet, bleibt nach Zugabe von ca. 150 g bestehen, und von diesem Moment an kann dann die Zugabe des Broms etwas rascher erfolgen.

Ist alles Brom zugegeben, so lässt man die Bromirungsmasse stehen, bis der ganze Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt ist — etwa 8—10 Tage. Bedeutend abkürzen kann man diese Frist, wenn man ständig durch Eiswasser kühlt.

Der Krystallbrei wurde dann in einer Schale an der Luft stehen gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hatte. Dann wurde die Masse durch Waschen mit Ligroin oder Benzin etwas gereinigt. Man erhält dann aus 50 g Menthon 100—120 g eines fast weissen Productes, das aber, wie sich zeigte, noch viel Verunreinigungen enthielt. Es konnten daraus nur ca. 60 pCt. des Körpers  $C_{10}H_8Br_6O$  isolirt werden (umgerechnet aus dem thatsächlich erhaltenen Tetrabromdimethylcumaron) neben 10—12 pCt. Tetrabrom-*m*-kresol.

Die Trennung der beiden in dem rohen Bromirungsproducte enthaltenen Körper  $C_{10}H_8Br_6O$  und  $C_7H_4Br_4O$  konnte einigermaassen quantitativ nicht durchgeführt werden, da der Erstere, mit Alkali behandelt, sofort in das Tetrabromdimethylcumaron übergeht:



Die mit grossen Verlusten verbundene Isolirung des Körpers  $C_{10}H_8Br_6O$  wird bei diesem besprochen werden.

Will man das Dimethylcumaronderivat neben dem Tetrabrom-*m*-kresol,  $C_7H_4Br_4O$ , gewinnen, so löst man am besten das Rohproduct in Alkohol und giebt alkoholisches Kali zu. Der Körper  $C_{10}H_8Br_6O$  verursacht bei dieser Behandlung eine starke Rothfärbung, die Flüssigkeit bleibt im ersten Moment klar, dann scheidet sich — rascher beim Erwärmen — das Tetrabromdimethylcumaron aus. Man macht die Ausscheidung durch Zusatz von Wasser vollständig, filtrirt ab und säuert das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols an. Es fällt — meist sehr unrein — das Tetrabrom-*m*-kresol aus.

Aus Chloroform oder Eisessig wiederholt umkrystallisirt, wird es schliesslich in farblosen Nadeln vom Schmp. 192—193<sup>0</sup><sup>1)</sup> erhalten.

Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol u. s. w.; verdünnte Alkalien lösen es leicht, concentrirtere lassen die Alkalisalze des Phenols ausfallen.

0.1980 g Sbst.: 0.1409 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O. — 0.2955 g Sbst.: 0.2154 g CO<sub>2</sub>, 0.0301 g H<sub>2</sub>O.

$C_7H_4Br_4O$ . Ber. C 19.81, H 0.94.  
Gef. » 19.50, 19.68, » 1.98, 1.13.

Dass das Tetrabrom-*m*-kresol in der Bromirungsmasse schon als solches enthalten ist, geht daraus hervor, dass weder der Körper

<sup>1)</sup> Bodroux, Bull. 19, 756: 194<sup>0</sup>. Auwers, diese Berichte 32, 3042 u. 3594 [1899]: 193—194<sup>0</sup>.

$C_{10}H_8Br_6O$ , noch die aus ihm entstehenden Substanzen mit alkoholischem Kali ein Phenol liefern, und dass auch direct aus der Bromirungsmasse, durch häufiges Umkrystallisiren aus Ligroin (Sdp. 50—70°), das Tetrabrom-*m*-kresol rein erhalten wurde. Schmp. 192°.

0.3293 g Sbst.: 0.2411 g  $CO_2$ , 0.0357 g  $H_2O$ . — 0.2643 g Sbst.: 0.4683 g BrAg.

$C_7H_4Br_4O$ . Ber. C 19.81, H 0.94, Br 75.47.

Gef. » 19.96, » 1.20, » 75.40.

Die mittels Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure dargestellte Acetylverbindung zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol den auch von Auwers und Burrows angegebenen Schmp. 165°).

#### Reduction des Tetrabrom-*m*-kresols zu *m*-Kresol.

Zu 80 g fein geschnittenem Natrium wurde durch das Kühlerrohr möglichst rasch eine Lösung von 15 g Tetrabrom-*m*-kresol in 700 g absolutem Alkohol zugegeben. Nachdem das Natrium sich vollständig in dem im Sieden erhaltenen Alkohol gelöst hatte, wurde viel Wasser zugegeben und der Alkohol abdestillirt. Die klare Lösung wurde angesäuert und das ausfallende Oel mit Wasserdampf überdestillirt: Es wurden 4 g eines bromfreien Phenols isolirt, das unter 720 mm Druck bei 196—198° übergang (Pinette, Ann. d. Chem. 243, 40: 203° bei 760 mm für *m*-Kresol), im Kältgemisch beim Einbringen eines Phenolkrystalles vollständig erstarrte und dann bei 3—4° wieder schmolz<sup>2)</sup>. Durch all dies charakterisirt es sich als *m*-Kresol. Analysirt wurde das nach der Vorschrift von E. Werner<sup>3)</sup> dargestellte Tribromderivat — Schmp. 84° nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol — (Werner 81—82°).

0.1688 g Sbst.: 0.1506 g  $CO_2$ , 0.0242 g  $H_2O$ .

$C_7H_5Br_3O$ . Ber. C 24.34, H 1.45.

Gef. » 24.33, » 1.59.

Der Körper  $C_{10}H_8Br_6$  ist das andere primäre Product der Bromirung des Menthons.

Als relativ bester Weg zur Isolirung desselben wurde folgender gefunden:

50 g des rohen, fein gepulverten Bromirungsproductes wurden mit nicht zu viel absolutem Aether digerirt, dann das Ungelöste abfiltrirt und mit wasserfreiem Aether nachgewaschen. Es bleibt wegen seiner geringeren Löslichkeit in Aether hauptsächlich der Körper  $C_{10}H_8Br_6O$  zurück — etwa 10 g — der zur vollständigen Reinigung bis zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3042 [1899].

<sup>2)</sup> cf. Stadel, diese Berichte 18, 3443 [1885].

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 46, 276.

Schmelzpunktsconstanz mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt wird. Schmp. 148—149° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0.2534 g Sbst.: 0.1818 g CO<sub>2</sub>, 0.0345 g H<sub>2</sub>O. — 0.2105 g Sbst.: 0.1450 g CO<sub>2</sub>, 0.0282 g H<sub>2</sub>O. — 0.1629 g Sbst.: 0.2924 g AgBr. — 0.1667 g Sbst.: 0.2999 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O. Ber. C 19.23, H 1.28, Br 76.92.

Gef. » 19.57, 18.79, » 1.51, 1.49, » 76.38, 76.56.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und wasserfreiem Alkohol, schwerer in Benzin, Ligroin; umkrystallisirbar aus Eisessig, Chloroform, hochsiedendem Petroläther; ferner aus Chloroform-Lösung durch Benzin ausfällbar.

Der reine Körper geht beim Behandeln mit Alkalien -- am raschesten in alkoholischer Lösung -- unter starker Rothfärbung in den Körper C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O, und dieser sofort weiter in das weiter unten beschriebene Tetrabromdimethylcumaron, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O, über.

Der Körper zeigt ferner grosse Unbeständigkeit gegen die verschiedensten wasserhaltigen Reagentien: Verdünnter Alkohol, Bicarbonatlösung, Schütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfatlösung u. s. w. spalten unter starker Rothfärbung, die rasch wieder verschwindet, Bromwasserstoff ab, unter Bildung des Körpers C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O.

Mit vollständig wasserfreiem Aether tritt die Rothfärbung nicht auf, wohl aber sofort, wenn man einen Tropfen Wasser zugiebt und schüttelt; dabei tritt gleichzeitig Bromwasserstoffabspaltung ein.

Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung scheidet sich in der Kälte rasch bromwasserstoffsäures Phenylhydrazin aus, ohne Bildung eines Phenylhydrazons.

Mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt sich der Körper, doch liess sich kein krystallinisches Reductionsproduct fassen.

#### Acetylverbindung, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O.COCH<sub>3</sub>.

Bei dem Versuche, den Körper C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O nach der gewöhnlichen Methode durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, ergab sich, dass der Körper dabei quantitativ unter Bromwasserstoff-Abspaltung in das Acetylderivat des Körpers C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O übergeht. Uebergiesst man dagegen den Körper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, das mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt ist, so tritt keine Rothfärbung auf und ist keine Bromwasserstoff-Abspaltung nachzuweisen: Der Körper löst sich vielmehr bei häufigem Umschütteln langsam auf, und bald beginnt dann die Ausscheidung des fein krystallinischen Acetylderivates. Flüssigkeit und Niederschlag wurden nach einigem Stehen auf Eis gegossen, nach dem Auflösen des Anhydrides abfiltrirt und der Niederschlag auf Thon getrocknet. Gereinigt wurde das Product durch Lösen in Chloroform und Fällen durch Methylalkohol. Schmp. 182° unter Zersetzung.

0.2576 g Sbst.: 0.2036 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O. — 0.1719 g Sbst.: 0.2918 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_5\text{O}_2$ . Ber. C 21.62, H 1.50, Br 72.07.

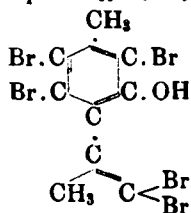
Gef. » 21.56, » 1.82, » 72.23.

Das Acetylderivat ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, schwer löslich in Aether, Methylalkohol und Aethylalkohol. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Es ist selbst in heisser Natronlauge ganz unlöslich, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge liefert es das Tetrabromdimethylcumaron. Ferner zeigt es nicht mehr die leichte Abspaltbarkeit von Bromwasserstoff; selbst beim Kochen mit Chinolin wird es nicht angegriffen, auch die Rothfärbung tritt nicht mehr auf.

Frisch gefälltes, in Alkohol suspendirtes Silberoxyd wirkt fast nicht ein.

Körper C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>5</sub>O.



Pentabromdehydrothymol.

Löst man den Körper C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>5</sub>O in Aether und schüttelt diese Lösung so lange mit verdünnter Bicarbonatlösung durch, bis die anfangs stark auftretende Rothfärbung nicht mehr erscheint, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers den Körper C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>5</sub>O. Derselbe darf mit verdünntem Alkali keine Rothfärbung mehr zeigen, sondern muss sich zuerst klar lösen und dann allmählich die flockige Ausscheidung des Tetrabromdimethylcumarons liefern.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform; er lässt sich am besten durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Benzin reinigen. Schmp. 102°.

Auf Permanganat wirkt er in alkoholischer Lösung langsam entfärbend.

0.3150 g Sbst.: 0.2849 g CO<sub>2</sub>, 0.0437 g H<sub>2</sub>O. — 0.1539 g Sbst.: 0.2663 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>5</sub>O. Ber. C 22.16, H 1.28, Br 73.66.

Gef. » 22.14, » 1.88, » 73.63.

Aus der Löslichkeit in Alkali folgt der Phenolcharakter des Körpers; im Uebrigen ergibt sich seine Structur aus der Bildung des Tetrabromdimethylcumarons.



### Reduction des Pentabromdehydrothymols zu Thymol.

3 g des Körpers wurden durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Seitenkette entbromt. Das Reductionsproduct spaltet weder mit Silbernitrat in alkoholischer, noch mit Silberacetat in Eisessig-Lösung Bromsilber ab, löst sich leicht in Natronlauge und lässt sich durch Säuren wieder ausfällen, doch konnte es nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Deshalb wurde es mit 100 g absolutem Alkohol und 12 g Natrium in der Hitze weiter entbromt. Nach dem Auflösen des Natriums wurde stark mit Wasser verdünnt und die klare Lösung angesäuert, nachdem zuvor der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt war. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert, der Aether getrocknet und abdestillirt. Das bromfreie Reductionsproduct siedete bei 728 mm Luftdruck zwischen 223° und 224° und erstarrte beim Einbringen eines Thymolkrystalles vollständig. Ausbeute 6.5 g, also nahezu quantitativ (Theorie 6.8 g).

Zur Controlle wurde Thymol unter genau denselben Bedingungen fractionirt und genau derselbe Siedepunkt erhalten.

Das Reactionsproduct schmolz bei 48–50° (käuflisches Thymol bei 51–52°); die nach Liebermann und Ilinski<sup>1)</sup> dargestellte Nitrosoverbindung zeigte den Schmp. 164–165°.

### Acetylderivat, $C_{10}H_6Br_5O.COCH_3$ .

0.5 g des aus dem Körper  $C_{10}H_8Br_6O$  durch Bromwasserstoff-Abspaltung erhaltenen Productes  $C_{10}H_7Br_5O$  wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen und 1 ccm eines mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzten Essigsäureanhydrids hinzugefügt. Die Krystalle lösten sich rasch auf, die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, nach einiger Zeit abfiltrirt, die Krystalle auf Thon getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt: flache, prismatische Täfelchen vom Schmp. 104°.

0.1224 g Subst.: 0.1101 g  $CO_2$ , 0.0210 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_9Br_5O_2$ . Ber. C 24.61, H 1.54.

Gef. » 24.53, » 1.90.

Bequemer und einfacher erhält man diesen Körper, wenn man, statt aus  $C_{10}H_8Br_6O$  zuerst Bromwasserstoff abzuspalten und dann zu acetylire, den Körper  $C_{10}H_8Br_6O$  mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ca. 1 Stunde unter Rückfluss kocht und nach dem Erkalten auf Eis giesst. Nach dem Auflösen des Anhydrids wird abgesaugt, die Krystalle getrocknet und umkrystallisirt. Dieselben Täfelchen wie oben vom Schmp. 104°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3140 [1885].

0.2200 g Sbst.: 0.1984 g CO<sub>2</sub>, 0.0324 g H<sub>2</sub>O. — 0.1190 g Sbst.: 0.2872 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 24.61, H 1.54, Br 68.38.

Gef. » 24.60, » 1.64, » 68.27.

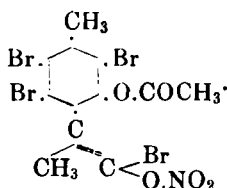
Das Acetylderivat ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, umzukrystallisiren aus Ligroin, Methylalkohol oder Eisessig. In der Acetylierungsflüssigkeit liess sich Bromwasserstoff nachweisen. Von wässrigem Alkali wird das Product auch beim Erwärmen nicht gelöst und liefert dabei auch kein Cumaronderivat. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch alkoholisches Kali wird es leicht verseift und unter Bromwasserstoffabspaltung Tetrabromdimethylcumaron gebildet. Gegen Permanganat ist es in alkoholischer Lösung fast vollkommen beständig. Durch Eisessig-Chromsäure wird es verbrannt. Mit Silber-Acetat und -Nitrat scheidet es in alkoholischer Lösung ein Molekül Bromsilber aus. Dabei entsteht der Körper C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub> <  $\begin{smallmatrix} \text{O.COCH}_3 \\ \text{O.NO}_2 \end{smallmatrix}$  durch Ersatz eines Bromatoms durch .O.NO<sub>2</sub>. Schmp. 89°.

0.1942 g Sbst.: 0.1864 g CO<sub>2</sub>, 0.0334 g H<sub>2</sub>O. — 0.2147 g Sbst.: 0.2009 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O — 0.1980 g Sbst.: 0.2638 g AgBr.

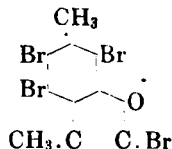
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 25.40, H 1.91, Br 56.44.

Gef. » 26.18, 25.52, » 1.91, 1.92, » 56.69.

Aus dieser Zusammensetzung und aus dem Uebergang in Tetrabromdimethylcumaron beim Behandeln mit alkoholischem Kali folgt für den Körper die Constitution:



Tetrabromdimethylcumaron.



Dieser Körper entsteht immer, wenn man eines der vorher beschriebenen Bromirungsproducte mit 10 Kohlenstoffatomen mit Alkali bezw. alkoholischem Alkali behandelt.

Zu seiner Darstellung geht man am besten vom rohen Bromirungsproducte aus und behandelt dasselbe nach dem Lösen in Alkohol mit methylalkoholischem Kali. Die Lösung trübt sich nach rasch ver-

schwindender Rothfärbung und erstarrt zu einem Brei, da das Tetrabromdimethylcumaron ein in Alkohol nahezu unlöslicher Körper ist. Man fällt mit Wasser vollständig aus und saugt den Niederschlag ab. Derselbe darf an Natronlauge kein Phenol mehr abgeben, sonst ist die Operation zu wiederholen. Aus dem Filtrat lässt sich, wie oben erwähnt, das Tetrabrom-*m*-kresol ausfällen.

Der Körper krystallisirt aus Chloroform in haarfeinen verfilzten Nadeln vom Schmp. 177—178°.

0.1897 g Sbst.: 0.1787 g CO<sub>2</sub>, 0.0249 g H<sub>2</sub>O. — 0.1808 g Sbst.: 0.1722 g CO<sub>2</sub>, 0.0241 g H<sub>2</sub>O. — 0.1018 g Sbst.: 0.1644 g AgBr. — 0.1394 g Sbst.: 0.2273 g AgBr.

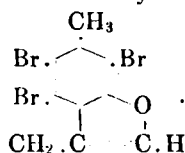
C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O. Ber. C 25.97, H 1.30, Br 69.27.

Gef. » 25.69, 25.97, » 1.46, 1.48, » 68.72, 69.39.

Das Product ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, lässt sich aber aus Eisessig umkrystallisiren oder aus Chloroformlösung durch Alkohol fällen. Von Natronlauge wird es auch beim Kochen nicht verändert; beim Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig zeigt es nur nach längerem Kochen eine geringe Bromsilber-Abspaltung.

Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wird ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt; dies ist dadurch zu erklären, dass dasselbe am Furan-Ring sitzt, während die anderen drei an den Benzolkern gebunden sind. Auch die grosse Beständigkeit aller Bromatome gegen Silberacetat findet so ihre Erklärung.

### Tribromdimethylcumaron.



Man schlemmt 10 g des schwerlöslichen Tetrabromdimethylcumarons in absolutem Alkohol auf, setzt etwas Aether zu, um die Löslichkeit zu vergrössern, und giebt unter Kühlung Zinkstaub und tropfenweise alkoholische Salzsäure zu. Das Ende der Reduction, das man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigen kann, ist durch die vollständige Lösung des Körpers angezeigt. Man fällt mit viel Wasser aus, äthert aus, wäscht den Aether wiederholt mit Wasser, trocknet und destillirt ab. Es hinterblieben 3 g eines Körpers, der aus Eisessig in haarfeinen Nadelchen krystallisirte, die bei 156—147° unter Zersetzung schmolzen.

0.1657 g Sbst.: 0.1857 g CO<sub>2</sub>, 0.0290 g H<sub>2</sub>O. — 0.1694 g Sbst.: 0.1958 g CO<sub>2</sub>, 0.0313 g H<sub>2</sub>O. — 0.1959 g Sbst.: 0.2271 g CO<sub>2</sub>, 0.0369 g H<sub>2</sub>O. — 0.1405 g Sbst.: 0.2076 g AgBr. — 0.1364 g Sbst.: 0.2031 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O. Ber. C 31.33, H 1.83, Br 62.67.

Gef. » 30.56, 31.52, 31.62. » 1.94, 2.05, 2.09, » 62.87, 63.36.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, so in Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigester; in Natronlauge ist er unlöslich, auch beim Kochen mit alkoholischem Kali bleibt er unverändert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wird er nicht weiter reducirt.

#### Reduction des Tetrabromdimethylcumarons.

Da die Ausbeute an dem im Furan-Ring entbromten 1.7-Dimethylcumaron aus dem 4-fach gebromten Körper zu wünschen übrig lässt, so wurde dieser direct entbromt.

25 g des Körpers  $C_{10}H_6Br_4O$  wurden in 1300 g absolutem Alkohol gelöst und 150 g in feine Stücke geschnittenes Natrium in die unter Rückfluss kochende Lösung eingetragen. Es schied sich massenhaft Bromnatrium aus. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde mit Wasser auf 5 L verdünnt, 5-mal ausgeäthert, der Aether mehrfach mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und abdestillirt. Das hierauf mit Wasserdämpfen übergetriebene Reductionsproduct wurde wiederum durch Aussalzen und Aesäthern isolirt. Ausbeute: 7–8 g eines bromfreien Oeles, das jedoch sich gegen Permanganat stark ungesättigt verhielt und auch keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte.

Da anzunehmen war, dass bei dem Process neben der Entbromung theilweise Reduction der Doppelbindung des Furan-Ringes eingetreten war, was ja durch das von Alexander<sup>1)</sup> studirte Verhalten des Cumarons gegen Natrium und Alkohol erklärt ist, so wurden 5 g des bromfreien, aber noch ungesättigten Reductionsproductes in 90 g absolutem Alkohol gelöst und auf 20 g feingeschnittenes Natrium gegeben, dann wurden noch 60 g heisser absoluter Alkohol zur vollständigen Lösung des Natriums zugesetzt. Das Reductionsproduct wurde wie oben isolirt. Das erhaltene Oel wurde vor der Destillation mit Wasserdampf mit wenig Wasser digerirt und zur Entfernung der ungesättigt gebliebenen Theile mit concentrirter Schwefelsäure behandelt: es trat unter Braunfärbung theilweise Verharzung ein. Dann wurde mit Wasserdampf abgetrieben und wie oben isolirt. Man erhält ein leichtflüssiges gelbliches Oel, das nach wiederholter Fractionirung zum grössten Theil bei 213–215° unter 721 mm Druck übergang und sich fast gesättigt verhielt. Ausbeute 0.7 g. Auch die Analyse ergab Zahlen, die auf noch nicht vollständig von Dimethylcumaron freies Dimethylhydrocumaron hinwiesen.

0.2239 g Sbst.: 0.6624 g  $CO_2$ , 0.1573 g  $H_2O$ . — 0.1356 g Sbst.: 0.4046 g  $CO_2$ , 0.0962 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2409 [1892].

$C_{10}H_{12}O$ . Ber. C 81.08, H 8.10.  
Gef. » 80.70, 81.38, » 7.81, 7.88.

während für

$C_{10}H_{10}O$ . Ber. C 82.19, H 6.85.

Durch Schütteln mit Permanganat ging die Entfernung der ungesättigten Theile noch schlechter als mit concentrirter Schwefelsäure.

Neuerdings hat R. Stoermer<sup>1)</sup> das von uns nicht rein isolirte 2.5-Dimethylcumaron synthetisirt und giebt für dasselbe den Sdp. 222° an. Das Gemenge von Dimethylcumaron und Dimethylhydrocumaron, das wir in Händen hatten, ging; wie schon erwähnt, nicht einheitlich über (220—240°).

Auch die von Stoermer gemachte Beobachtung<sup>2)</sup>, dass Methylgruppen im Furanring die Verharzung durch concentrirte Schwefelsäure erschweren, ist durch unsere Erfahrung bestätigt worden.

#### Aufspaltung des Hydrocumarons zu *o*-Aethylphenol.

Alexander hat zwar in der bereits citirten Abhandlung<sup>3)</sup> mittels Natrium und Alkohol *o*-Aethylphenol aus Cumaron erhalten, doch war dabei das Hauptproduct Hydrocumaron, und bei der Anwendung der Methode auf das Dimethylcumaron war das entsprechende Phenol nur in verschwindend kleiner Menge zu constatiren. Wir fanden in der Anwendung von Jodwasserstoff ein geeignetes Mittel zur Aufspaltung des Furanringes im Hydrocumaron, doch waren leider die Versuche, die Methode auch beim Dimethylhydrocumaron anzuwenden, nicht von Erfolg begleitet.

Das zur Darstellung des Hydrocumarons nöthige Cumaron verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Dr. G. Kraemer, wofür ihm auch hier bestens gedankt sei.

3 g Hydrocumaron wurden mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) unter Rückfluss 3 Stunden gekocht, dann wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bisulfit und dann mit verdünnter Bicarbonatlösung gewaschen, bis im Waschwasser kein Jod mehr nachzuweisen war. Dann wurde der Aether getrocknet und abdestillirt. Er hinterliess ein dunkles Oel, das mit Natronlauge Hydrocumaron zurückbildete und mit Silbernitrat sofort in der Kälte Jodsilber ausschied.

Das Oel wurde mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub erst vorsichtig in der Kälte behandelt, dann 8 Stunden unter Rückfluss

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 212, 290.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 212, 240.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2049 [1892].

gekocht, mit Wasser verdünnt, in Aether aufgenommen und der Aether wie oben gewaschen, getrocknet und abdestillirt. Das restirende Oel wurde mit Natronlauge aufgenommen, wobei ein geringer Theil ungelöst blieb, der durch Aether entfernt wurde; nach dem Ansäuern wurde dann das Phenol mit Wasserdampf übergetrieben und isolirt. Sdp. 197—198° bei 720 mm Druck (Alexander 202—203°).

Da auch die Analyse auf nicht vollständige Reinheit des Körpers hinwies:

0.1181 g Sbst.: 0.3358 g CO<sub>2</sub>, 0.0925 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 78.69, H 8.19.

Gef. » 77.56, » 8.70,

und die Substanzmenge zu weiterer Reinigung durch Fractionirung zu gering war, so wurde das Phenylurethan durch Behandeln mit der berechneten Menge Phenylcyanat dargestellt. Schmp. 140—141° nach dem Umkrystallisiren aus Benzol.

0.1805 g Sbst.: 0.4626 g CO<sub>2</sub>, 0.0999 g H<sub>2</sub>O. — 0.1559 g Sbst.: 0.4244 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O. — 0.1786 g Sbst.: 9.3 ccm N (10.5°, 720.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.69, H 6.23, N 5.81.

Gef. » 75.31, 74.24, » 6.51, 6.47, » 5.94.

Zur Controlle wurde auch aus dem direct nach Alexander durch Reduction des Cumarons erhaltenen *o*-Aethylphenol das Phenylurethan dargestellt; dasselbe stimmte in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit dem obigen vollständig überein.

Zu bemerken ist noch, das die Aufspaltung des Cumaronringes mit Bromwasserstoff weniger glatt verläuft.

## 8. O. Doebner: Synthese der Fumarsäure aus Glyoxylsäure und Malonsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 19. December.)

Durch die Untersuchungen von Brunner und Chuard<sup>1)</sup> ist der Nachweis geliefert worden, dass die Glyoxylsäure in den grünen, im ersten Entwicklungsstadium stehenden Theilen vieler Pflanzen sich vorfindet, besonders in den unreifen Früchten, den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Äpfeln, Weintrauben etc., während sie mit zunehmender Reife verschwindet und dann an ihre Stelle, neben den Kohlenhydraten, die mehrbasischen Fruchtsäuren: die Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure treten. Die genannten Forscher haben, ebenso wie auch später Koenigs<sup>1)</sup>, die durch diese

<sup>1)</sup> Brunner und Chuard, diese Berichte 19, 595 [1886]; Koenigs, diese Berichte 25, 800 [1892].