

Das Methoxymethyl-salicylsäureamid, $C_6H_3(OH)(CO.NH_2).CH_2.OCH_3$, erhält man, wenn man eine methylalkoholische Lösung des oben beschriebenen Methoxymethylsalicylsäuremethylesters unter Kühlung mit Ammoniak sättigt, dann einige Stunden verstopft stehen lässt und schliesslich eindunstet. Der Rückstand wird 2—3 Mal aus Benzol umkrystallisirt.

Glänzende Nadeln, die in den meisten organischen Mitteln leicht, in Ligroin fast garnicht löslich sind. Schmp. 107—108°.

0.1725 g Sbst.: 0.3754 g CO_2 , 0.0972 g H_2O . — 0.2235 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 768 mm).

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.

Gef. » 59.34, » 6.26, » 7.98.

Versuche, aus diesem Körper das gewünschte Chlormethyl-*o*-cyanphenol, $C_6H_3(OH)(CN).CH_2Cl$, darzustellen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

Greifswald. Chemisches Institut.

24. K. Auwers und O. Anselmino: Ueber die Constitution des zweiten Pseudocumenoltribromids.

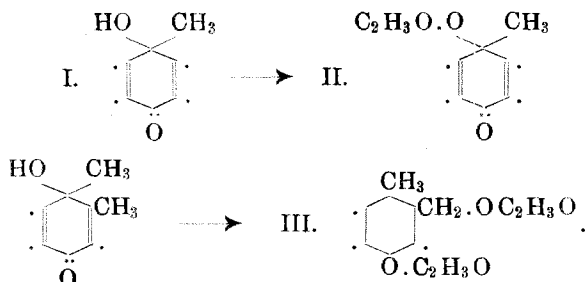
(Eingegangen am 30. December 1901.)

Einleitung.

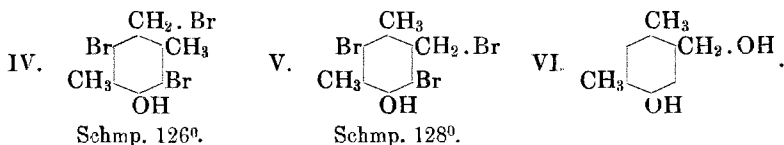
Wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, verhalten sich die Oxydationsproducte in Para-Stellung methylierter Phenole je nach ihrer Constitution bei der Acetylierung verschieden. Besitzt die Verbindung ausser dem paraständigen Methyl noch ein zweites in Meta-Stellung zum Phenolhydroxyl, so entstehen beim Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylverbindungen; fehlt das metaständige Methyl, so bleibt die Acetylierung bei der Bildung eines Monoacetates stehen.

Für die ursprünglichen Producte und ihre Monoacetylverbindungen wurden nach dem Vorgange von Zincke die Formeln I und II angenommen; für die Diacetate ergab die weitere Untersuchung, dass ihre zweite Acetylgruppe in das metaständige Methyl eingetreten war, und diesen Substanzen das Schema III zukommt:

¹⁾ Diese Berichte 32, 3446, 3475 [1899].



Bewiesen wurde die Constitution der Diacetate in erster Linie dadurch, dass die Verbindung, die durch Oxydation des Dibrompseudocumenols und nachfolgende Acetylierung entstanden war, durch Bromwasserstoff in ein bei 128° schmelzendes Tribromsubstitutionsproduct des Pseudocumenols übergeführt werden konnte, das mit dem seit längerer Zeit bekannten Tribromid vom Schmp. 126° (IV) isomer war und sich als Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid (V) erwies¹⁾.



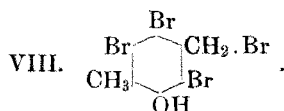
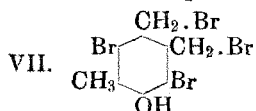
Wenn auch die damals für die Constitution des neuen Pseudocumenoltribromids gegebenen Beweise für ausreichend erachtet werden müssen, so schien es doch wünschenswerth, sie noch durch weitere Versuche zu verstärken, um an der eigenthümlichen Umlagerung, die jene Oxykörper unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erleiden, keinen Zweifel zu lassen.

Der erste Beweis für die angenommene Formel des isomeren Tribromids bestand darin, dass der Körper in den entsprechenden Alkohol übergeführt und aus diesem dann durch Natriumamalgam die beiden Bromatome herausgenommen wurden. Der entstandene Oxypseudocumylalkohol war verschieden sowohl von dem *o*-, wie von dem *p*-Oxypseudocumylalkohol, die beide bekannt waren, konnte somit nur das Meta-Derivat VI sein. Es wurde schon damals kurz darauf hingewiesen, dass ähnliche Versuche mit dem Anilinderivat angestellt worden sind, das durch Behandlung jenes Tribromids mit Anilin entsteht. Auch diese Verbindung wurde entbromt, und die Verschiedenheit des so gewonnenen Oxypseudocumylanilins, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit dem zum Vergleich dargestellten Ortho- und Para-Derivat festgestellt. Die Einzelheiten dieser Versuche sind weiter unten mitgetheilt.

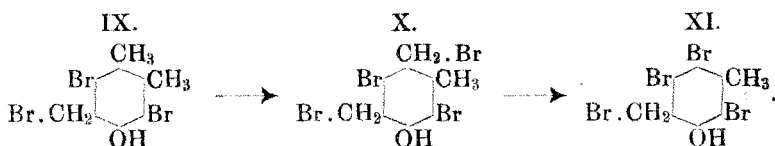
¹⁾ Diese Berichte 32, 3447, 3466 [1899].

Noch überzeugender ist folgende, früher nur angedeutete und inzwischen wesentlich erweiterte Beweisführung, die zugleich von Neuem die Gültigkeit verschiedener, bei bromirten Phenolen aufgefundener Gesetzmässigkeiten bestätigt.

Ist die angenommene Formel des isomeren Tribromids richtig, so muss es sich durch gemässigte weitere Bromirung, da paraständige Methylgruppen zuerst angegriffen werden, in ein vierfach gebromtes Derivat von der Formel VII überführen lassen. Diese Verbindung muss weiter als Pseudophenol, im Gegensatz zu dem Tribromid, bereits bei Zimmertemperatur sofort ein Bromatom an Alkohole und wässriges Aceton in Form von Bromwasserstoff abgeben. Endlich muss das Tetrabromderivat nach der von uns ¹⁾ aufgefundenen Methode des Abbaus bromirter Phenole durch feuchtes Brom schon in der Kälte in ein vierfach bromirtes *p*-Xylenol von der Formel VIII übergeführt werden, das kein Pseudophenol mehr ist, d. h. kein durch besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnetes Bromatom besitzt.



Wäre dagegen das fragliche Tribromid nicht die *Meta*-, sondern die *Ortho*-Verbindung (IX), so müssten die gleichen Reactionen zu dem vierfach gebromten Pseudocumenol von der Formel X mit zwei, und dem Tetrabrom-*p*-xylenol XI mit einem leicht beweglichen Bromatom führen:



Behandelt man nun das Tribrompseudocumenol vom Schmp. 128° bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäss mit Brom, so entsteht ein bei 151—152° schmelzendes Tetrabromderivat des Pseudocumenols, das sich in allen seinen Umsetzungen so verhält, wie man es von einem Pseudophenol der Formel VII erwarten muss, denn die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und tauscht beim Auflösen in kaltem Methylalkohol augenblicklich ein Bromatom gegen Methoxyl aus. Da der Körper schon früher von Auwers und Ebner ²⁾ dargestellt und näher untersucht worden ist, kann auf das an jener Stelle Gesagte verwiesen werden.

Auch der Abbau dieses Pseudophenols zu dem der Formel VIII entsprechenden, vierfach bromirten *p*-Xylenol ist bereits bei anderer

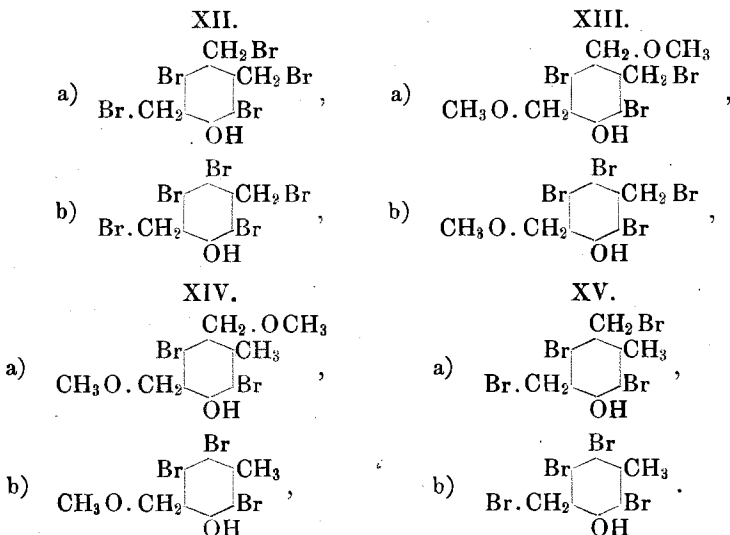
¹⁾ Diese Berichte 32, 3587 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 32, 3462 [1899]

Gelegenheit von uns¹⁾ durchgeführt worden. Den damaligen Angaben über dieses Xylenolderivat ist noch hinzuzufügen, dass es sich in verdünnten wässrigen Alkalien auflöst, in dieser Lösung aber rasch zersetzt wird; ein Verhalten, das durchaus den Gesetzmässigkeiten entspricht, die über die Einwirkung von Alkalien auf Meta-Phenolhaloide verschiedener Constitution ermittelt worden sind²⁾.

Um den Constitutionsbeweis für das isomere Pseudocumenoltribromid zu vervollständigen, war es nunmehr noch nöthig, die beiden Tetrabromderivate X und XI darzustellen und ihre Verschiedenheit von den aus dem fraglichen Tribromid erhaltenen Verbindungen zu erweisen.

Zu diesem Zweck wurden zunächst durch energische Bromirung des Pseudocumenols und des *p*-Xylenols die Pentabromderivate dieser Phenole XIIa und XIIb hergestellt. Den allgemeinen Regeln entsprechend, tauschte beim kurzen Aufkochen mit Methylalkohol die erstere Verbindung zwei, die letztere ein Bromatom gegen Methoxyl aus; es entstanden also die Methyläther von den Formeln XIIIa und XIIIb. Aus diesen Verbindungen wurde darauf das noch übrig gebliebene seitenständige Bromatom durch Zinkstaub und Eisessig herausgenommen (XIVa und XIVb), und endlich in diesen Reductiionsproducten die Methoxylgruppen wieder durch Brom verdrängt (XVa und XVb).

Folgende Formelreihen bezeichnen den eingeschlagenen Weg:



¹⁾ Diese Berichte 32, 3592 [1899].

²⁾ Auwers, diese Berichte 32, 3583 [1899].

Das so erhaltene Tetrabromid des Pseudocumenols zeigt in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit der oben erwähnten, isomeren, bei 151—152° schmelzenden Verbindung, schmilzt jedoch constant schon bei 149—150°, und ein Gemisch beider Isomeren beginnt bereits 25 Grade tiefer zu erweichen. Noch schärfer unterscheiden sich beide Körper durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Methylalkohol, denn das neue Tetrabromid liefert durch Ersatz zweier Bromatome den zweifach bromirten Dimethyläther von der Formel XIVa zurück, während aus dem isomeren Pseudophenol ein dreifach bromirter Monomethyläther entsteht:

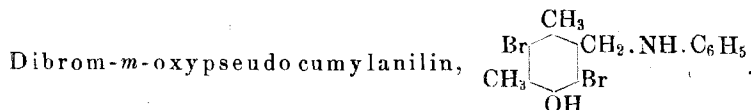


Bei den entsprechenden Xylenolderivaten zeigt sich die Verschiedenheit schon äusserlich in der Krystallform. Das aus dem Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid durch Abspaltung entstehende Tribrom-*m*-oxy-*p*-xylylbromid (VIII) krystallisirt aus Lignoïn in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln, die centriscch verwachsen sind und bei 118—119° schmelzen. Das Isomere (XI) kommt aus demselben Lösungsmittel in kurzen, derben, flachen, glasglänzenden Nadeln heraus, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt. Ein Gemisch der beiden schmilzt schon bei 90° völlig zusammen.

Ausserdem wird schon durch kalten Methylalkohol die Ortho-Verbindung (XI) in den Monomethyläther von der Formel XIVb zurückverwandelt, während das isomere Bromid (VIII) von kaltem Alkohol nicht angegriffen wird.

Die neuen Versuche ergeben somit, ebenso wie die früheren, dass das fragliche Tribromid des Pseudocumenols das Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid darstellt.

Experimenteller Theil.



Zur Darstellung dieses Körpers löst man 1 g Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid und 0.5 g (= 2 Mol.-Gew.) Anilin in je 5 ccm Benzol. Beim Vermischen dieser Lösungen tritt sofort Trübung ein; nach dreistündiger Digestion ist die Umsetzung vollendet. Man saugt das ausgeschiedene bromwasserstoffsäure Anilin ab, wäscht mit Benzol nach und lässt das Filtrat freiwillig eindunsten. Der Rückstand wird mit sehr verdünnter Essigsäure angerieben, mit Wasser

bis zum Verschwinden der Silberreaction gewaschen und noch feucht aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet kleine fettglänzende Schuppen, die bei 148—149° schmelzen, und wird sowohl von Säuren wie von verdünnten Alkalien aufgenommen. Sie löst sich ferner sehr leicht in Benzol, leicht in warmem, [verdünntem Alkohol], [schwer in Ligroïn.

0.0712 g Sbst.: 2.4 ccm N (16°, 757 mm) 0.2331 g Sbst.: 0.2281 g AgBr.

$C_{15}H_{15}ONBr_2$. Ber. N 3.56.
Gef. » 3.63.

Zur weiteren Charakterisirung wurde die Diacetylverbindung des Körpers durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Das in Wasser gegossene Product erstarrte bald und schied sich aus Methylalkohol in gruppenförmig verwachsenen, rhombischen Platten von lebhaftem Glasglanz aus. Die Substanz schmilzt constant bei 167—168° und ist ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn und kaltem Benzol.

0.4720 g Sbst.: 13.4 ccm N (17.5°, 748 mm). — 0.1775 g Sbst.: 0.1422 g AgBr.

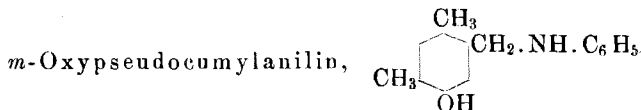
$C_{19}H_{19}O_3NBr_2$. Ber. N 2.98, Br 34.11.
Gef. » 3.23, » 34.09.

Fügt man zu der heissen alkoholischen Lösung dieses Diacetats einige Tropfen Natronlauge und erwärmt kurze Zeit, so wird die am Sauerstoff haftende Acetylgruppe abgespalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die entstandene Monoacetylverbindung durch verdünnte Essigsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper stellt kleine, rhombische Blättchen dar, ist in den gewöhnlichen organischen Mitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich und schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 216—218°.

0.3171 g Sbst.: 0.2800 g AgBr.

$C_{17}H_{17}O_2NBr_2$. Ber. Br 37.47. Gef. Br 37.58.



Um zu dieser Verbindung zu gelangen, wurde das Dibrom-*m*-oxypseudocumylanilin in möglichst wenig Alkali gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit mit Natriumamalgam behandelt. Es muss dies in grosser Verdünnung geschehen, weil durch die bei der Reaction zunehmende Alkalescenz das Natriumsalz des Phenols sich immer wieder ausscheidet. Auch empfiehlt es sich, ab und zu den Ueberschuss von Alkali durch verdünnte Schwefelsäure abzustumpfen.

Nachdem im Verlauf einer Woche auf 10 g Substanz, die in 700—800 ccm Flüssigkeit gelöst waren, etwa 2.5 kg 2-procentiges Natriumamalgam verbraucht worden waren, wurden in einer herausgenommenen Probe noch 2.20 pCt. Brom gefunden; nach abermaligem achtstägigem Reduciren betrug der Bromgehalt noch 1.91 pCt. Der Schmelzpunkt des Reactionsproducts lag bei 103°. Man setzte darauf die Reduction noch vier Tage lang bei 40—50° fort, filtrirte dann die ganze Flüssigkeit, kühlte mit Eis und gab vorsichtig verdünnte Essigsäure zu. Es schieden sich Flocken ab, die nach dem Trocknen auf Thon aus einem Gemisch von heissem Lignoïn mit wenig Benzol als amethystfarbene Nadeln auskrystallisirten.

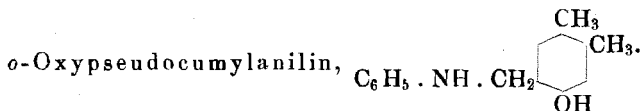
Nach längerem Kochen mit Thierkohle wurden aus der Lignoïn-Benzol-Mischung weisse, sehr feine, seideglänzende Nadeln in centrischer Anordnung erhalten. Dieses Product löste sich in Alkalien und Säuren, wurde von Alkohol und Benzol leicht, von kaltem Lignoïn garnicht, von heissem nur schwer aufgenommen, und schmolz constant bei 109—110°.

Es ist möglich, dass der wahre Schmelzpunkt der Verbindung noch etwas höher liegt, denn trotz der so lange fortgesetzten Reduction ergab eine Brombestimmung immer noch einen Gehalt von 1.63 pCt. Brom. Dementsprechend wurde der Kohlenstoffgehalt beträchtlich zu niedrig gefunden.

0.1136 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 739 mm).

C₁₅H₁₇ON. Ber. C 79.30, H 7.49, N 6.17.

Gef. » 76.96, » 7.49, » 6.27.



Diese Verbindung wird durch Condensation von *o*-Oxypseudocumylalkohol¹⁾ gewonnen, indem man den Alkohol mit der vierfachen Menge frisch destillirten Anilins 10—20 Minuten kocht. Es

¹⁾ Dieser Alkohol, der nach der Lederer-Manasse'schen Methode durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine alkalische Lösung des *as-o*-Xylenols dargestellt wird, ist bis jetzt als ein unscharf bei 108—114° schmelzendes Product beschrieben worden (Auwers und van de Povaar, Ann. d. Chem. 302, 106 [1898]). Sehr rein erhält man dagegen den Körper, wenn man nach Beendigung der Reaction nicht sofort ansäuert, sondern zuvor noch mehr concentrirte Natronlauge zugiebt. Es krystallisirt dann nach einiger Zeit das Natriumsalz des Alkohols in prächtigen Spiessen aus, die scharf abgessaugt und auf Thon abgepresst werden. Zersetzt man darauf das Salz mit verdünnter Salzsäure, so bekommt man ein Präparat, das scharf und constant bei 116° schmilzt.

empfiehlt sich, kein Steigrohr anzubringen, sondern das Erhitzen in einem hohen Erlenmeyer-Kolben vorzunehmen, damit das abgespaltene Wasser verdunsten kann und nicht immer durch Zurückfließen in das siedende Anilin ein lästiges Stossen hervorruft. Beim Erkalten scheiden sich kurze, stark lichtbrechende Nadeln in Rosetten ab, und allmählich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei. Diesen schüttelt man mit dem halben Volumen Eisessig, trägt diese Mischung unter beständigem Umrühren in Wasser ein, decantirt mehrmals, saugt schliesslich ab und trocknet das krümelige Product auf dem Wasserbade. Die Reinigung grösserer Mengen lässt sich rasch in der Weise durchführen, dass man das Rohproduct in möglichst wenig heissem Benzol löst und mit viel Ligroin ausfällt. Man erhält so die Verbindung in perlmutterglänzenden Schuppen in einer Ausbeute von 85 pCt. der Theorie.

Aus viel Ligroin und einigen Tropfen Benzol krystallisirt der Körper in zarten, seideglänzenden Nadeln, die bei 139—140° schmelzen. Er ist sehr löslich in Benzol, leicht in heissem Alkohol, kaum in Ligroin.

Löst man den Alkohol und das Anilin in Eisessig und digerirt das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man dasselbe Product gleichfalls in guter Ausbeute.

0.0976 g Sbst.: 0.2824 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1870 g Sbst.: 10.1 ccm N (12°, 748 mm).

C₁₅H₁₇ON. Ber. C 79.30, H 7.49, N 6.17.

Gef. » 78.93, » 7.63, » 6.31.

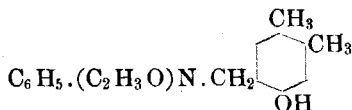
Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert das Anilinderivat eine Diacetylverbindung, die je nach der Art des Krystallisationsmittels in zwei Modificationen erhalten werden kann. Aus sehr verdünntem Alkohol oder Essigsäure krystallisiren haarfeine, lange, weisse, seideglänzende Nadeln, die constant bei 68° schmelzen und Krystallwasser enthalten. Durch längeres Liegen an der Luft verwitern die Krystalle; ebenso verlieren sie ihren Wassergehalt durch Erwärmen auf dem Wasserbade, worauf die Substanz bei 85° schmilzt. Denselben Schmelzpunkt besitzen die Krystalle, die man aus Ligroin oder besser aus niedrig siedendem (40—60°) Petroläther erhält. Es sind derbe, flache, wasserhelle Nadeln in strahliger Anordnung, die von Ligroin und Petroläther beim Erwärmen langsam, von den übrigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0.1200 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.2945 g Sbst.: 12.0 ccm N (13.5°, 761.5 mm).

C₁₉H₂₁O₃N. Ber. C 73.30, H 6.75, N 4.50.

Gef. » 72.71, » 6.46, » 4.82.

Durch alkoholisches Kali wird das Diacetat in die alkalilösliche Monoacetylverbindung von der Formel



verwandelt.

Auffallend ist, dass dieser Verseifungsprocess auch durch warme, wässrige Lauge sehr rasch bewirkt wird, während in der Regel die Acetylverbindungen bromirter Phenole durch kochendes, wässriges Alkali nicht angegriffen werden. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Verseifung schon in schwach alkalischer Suspension ein, wenn das Diacetat in leicht angreifbarer Form vorliegt, d. h. in fein vertheiltem Zustande, wie man es durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit Wasser oder auch durch Schlämmen erhält.

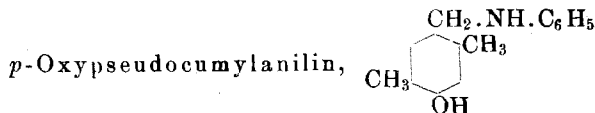
Der Grund dieser leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe mag in sterischen Verhältnissen zu suchen sein.

Dasselbe Monoacetat entsteht, wenn man die freie Anilidoverbindung mit etwa der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid verreibt. Im Laufe einer Viertelstunde löst sich unter geringer Selbsterwärmung alles auf, worauf man das Reactionsproduct in üblicher Weise weiterbehandelt.

Aus Ligroïn krystallisirt der Körper in Warzen, deren Schmelzpunkt bei 137 — 138° liegt. In Benzol und Chloroform ist die Substanz sehr leicht löslich, leicht in Eisessig und Alkohol, mässig in warmem Ligroïn, fast unlöslich in Petroläther.

0.2006 g Sbst.: 9.2 ccm N (16.5°, 762 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.35.



Die Para-Verbindung lässt sich nicht wie das Ortho-Derivat durch Kochen des entsprechenden Alkohols mit Anilin gewinnen. Auch wenn man das Gemisch mit frisch geschmolzenem Chlorzink versetzt und längere Zeit im Sieden erhält, krystallisirt der *p*-Oxypseudocumylalkohol zum grössten Theil unverändert wieder aus; Condensation hat nur spurenweise stattgefunden¹⁾.

¹⁾ Der bei diesem Versuche wieder gewonnene *p*-Oxypseudocumylalkohol schmolz scharf bei 175°, während Auwers und Ercklentz (Ann. d. Chem. 302, 116 [1898]) 165—170°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, fanden.

Die gewünschte Anilidoverbindung entsteht dagegen, freilich nur in sehr schlechter Ausbeute, wenn man den *p*-Oxypseudocumylalkohol in Eisessig löst und mit der fünffachen Menge Anilin zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten entfernt man das überschüssige Anilin mit mässig concentrirter Essigsäure, verdünnt mit viel Wasser, löst die ausgeschiedene schmierige Masse in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt schliesslich die Substanz mit Ammoniak.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in sehr kleinen, kurzen Prismen, die bei 201—202° erweichen und bei 203—204° schmelzen. In Ligroin ist die Verbindung fast unlöslich, von Eisessig und Benzol wird sie leicht aufgenommen, ebenso von Säuren und Alkalien.

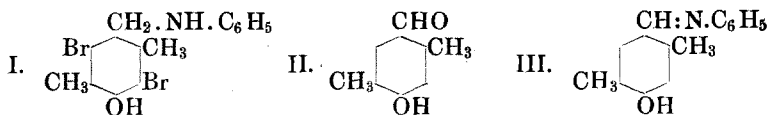
0.1920 g Sbst.: 0.5384 g CO₂, 0.1310 g H₂O.

C₁₅H₁₇ON. Ber. C 79.30, H 7.49.

Gef. » 76.49, » 7.58.

Da nur sehr geringe Mengen der schwierig zu erhaltenden Substanz zur Verfügung standen, musste auf die Wiederholung der Analyse, die erheblich zu wenig Kohlenstoff ergeben hatte, verzichtet werden.

Versuche, den Körper durch Reduction des leicht zugänglichen Dibrom-*p*-oxypseudocumylanilins (I) zu gewinnen, scheiterten, da es wie bei der analogen Meta-Verbindung nicht gelang, ein vollkommen bromfreies Product zu erhalten.

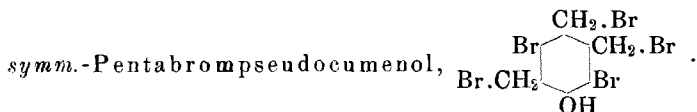


Dagegen liess sich das gleiche Anilidoderivat auf folgendem Wege darstellen: Der aus *p*-Xylenol nach der Gattermann'schen Methode erhaltliche Dimethyl-*p*-oxybenzaldehyd¹⁾ von der Formel II wurde durch kurzes Aufkochen mit Anilin in die gleichfalls schon bekannte (a.a.O.) Verbindung III umgewandelt, die darauf durch Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung zu dem gewünschten Anilidoderivat reducirt werden konnte.

Auch auf diesem Wege waren die Ausbeuten leider so gering, dass die schliesslich erhaltene Menge reinen Körpers zu einer Analyse nicht ausreichte, doch stimmte das so gewonnene Präparat in Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlig mit der oben beschriebenen Verbindung überein; auch zeigte eine Mischung beider Präparate keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Durch diese beiden verschiedenen Darstellungsweisen ist die Constitution der Anilidoverbindung mit genügender Sicherheit festgestellt.

¹⁾ Steckhan, Inaug.-Diss., Heidelberg 1900.



Durch Erhitzen von 5 g Dibrompseudocumenol mit 30 g Brom, während 8—10 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 130°, entsteht ein fünffach gebromtes Pseudocumenol. Beim Oeffnen des Rohres entweichen stürmisch grosse Mengen von Bromwasserstoff; den Rest und den Ueberschuss von Brom verjagt man rasch auf dem Wasserbade, nachdem man das Rohr mit einigen Cubikcentimetern Eisessig nachgespült hat. Noch ehe aller Eisessig verdunstet ist, lässt man erkalten und streicht die Krystallmasse auf Thon. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus viel Eisessig lässt sich der Schmelzpunkt auf 172—174° bringen.

Bei Anwendung von reinem Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid, das man mit der fünffachen Menge Brom 10 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, erhält man ein scharf bei 174° schmelzendes Pentabromid in einer Ausbeute von 85 pCt. der Theorie.

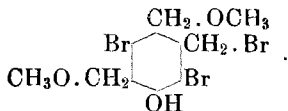
Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in Rosetten von kleinen, spröden Nadeln, die sich in diesem Mittel in der Wärme leicht, in der Kälte schwer lösen. In Benzol und Chloroform ist der Körper leicht löslich, in Ligroïn unlöslich. Von kaltem Methylalkohol wird er kaum angegriffen, beim Kochen aber in den unten beschriebenen alkalilöslichen Dimethyläther übergeführt, während er selbst in wässrigem Alkali nicht löslich ist.

Wenn man das Pentabromid in Aether löst und bei Zimmertemperatur mit Salzsäure und Zink behandelt, so wird es innerhalb zweier Tage zu Dibrompseudocumenol reducirt, während die Reduction mit Zinkstaub in heisser Eisessiglösung kein einheitliches Product liefert.

0.1220 g Sbst.: 0.2157 g AgBr.

$C_9H_7OBr_5$. Ber. Br 75.34. Gef. Br 75.21.

Dimethyläther des Tribrom-oxy-pseudocumylen-*m*-glykols,

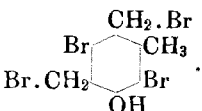


3 g Pentabromid werden mit 30 g Methylalkohol bis eben zur Lösung gekocht; nach dem Erkalten fällt man das Reductionsproduct durch tropfenweisen Zusatz von Wasser unter kräftigem Durchschütteln aus und krystallisirt die auf dem Wasserbade getrocknete Substanz aus Ligroïn um.

Der Körper bildet strahlig angeordnete Nadeln vom Schmp. 113° — 114° und löst sich, mit Ausnahme von Ligoïn und Petroläther, in organischen Mitteln schon in der Kälte leicht auf.

0.2086 g Sbst.: 0.2702 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_3Br_3$. Ber. Br 55.43. Gef. Br 55.11.

Dibrom-oxy-pseudocumylen-*m*-bromid, 

Um zu diesem Körper zu gelangen, nimmt man zunächst aus der eben beschriebenen Verbindung durch partielle Reduction das in der Seitenkette befindliche Bromatom heraus. Man versetzt zu dem Zweck die Lösung der Substanz in heissem Eisessig mit einer Messerspitze voll Zinkstaub. Die Flüssigkeit schäumt stark auf und wird sofort vom ungelösten Zink abfiltrirt. Fügt man zu dem erkalteten Filtrat Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der milchigen Flüssigkeit ein gelbes Oel ab, das nach 24 Stunden zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Zur Weiterverarbeitung ist das Product genügend rein.

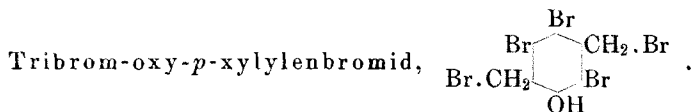
Will man diese Substanz, den Dimethyläther des Dibrom-oxy-pseudocumylen-*m*-glykols, auf einen constanten Schmelzpunkt bringen, so verreibt man das Rohproduct mit möglichst wenig bei 40 — 50° siedendem Petroläther und saugt scharf ab. Beim Schütteln dieses körnigen Products mit viel heissem Wasser bekommt man eine Emulsion, aus der sich bei langsamem Abkühlen sehr kleine, dicht verfilzte, schneeweisse Nadelchen ausscheiden. Diese schmelzen scharf bei 94° und sind in allen organischen Mitteln äusserst leicht löslich.

Der Ersatz der beiden Methoxylgruppen dieses Zwischenkörpers durch Brom vollzieht sich sehr leicht, wenn man das Rohproduct in siedendem Eisessig auflöst und Bromwasserstoff einleitet. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine herausgenommene Probe sich nicht mehr in Alkali löst, was bei einem lebhaften Gasstrom nach etwa einer Viertelstunde erreicht ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das gebildete Tetrabromid aus und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Diese Verbindung krystallisirt in rosettenförmig verwachsenen, glänzenden Nadelchen, ist in Benzol leicht, in Ligoïn und kaltem Eisessig schwer löslich und schmilzt bei 149 — 150° .

0.0822 g Sbst.: 0.1368 g AgBr.

$C_9H_8OBr_4$. Ber. Br 70.79. Gef. Br 70.81.

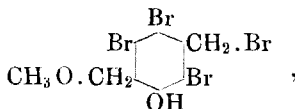


symm.-Pentabrom-*p*-xylenol.

Ein Gemisch von Tribrom-*p*-xylenol und der fünffachen Gewichtsmenge Brom erhitzt man im Rohr während drei Stunden langsam steigend bis auf 130° und hält dann diese Temperatur noch 5—6 Stunden ein. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt des Rohres mit Eisessig heraus, verjagt das überschüssige Brom auf dem Wasserbade und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus Eisessig um.

Dieses bei 184° schmelzende Pentabromid des *p*-Xylenols ist bereits früher¹⁾ durch Abbau des oben erwähnten, fünffach gebromten Pseudocumenols durch Brom dargestellt und beschrieben worden.

Durch kurzes Aufkochen mit Methylalkohol wird die Verbindung durch Austausch eines Bromatoms gegen Methoxyl in den alkalilöslichen Methyläther des Tribrom-oxy-*p*-xylylenbromhydrins,



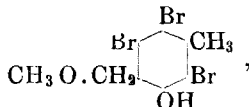
übergeführt. Die Reindarstellung dieser Substanz erfolgt in der üblichen Weise; zum Schluss krystallisirt man sie aus Methylalkohol um, aus dem sie sich in compacten Krusten abscheidet.

Der Körper ist in Benzol sehr leicht löslich, leicht in Eisessig und heissem Alkohol, weniger leicht in Methylalkohol, schwer in Ligroin. Schmp. 125—126°.

0.2118 g Sbst.: 0.3410 g AgBr.

$C_9H_5O_2Br_4$. Ber. Br 68.37. Gef. Br 68.52.

Die Reduction dieser Verbindung zum Methyläther des Tribrom-o-oxy-*p*-xylylalkohols,

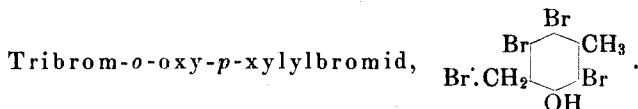


wird in der oben beschriebenen Weise durch Zinkstaub und Eisessig bewirkt. Aus einer lauwarmen Mischung von einem Theil Methylalkohol und drei Theilen Wasser kann man den Körper umkrystallisiren. Er bildet kleine Nadeln, die in allen organischen Mitteln sehr leicht löslich sind, und schmilzt constant bei

0.1600 g Sbst.: 0.2336 g AgBr.

$C_9H_5O_2Br_3$. Ber. Br 61.70. Gef. "

¹⁾ Diese Berichte 32, 3593 [1899].



In eine Lösung von 5 g des eben beschriebenen Methyläthers in 20 ccm heissem Eisessig leitet man 5—10 Minuten einen lebhaften Strom von Bromwasserstoff.

Das Ende der Reaction giebt sich durch das Ausrystallisiren des Reactionsproductes zu erkennen. Nach völligem Erkalten saugt man die Substanz ab, wäscht wiederholt mit wenig Eisessig nach, trocknet auf dem Wasserbade und krystallisirt schliesslich aus Ligoïn unter Zusatz von Thierkohle um. Der Körper stellt kurze, derbe, flache, glasglänzende Nadeln dar, schmilzt bei 117° und ist in Benzol sehr leicht löslich, leicht in Chloroform, mässig in Eisessig und siedendem Ligoïn.

0.1576 g Sbst.: 0.2724 g AgBr.

$C_8H_6OBr_4$. Ber. Br 73.05. Gef. Br 73.53.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

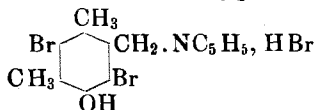
25. O. Anselmino: Ueber einige Derivate von Phenolbromiden.

(Eingegangen am 30. December 1901.)

Zur Ergänzung früherer¹⁾ Mittheilungen über Gesetzmässigkeiten, die an Meta-Phenolbromiden und Pseudophenolen, sowie beim Abbau von Phenolen durch Bromirung beobachtet worden sind, mögen die folgenden Angaben über Gewinnung und Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen dienen, die bei Gelegenheit jener Versuche dargestellt, aber noch nicht näher beschrieben worden sind.

Zunächst einige Notizen über Abkömmlinge und Verwandte des zweiten Pseudocumenoltribromids.

Bromhydrat des Dibrom-*m*-oxypseudocumylpyridins,



Versetzt man eine Lösung von 0.5 g Dibrom-*m*-oxypseudocumylbromid in 5 ccm Benzol mit 0.1 g Pyridin in 5 ccm Benzol, so trübt sich die anfangs klare Mischung mehr und mehr, und nach vierstün-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3466, 3583, 3587 [1899]. Vergl. auch die vorstehende Mittheilung.