

o-Nitrobenzyliden-äthyl-amin.

Ebenso bildet sich bei Zusatz von Aethylamin zu *o*-Nitrobenzaldehyd ein hellgelbes Öl, das zu reinigen aber nicht gelang, da es bei der Destillation im luftverdünnten Raume sich stets zersetze.

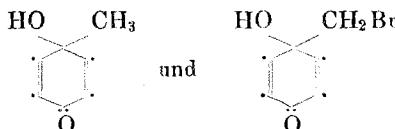
65. K. Auwers und A. Sigel: Ueber die Constitution der Oxydationsproducte halogenirter Pseudophenole.

(Eingeg. am 11. Jan. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Einleitung.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf gewisse, zumal halogenreiche, Phenole und Pseudophenole entstehen, wie zuerst von Zincke¹⁾, später von Auwers²⁾ beobachtet worden ist, alkaliunlösliche Oxydationsproducte, die ein Atom Sauerstoff mehr als die Ausgangsmaterialien enthalten. Vielfach lassen sich hierbei als Zwischenproducte Nitroverbindungen isoliren, die gleichfalls unlöslich in Alkalien sind.

Die bisherigen Untersuchungen haben für diese Körper die von Zincke vorgeschlagenen Formeln

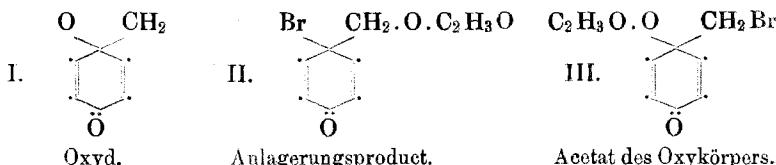


wahrscheinlich gemacht, doch fehlte bis jetzt ein strenger Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung. Ausserdem ergaben sich beim Studium der aus den oxydirten Pseudophenolen erhaltenen Umwandlungsproducte Schwierigkeiten. Wie Zincke fand, spalten diese Verbindungen bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali leicht ein Molekül Bromwasserstoff ab und liefern dabei indifferente Substanzen, die Zincke als Oxyde von dem Schema I betrachtet. An diese Substanzen kann umgekehrt mit verschiedener Leichtigkeit ein Molekül eines Säurehaloids angelagert werden; wählt man hierzu Acetylchlorid, so entstehen Additionsproducte, die mit den Acetylderivaten der ursprünglichen Oxykörper gleiche Zusammensetzung besitzen, aber ver-

¹⁾ Diese Berichte **28**, 3121 [1895]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **56**, 157 [1897].

²⁾ Diese Berichte **30**, 757 [1897]; **32**, 3440 [1899]; Ann. d. Chem. **302**, 153 [1898].

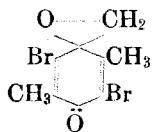
schieden von ihnen sind. Diese Isomerie soll nach Zincke ihren Ausdruck in den Formeln II und III finden:



Mit der hier für die Additionsprodukte angenommenen Formel war indessen ihr Verhalten gegen reducirende Mittel schwer in Einklang zu bringen, und dies erweckte Zweifel an der Richtigkeit ihrer Formel, damit zugleich aber auch an der Formulirung der Oxyde und ihrer Stammsubstanzen, der Oxykörper.

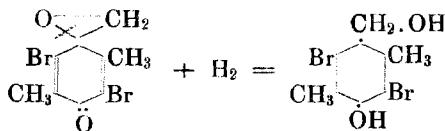
Aus diesem Grunde haben wir die von Auwers und Ebner¹⁾ begonnene Untersuchung des aus dem gewöhnlichen Pseudocumenol-tribromid entstehenden Oxydationsproduktes weiter geführt und uns bemüht, die Formeln dieses Körpers und seiner Umwandlungsprodukte sicher zu begründen.

In erster Linie haben wir uns mit dem bereits früher beschriebenen Oxyd beschäftigt, dem nach Zincke die Formel



zu ertheilen ist. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Formel durfte als erbracht gelten, wenn es gelang zu zeigen, dass in diesem Körper am paraständigen Kernkohlenstoffatom sowohl eine Methylengruppe, als auch ein Sauerstoffatom haftet.

Ohne Schwierigkeit liess sich dies für die Methylengruppe beweisen, denn das Oxyd konnte durch kurzes Autkochen mit Zinkstaub und Essigsäure glatt und annähernd quantitativ in den Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylalkohol vom Schmp. 166° übergeführt werden, entsprechend der Gleichung:



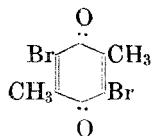
Schwieriger gestaltet sich dagegen der Nachweis, dass auch das eine Sauerstoffatom an das paraständige Kohlenstoffatom gebunden ist.

Allerdings wurde bald eine Reaction aufgefunden, die dies recht wahrscheinlich machte. Behandelte man nämlich eine Lösung des

¹⁾ Diese Berichte 32, 3454 [1899].

Oxyds oder des Anlagerungsproductes aus Oxyd und Acetylchlorid in Eisessig mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so trat nach einigen Augenblicken eine energische Reaction ein, die, einmal im Gange, durch Abkühlen nicht mehr gehemmt werden konnte. Die Flüssigkeit färbte sich rasch dunkelroth, und es traten dabei äusserst stechend riechende Dämpfe auf, die sich als Formaldehyd erwiesen. Beim Erkalten schieden sich schwärzlich-rothe Nadeln eines Körpers aus, der sich durch Sublimiren reinigen liess, dabei aber seine Farbe behielt. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 169°.

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass dieses Product trotz seines auffälligen Aussehens und des etwas niedrigeren Schmelzpunktes nichts Anderes als das bekannte **Dibromphloron** oder **Dibrom-p-xylochinon**,



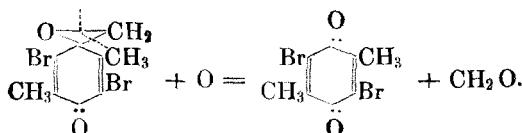
war, das in reinem Zustande bei 184° schmilzt.

Nachdem die Natur dieses Körpers erkannt war, gelang es übrigens durch andauerndes Kochen mit Alkohol oder Benzol den Schmelzpunkt schliesslich gleichfalls bis auf 184° zu bringen.

Andererseits zeigten besondere Versuche, dass man auch aus reinem Phloron ein Dibromderivat von der gleichen dunkelrothen Farbe und dem Schmp. 169° erhält, wenn man die Bromirung in Eisessig ohne besondere Vorsichtsmaassregeln ausführt.

Endlich wurde das Chinon auch durch Zinkstaub und Eisessig in das zugehörige Hydrochinon verwandelt, das bei 174—175° schmilzt.

Die Entstehung des Dibromphlorons aus dem Oxyd entspricht der Gleichung



Wenn auch dieses Schema an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt, und auch die Ausbeuten an dem Chinon verhältnissmässig gut sind, so verläuft der Process doch so gewaltsam, dass ihm für den zu erbringenden Constitutionsbeweis nur wenig Werth beigelegt werden konnte.

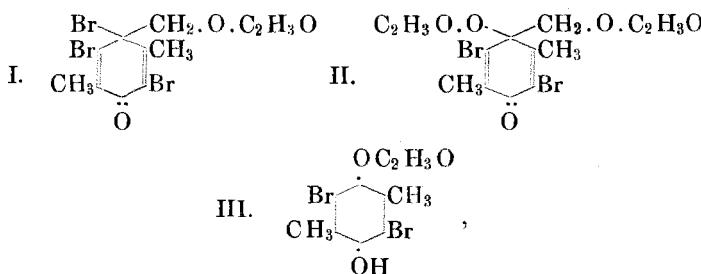
Versuche, durch Anwendung milderer Mittel Zwischenproducte zu fassen, scheiterten. Beispielsweise wurde das Oxyd zu diesem Zweck

in Methyl- oder Aethyl-Alkohol gelöst und mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure behandelt; immer entstand theils das Dibromphloron allein, theils ein Gemisch von diesem Chinon mit dem entsprechenden Hydrochinon.

Wir brachen daher diese Versuche ab und wandten uns dem Studium des Anlagerungsproductes aus Acetylchlorid und Oxyd zu. Reductionsversuche blieben erfolglos, denn entweder trat keine Reduction ein, oder die entstehenden Producte liessen sich trotz grösster Mühe nicht in reinem Zustande isoliren. Ebenso verlief die Verseifung des Körpers mit Natronlauge anfangs nicht in der gewünschten Weise, indem sich auch bei dieser Behandlungsweise sofort Gemische von Dibromphloron und dem zugehörigen Hydrochinon bildeten, also die am paraständigen Kohlenstoffatom haftenden Gruppen abgespalten wurden.

Mehr Erfolg hatten ähnliche Versuche mit dem Diacetat, das Auwers und Ebner aus dem erwähnten Anlagerungsproduct durch Austausch eines Bromatoms gegen den Rest der Essigsäure gewonnen hatten. Durch vorsichtiges Verseifen unter Kühlung mit möglichst wenig überschüssiger Natronlauge liess sich aus dieser Verbindung ein wohlkristallisirter Körper gewinnen, der bei 139° schmolz und sich als die Monoacetylverbindung des Dibromhydro-*p*-xylochinons herausstellte, denn er konnte durch Verseifung in dieses Phenol, durch weitere Acetylierung aber in dessen Diacetat übergeführt werden.

Vergleicht man die nach Zincke dem Additionsproduct und dem Diacetat zukommenden Formeln (I und II) mit der Formel des eben erwähnten Monoacetats (III)



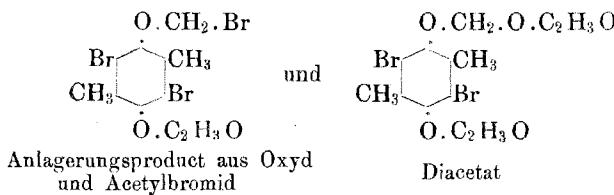
so muss das Ergebniss der Verseifung sehr überraschen, da nicht einzusehen ist, warum bei diesem in der Kälte verlaufenden Process die am Kern haftende Gruppe $.CH_2.O.C_2H_3O$ abgespalten werden soll.

Noch auffallender gestaltete sich aber die Sachlage, als man fand, dass auch bei der Verseifung des Anlagerungsproductes aus Oxyd und Acetylchlorid gleichfalls die Monoacetylverbindung des Dibromhydrophlorons vom Schmp. 139° entsteht, nur muss man hierbei noch

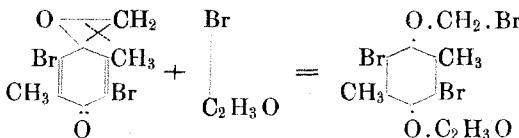
grössere Vorsicht anwenden als bei der Verseifung des Diacetats. Schliesslich stellte sich heraus, dass diese Umwandlung des Additionsproductes in das Monoacetat sogar schon durch längeres Kochen mit Aceton und Wasser bewirkt werden kann; ein geringer Säurezusatz beschleunigt hierbei die Reaction wesentlich.

Es leuchtet ein, dass mit diesem Reactionsverlauf die oben für das Anlagerungsproduct gegebene Formel unvereinbar ist. Aus der Thatsache, dass auch die mildesten verseifenden Mittel aus diesem Körper eine Methylengruppe und entweder ein Bromatom oder einen Essigsäurerest abspalten, geht vielmehr hervor, dass diese Gruppen und Atome nicht am paraständigen Kernkohlenstoffatom haften, sondern höchst wahrscheinlich durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms mit ihm verknüpft sind. Da andererseits ein Essigsäurerest bei diesen Verseifungsprocessen erhalten bleibt, so ist weiter anzunehmen, dass dieser schon in den ursprünglichen Körpern an einem Phenolsauerstoffatom haftet.

Man gelangt auf diese Weise für das Additionsproduct und das Diacetat zu den Formeln:



und die Anlagerung von Acetylchlorid an das Oxyd würde darnach durch die Gleichung:

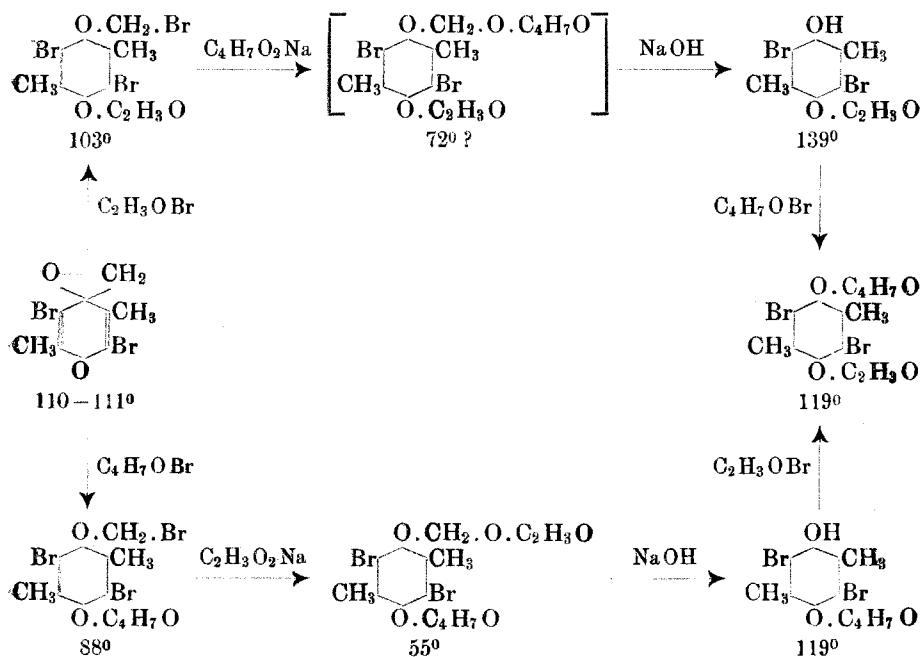


dargestellt werden können.

Falls sich die eben für das Anlagerungsproduct entwickelte Formel streng beweisen liess, so war damit festgestellt, dass auch der Sauerstoff der Gruppe $\cdot\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot$ im Oxyd am paraständigen Kohlenstoffatom des Kerns haftet, und die Constitution des Oxyds völlig aufgeklärt.

Dieser Beweis wurde durch Darstellung einer Reihe gemischter Ester erbracht, die sich in ein gemeinschaftliches Endprodukt überführen liessen. Das Oxyd wurde durch Behandlung einmal mit Acetylchlorid, das andere Mal mit Isobutyrylchlorid in die entsprechenden Anlagerungsproducte umgewandelt. Durch Kochen dieser Substanzen mit isobuttersaurem Natrium einerseits, mit Natriumacetat

andererseits wurden aus ihnen isomere gemischte Acetyl-Isobutyryl-Verbindungen gewonnen. Beim Verseifen spalteten beide Körper die Methylengruppe mit dem daran haftenden Isobutyryl- oder Acetyl-Rest ab, und es entstand im ersten Falle eine Monoacetylverbindung, im zweiten eine Monoisobutyrylverbindung des Dibromhydro-*p*-xylochinons. Als endlich diese beiden Ester nach der Methode von Einhorn und Hollandt mit Acetylchlorid bzw. Isobutyrylchlorid in Pyridinlösung behandelt wurden, erhielt man aus beiden den gleichen gemischten Acetylisobutyrylester des genannten Hydrochinons. Die folgende Formelreihe giebt einen Ueberblick über die einzelnen Körper:

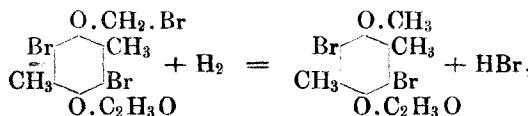


Alle diese Verbindungen stellen wohlkristallisierte Körper mit scharfen Schmelzpunkten dar, die bei der Analyse der Theorie entsprechende Werthe lieferten, mit einziger Ausnahme der Isobutyrylverbindung, die aus dem Bromacetat durch Kochen mit isobuttersaurem Natrium erhalten wurde. Von diesem Körper konnten aus unbekannten Gründen keine stimmenden analytischen Werthe erhalten werden; seine Formel ist daher in der Uebersicht eingeklammert und der Schmelzpunkt mit einem Fragezeichen versehen worden. Da jedoch der Körper durch vorsichtige Behandlung mit Natronlauge unter Abspaltung des Isobuttersäurerestes in die Monoacetylverbindung des

Dibrom-*p*-xylohydrochinons übergeht, so kann an seiner Constitution nicht wohl gezweifelt werden. ~

Durch diese Versuchsreihe ist der gewünschte Beweis für die Richtigkeit der oben für das Anlagerungsproduct und das Diacetat aufgestellten Formeln erbracht worden; damit aber gleichzeitig die Richtigkeit der Zincke'schen Oxydformel erwiesen.

Bei der theoretischen Wichtigkeit, die aus verschiedenen Gründen einer sicheren Bestimmung der Constitution des Oxyds und seiner Additionsproducte zukommt, schien es wünschenswerth, diesem ersten Beweis einen zweiten zur Seite zu stellen. Versuche, das Anlagerungsproduct aus Oxyd und Acetylchlorid durch Reduction in den Monomethyläther des monoacetylirten Dibromhydrophlorons überzuführen:



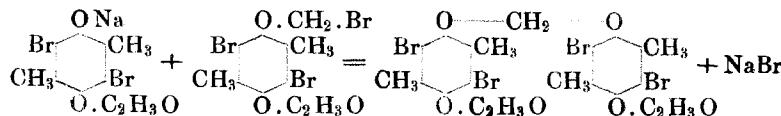
blieben erfolglos; denn entweder entstand das oben erwähnte Diacetat oder ein nicht zu trennendes Gemisch von verschiedenen Körpern. Auch der Versuch einer Synthese des vielfach besprochenen Additionsproductes aus dem Monoacetat des Dibromhydrophlorons und Methylenbromojodid, CH_2BrJ , nach der Gleichung



scheiterte, da es nicht gelang, genügende Mengen völlig reinen Methylenbromojodids darzustellen.

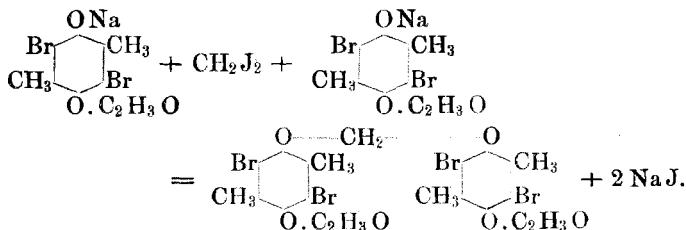
Mehr Glück hatten wir mit einer dritten Versuchsreihe, die einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der oben gegebenen Formel des Additionsproducts und damit auch der Oxydformel lieferte.

Lässt man das Natriumsalz des monoacetylirten Dibromhydrophlorons auf das Anlagerungsproduct von Acetylchlorid an das Oxyd einwirken, so muss, wenn die oben gegebenen Formeln richtig sind, entsprechend der Gleichung



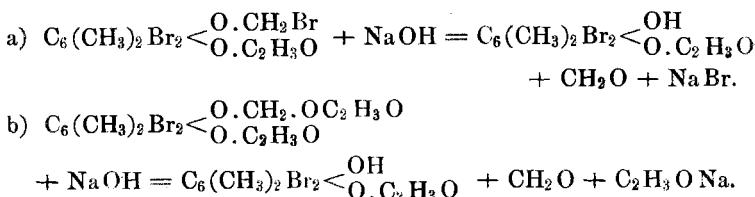
ein Methylenäther entstehen. Weiter musste sich aber die gleiche Verbindung durch Umsetzung von einem Molekül Methylenjodid mit

zwei Molekülen der Monoacetylverbindung des Dibromhydrophlorons gewinnen lassen:

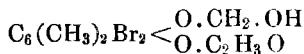


Thatsächlich wurden in beiden Fällen identische Producte erhalten. Das auf dem ersten Wege gewonnene Präparat schmolz bei 2020°, das Vergleichspräparat, dessen Reinigung Schwierigkeiten bot, bei 2000°; eine Mischung beider bei 2010°.

Nachdem durch diese Versuche die Formeln des Anlagerungsproductes von Acetylchlorid an das Oxyd und der daraus entstehenden Diacetylverbindung richtig gestellt sind, ist die Bildung des Dibromhydrophloronmonoacetats aus diesen Substanzen leicht verständlich. Die Verseifung dieser Körper entspricht nämlich den Gleichungen:



Dass die Spaltung so überaus leicht, im ersten Falle schon durch kochendes Wasser, bewirkt wird, bietet nichts Auffälliges, da diese Körper äther- und ester-artige Derivate des Formaldehyds darstellen, derartige Verbindungen aber vielfach leicht zersetzt werden. So wird z. B. das Formaldehydmethylacetat, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, ein Körper, der mit dem Diacetat in Vergleich gestellt werden kann, durch Wasser oder Alkalien in Essigsäure, Methylalkohol und Trioxymethylen zerlegt¹⁾. Aehnlich zerfällt das Chloraldehydalkoholat, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, das der bei der Verseifung des Additionsproductes wohl zunächst entstehenden Verbindung

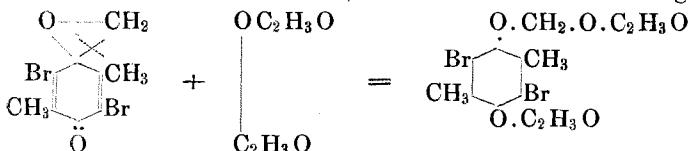


entspricht, durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Chloraldehyd und Alkohol²).

¹⁾ Abeljanz, Ann. d. Chem. 164, 222 [1872].

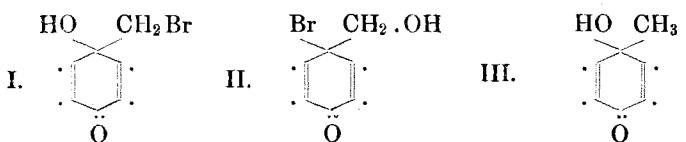
²⁾ Friedel, diese Berichte 10, 492 [1877].

Erwähnt sei schliesslich noch, dass sich unter bestimmten Bedingungen auch Säureanhydride an das Oxyd anlagern lassen. Lässt man z. B. auf eine Lösung des Oxyds in Essigsäureanhydrid trocknen Bromwasserstoff einwirken, so erhält man, neben dem durch Anlagerung von Acetylchlorid entstehenden Körper, auch reichliche Mengen des mehrfach erwähnten Diacetats, das sich nach der Gleichung



gebildet hat.

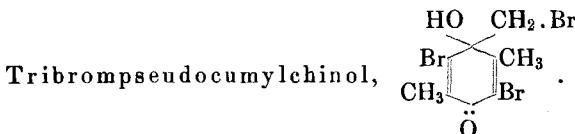
Ans der nunmehr mit Sicherheit festgestellten Formel der Zincke'schen Oxyde ergiebt sich für die Oxydationsprodukte der Pseudophenole, aus denen sie durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen, mit gleicher Sicherheit das Schema I, da die sonst noch in Betracht kommende Formel II bereits durch frühere Versuche ausgeschlossen worden ist:



Bei der weitgehenden Aehnlichkeit, die zwischen den Oxydationsproducten der Phenolbromide und denen der gewöhnlichen Phenole herrscht, darf man aber das für Erstere bewiesene Constitutionsschema ohne weiteres auf Letztere übertragen; an der Richtigkeit der Formel (III), die Zincke diesen Verbindungen gegeben hat, ist daher auch nicht mehr zu zweifeln.

Da für derartig constituirte Verbindungen von Bamberger¹⁾ der Sammelnname Chinole vorgeschlagen worden ist, soll in der folgenden Zusammenstellung der experimentellen Daten diese Bezeichnungsweise angewendet werden.

Experimenteller Theil.



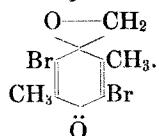
Die Hauptmenge dieses als Ausgangsmaterial dienenden Körpers wurde nach der von Auwers und Ebner (a. a. O.) gegebenen Vor-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3607 [1900].

schrift dargestellt. Bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen fiel es auf, dass beim vorsichtigen Eindunsten ein Gemisch zweier verschiedener Körper hinterblieb. Die in grösserer Menge vorhandene Substanz erwies sich nach einmaligem Umkristallisiren aus absolutem Alkohol als reines Dibromphloron. Die Bildung dieses Chinons lässt sich bei dem heftigen Verlauf der Oxydation nicht vermeiden und ist wahrscheinlich der Hauptgrund dafür, dass die Ausbeute an Oxykörper in der Regel 40 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmaterials nicht übersteigt.

Eine zweite Darstellungsweise des Chinols, die etwa gleiche Ausbeute liefert, beruht auf der Einwirkung von Stickoxyden auf die benzolische Lösung des Pseudocumenoltribromids. Löst man 10 g dieser Substanz in 15 g Benzol und leitet unter Kühlung $\frac{1}{2}$ Stunde Stickstoffdioxyd, das durch Erhitzen von Bleinitrat entwickelt wird, in diese Lösung ein, so scheiden sich beim langsamem Verdunsten der Flüssigkeit, neben ölichen Producten, Krystalle des Chinols aus. Nach einmaligem Umkristallisiren aus Benzol, Eisessig oder Ligroin ist die Substanz rein und schmilzt constant bei 158° . Aus 10 g wurden 4 g Chinol gewonnen. Zwischenproducte, etwa ein Nitrokörper, konnten nicht gefasst werden.

Oxyd aus Tribrompseudocumylchinol,



Es ist schon von Auwers und Ebner bemerkt worden, dass bei der Darstellung dieses Körpers gewisse Vorsichtsmaassregeln eingehalten werden müssen; vor allem ist darauf zu sehen, dass ein Ueberschuss von Alkali vermieden und unter Eiskühlung gearbeitet wird. Als Krystallisationsmittel ist an Stelle des früher benutzten Eisessigs wasserfreier Methylalkohol zu empfehlen, denn durch einmaliges Umkristallisiren aus diesem Mittel erhält man ein Product vom constanten Schmp. $110-111^{\circ}$, statt $109-110.5^{\circ}$, wie früher gefunden wurde.

Sehr glatt lässt sich das Oxyd auch aus dem Chinol durch Einwirkung der äquimolekularen Menge frisch gefällten Silberoxyds gewinnen, doch ist dieses Verfahren kostspielig und zeitraubend. Beispielsweise wurden 3 g Oxykörper in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Anreibung von Silberoxyd aus 1.4 g Silbernitrat zwei Tage auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit war alles Silbernitrat in Halogensilber verwandelt, das abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Die wässrig-acetonische Lösung wurde darauf durch Kochen mit Thierkohle möglichst ent-

färbt und nach dem Abfiltriren verdunsten gelassen. Hierbei schied sich das Oxyd in weissen, langen Prismen vom Schmp. 111—112° ab. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Ein Versuch, nascirende Blausäure in ätherischer Lösung an das Oxyd anzulagern, verlief ergebnisslos. Ebenso wenig lagerte sich Jodmethyl beim Erhitzen im Rohr auf 100° an.

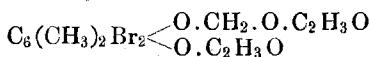
Frisch destillirtes Acetylchlorid vereinigt sich dagegen, wie bereits früher mitgetheilt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Reaction mit dem Oxyd zu einem Additionsproduct, das nach unseren Versuchen als der Brommethyläther des Dibromhydro-*p*-xylochinonmonoacetats, $C_6(CH_3)_2Br_2 \begin{array}{l} \text{O} \cdot CH_2 \text{Br} \\ \text{O} \cdot C_2H_3O \end{array}$, aufzufassen ist. Durch zweimaliges Umkristallisiren aus Methylalkohol erhält man den reinen Körper vom Schmp. 103°. Die hierbei auftretenden Dämpfe von Formaldehyd beweisen jedoch, dass ein Theil der Substanz eine weiter gehende Zersetzung erfahren hat.

Da nach dieser Methode ein sehr grosser Ueberschuss von Acetylchlorid zur Bildung des Anlagerungsproducts nöthig ist, versuchte man auf die benzolische Lösung des Oxyds molekulare Mengen Acetylchlorid einwirken zu lassen. Unter Selbsterwärmung trat Reaction ein; nach dem Verdunsten erwies sich jedoch die Ausbeute so schlecht, dass von der Darstellung grösserer Mengen des Körpers auf diesem Wege abgesehen werden musste.

Bromwasserstoff wirkt in der Kälte auf die Verbindung nicht ein; leitet man aber in eine heisse, essigsäure Lösung der Substanz Bromwasserstoffgas ein, so entsteht das Dibromphloron vom Schmp. 184°.

Bei den verschiedensten Reductionsversuchen blieb der Körper unverändert; so konnte durch sechsstündige Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung der Acetylverbindung weder in der Kälte, noch bei der Digestion auf dem Wasserbade, irgend eine Wirkung hervorgerufen werden.

Durch Kochen mit Zinkstaub oder Natriumacetat in Eisessiglösung wird das Brom der Seitenkette in ganz kurzer Zeit völlig abgespalten unter Bildung des gleichfalls schon früher beschriebenen, bei 95° schmelzenden Diacetats, dem nunmehr die Formel



zu ertheilen ist.

Ein Gemisch dieser beiden Körper entstand, wie eingangs erwähnt, als in eine gut gekühlte Lösung des Oxyds in Essigsäureanhydrid ein langsamer Strom möglichst trocknen Bromwasserstoffgases $1/2$ Stunde lang eingeleitet wurde. Nach dem Absaugen des überschüssigen Bromwasserstoffs liess man das Essigsäureanhydrid langsam verdunsten, wobei ein gegen wässriges Alkali beständiges

Product hinterblieb, das nach mehrmaligem Umkristallisiren zwischen 95° und 97° schmolz. Eine Brombestimmung lieferte folgenden Werth:

0.1320 g Sbst.: 0.1504 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$ (Anlagerungsproduct). Ber. Br 55.68. Gef. Br 48.48.

$C_{13}H_{14}O_5Br_2$ (Diacetat). Ber. Br 39.02.

War die Substanz, wie die Analyse anzudeuten schien, ein Gemenge von Anlagerungsproduct und Diacetat, so berechnet sich aus dieser Brombestimmung, dass das Gemisch aus 56.78 pCt. Additionsproduct und 43.22 pCt. Diacetat bestand. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung und gleichzeitig die Rechnung zu prüfen, wurden 0.1500 g des Gemisches in kochendem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.1 g halogenfreiem Natriumacetat in Eisessig 10 Minuten gekocht, um das vermutliche Gemisch in reines Diacetat überzuführen. Nach dieser Zeit war die Bromabspaltung beendet. Das Reactionsproduct wurde darauf nach dem Erkalten vorsichtig mit destillirtem Wasser ausgefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und im Filtrat das vorhandene Brom quantitativ bestimmt.

0.1500 g Sbst.: 0.0372 g AgBr.

Wäre die Substanz reines Bromacetat gewesen, so hätten 0.06543 g Bromsilber gebildet werden müssen. Aus dem Verhältniss beider Zahlen berechnet sich, dass in dem Gemisch 56.84 pCt. Bromacetat enthalten waren, was mit dem aus der Bestimmung des Gesamtbromgehalts abgeleiteten Werth vorzüglich übereinstimmt. Zudem schmolz das Product nunmehr nach einmaligem Umkristallisiren aus Methylalkohol constant bei 95° und erwies sich in jeder Beziehung als reines Diacetat.

Dibrom-*p*-xylochinon (Dibromphloron), $C_6(CH_3)_2Br_2O_2$.

Diese bekannte Verbindung entsteht regelmässig, wenn das Oxyd, sein Additionsproduct mit Acetylchlorid oder das oben erwähnte Diacetat in concentrirter, essigsaurer oder alkoholischer Lösung tropfenweise mit starker Schwefelsäure versetzt wird. Nach Zusatz von 10—12 Tropfen pflegt von selbst eine heftige Reaction unter Ausschluss stechend riechender Dämpfe einzutreten, und die Lösung färbt sich dunkelroth. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Lösung lange, im auffallenden Lichte schwarzroth, im durchfallenden Licht graugelblich erscheinende Nadeln aus, die zwischen 167—169° schmelzen. Die Verbindung lässt sich leicht sublimiren, doch konnte bei unseren Versuchen der Schmelzpunkt auf diese Weise nicht höher als auf 169—170° gebracht werden. Auffallend war, dass die Lösungen derartiger Präparate in Eisessig und Methylalkohol beinahe farblos erschienen, obwohl der Körper sich aus ihnen wieder tief dunkelroth gefärbt ausschied.

Die Identität dieser Substanz mit dem Dibromphloron wurde durch folgende Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen.

0.1316 g Sbst.: 0.1575 g CO₂, 0.0260 g H₂O. — 0.1782 g Sbst.: 0.2121 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.0884 g Sbst.: 0.1129 g AgBr.

C₈H₆O₂Br₂. Ber. C 32.66, H 2.04, Br 54.43.
Gef. » 32.65, 32.45, » 2.20, 2.18, » 54.33.

Lösungsmittel: 15 g Naphtalin.

0.1119 g Sbst.: Depress. 0.185°. — 0.2847 g Sbst.: Depress. 0.365°. — 0.3593 g Sbst.: Depress. 0.552°.

C₈H₆O₂Br₂. Mol.-Gew.: Ber. 294. Gef. 277, 296, 299.

Zum Vergleich wurde das Chinon durch Bromirung reinen Phlorons dargestellt. Geschah dies nach der Vorschrift von Carstanjen¹⁾ durch Behandlung mit Bromwasser, so entstand ein Product, das nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol goldgelbe Krystalle vom richtigen Schmp. 184° bildete. Wurde die Bromirung aber in der Art ausgeführt, dass man das Phloron mit wenig Eisessig anrieb und dann eine Lösung von Brom in Eisessig zutropfen liess, so entstand beim Erwärmen auf dem Wasserbade ebenfalls die auffallend dunkel gefärbte Modification vom Schmp. 169°, die nur schwierig gereinigt werden konnte.

Dibromhydro-*p*-xylochinon, C₈(CH₃)₂Br₂(OH)₂.

Wird das Dibromphloron in Portionen von 1 g in je 5 ccm heissem Eisessig gelöst und mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt, so tritt unter starkem Aufschäumen der Lösung in wenigen Minuten vollständige Reduction ein. Filtrirt man darauf vom überschüssigen Zink rasch ab und fängt das Filtrat in verdünnter, schwefliger Säure auf, so scheiden sich schöne, weisse oder lichtrossa gefärbte, glänzende Blättchen aus, die aus einem Gemisch von Ligroin und wenigen Tropfen Eisessig umkristallisiert werden.

In ganz reinem Zustand schmilzt das Dibromhydrophloron bei 174—175°; in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie Aether ist es leicht löslich, schwerer in Ligroin und Benzol. Verreibt man den Körper mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich auf, doch bildet sich sofort ein durchsichtiges, grünliches Häutchen, das von beginnender Oxydation des Phenols herrührt. Nach dem Ansäuern der Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure scheidet sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure sofort das Dibromphloron in charakteristisch roth gefärbten Flocken aus.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 434 [1881].

0.1558 g Sbst.: 0.1839 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.0957 g Sbst.: 0.1208 g AgBr. — 0.1312 g Sbst.: 0.1676 g AgBr.

C₈H₈O₂Br₂. Ber. C 32.43, H 2.70, Br 54.05.

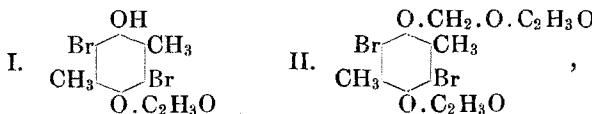
Gef. » 32.20, » 2.58, » 53.70, 54.37.

Mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 1/2 — 1 Stunde gekocht, geht die Verbindung in ihr Diacetat über, das aus Eisessig in feinen, weissen Prismen vom Schmp. 212 — 213° krystallisiert. In Aether, Ligroin und Benzol ist die Substanz schwer löslich, leichter in Eisessig und Alkohol.

0.1117 g Sbst.: 0.1116 g AgBr.

C₁₂H₁₂O₄Br₂. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.52.

Die Monoacetylverbindung des Dibromphlorons (I),



erhält man am besten durch vorsichtige Verseifung des mehrfach erwähnten Diacetats von der Formel II, wobei die folgenden Bedingungen genau einzuhalten sind. Man löst das Diacetat in Mengen von 1 g in 5 ccm Methylalkohol und fügt unter guter Kühlung tropfenweise 10-prozentige, reine Natronlauge hinzu. Nach Zusatz von 6—7 Tropfen ist die Reaction meistens beendet, d. h. ein Tropfen der Lösung lässt sich ohne Trübung mit Wasser vermischen. Alsdann verdünnt man mit 20 ccm Eiswasser und säuert die mehr oder weniger rothbraun gefärbte, klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure an. Der ausfallende weisse Niederschlag, der sich an der Luft rasch lichtrosa färbt, wird abgesaugt, scharf getrocknet und zwei Mal aus Ligroin umkrystallisiert.

Das Monoacetat schmilzt bei 139—140° und bildet derbe, salmiakähnliche, weisse oder schwach gelbliche, glänzende Krystalle, die in Benzol, Eisessig, Methyl- und Aethyl-Alkohol äusserst leicht löslich sind, schwerer in Ligroin und Petroläther. Als gutes Krystallisationsmittel kann auch Toluol benutzt werden, von dem der Körper in der Hitze leicht, in der Kälte aber nur wenig aufgenommen wird.

0.1238 g Sbst.: 0.1616 g CO₂, 0.0384 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 0.2219 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 0.1538 g AgBr. — 0.1233 g Sbst.: 0.1360 g AgBr. — 0.1540 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

C₁₀H₁₀O₃Br₂. Ber. C 35.50, H 2.96, Br 47.34.

Gef. » 35.60, 35.05, » 3.53, 2.74, » 46.93, 46.93, 47.25.

Diese Acetylverbindung entsteht auch, wie in der Einleitung erwähnt, wenn man das Anlagerungsproduct von Acetylchlorid an das Oxyd längere Zeit mit Wasser und Aceton am Rückflusskühler erhitzt. Als z. B. 1 g dieses Körpers 6 Stunden mit 5 g Aceton und 2 g Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen concentrirter Salzsäure ge-

kocht worden war, schieden sich beim freiwilligen Verdunsten der acetonischen Lösung zuerst diamantglänzende Prismen, später daneben porzellanartige Nadeln aus. Nach der mechanischen Trennung beider Producte zeigte sich, dass die Prismen alkalilöslich waren und constant bei 139° schmolzen, also das beschriebene Monoacetat darstellten. Die porzellanartigen Nadeln erwiesen sich dagegen als unverändertes Ausgangsproduct vom Schmp. 103° .

Lässt man die Monoacetylverbindung einige Zeit in alkalischer Lösung stehen, so wird sie zum Dibromhydrophloron verseift; umgekehrt wird sie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in dessen Diacetat vom Schmp. 212° übergeführt, das zur Controlle nochmals analysirt wurde.

0.1158 g Sbst.: 0.1138 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Ber. Br 42.10. Gef. Br 41.81.

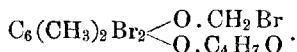
Behandelt man das Monoacetat nach der Einhorn-Hollandtschen Methode mit Benzoylchlorid, so erhält man das Acetylbenzoyldibromhydro-*p*-xylochinon. Man löst 1 g Substanz in 5—10 ccm Pyridin auf, fügt unter Eiskühlung 10—12 Tropfen Benzoylchlorid zu, giesst die Lösung nach 6—10 Stunden tropfenweise in verdünnte Schwefelsäure und krystallisiert das Reactionsproduct, das anfangs eine zähe Masse bildet, aber beim Verreiben mit Methylalkohol fest wird, mehrfach aus dem gleichen Mittel um.

Die Verbindung stellt weisse bis gelbliche Prismen vom Schmp. $162—163^{\circ}$ dar und ist leicht löslich in heissem Eisessig, Ligroin, Aether, Benzol und Toluol, schwerer in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol. Gegen kaltes, wässriges Alkali ist der Körper beständig; in der Wärme wird er jedoch rasch verseift, wobei ein Gemisch von Dibromphloron und der Hydroverbindung entsteht.

0.1312 g Sbst.: 0.1116 g AgBr.

$C_{17}H_{14}O_4Br_2$. Ber. Br 36.20. Gef. Br 36.19.

Brommethyläther des Dibromhydrophloronmono-isobutyrats,



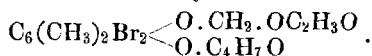
Während sich Acetylchlorid mit dem Oxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt, erfolgt die Anlagerung von Isobutyrylchlorid erst beim Erwärmen. Man erhitzt 5 g Oxyd mit 10 ccm Isobutyrylchlorid vier Stunden im Rohr auf 100° , lässt nach dem Erkalten das überschüssige Isobutyrylchlorid verdunsten und krystallisiert das Additionsproduct, das als strahlige Masse zurückbleibt, mehrfach aus Methylalkohol um. Die Verbindung bildet weisse, seidenglänzende, feine Nadelchen, die bei 88° schmelzen und von

kaltem Benzol und Eisessig leicht aufgenommen werden, etwas schwerer von heissem Methylalkohol und Ligroin.

0.1185 g Sbst.: 0.1458 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_3Br_3$. Ber. Br 52.29. Gef. Br 52.35.

Acetoxymethyläther des Dibromhydrophloronmono-isobutyrats,



Eine heisse, concentrirte Lösung von 2 g des Isobutyrats vom Schmp. 88° in Eisessig wird mit 1 g Natriumacetat in kochendem Eisessig versetzt, 3 Minuten im Sieden erhalten und nach dem Erkalten vorsichtig mit Eiswasser verdünnt. Sollte sich das Reactionsproduct erst harzig abscheiden, so kann es durch Verreiben mit Methylalkohol oder Eisessig in den festen Zustand übergeführt werden. Man entfernt das beigemengte Bromnatrium mit Wasser, trocknet die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und krystallisiert sie aus möglichst wenig niedrig siedendem Petroläther um. Wird die Lösung längere Zeit in eine Kältemischung gestellt, so scheiden sich schöne, warzenförmig gruppirte, weisse Nadelchen in guter Ausbeute ab, die scharf bei 55° schmelzen. Der Körper ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, nur von Methylalkohol und Petroläther wird er etwas schwerer gelöst.

0.2254 g Sbst.: 0.1940 g AgBr.

$C_{15}H_{18}O_5Br_2$. Ber. Br 36.53. Gef. Br 36.62.

Dibromhydrophloronmonoisobutyrat,



Diese Verbindung lässt sich sehr leicht und glatt darstellen, wenn man den eben beschriebenen Körper vom Schmp. 55° in Portionen von 2 g in 10 ccm Methylalkohol löst und unter guter Kühlung tropfenweise mit einem nicht zu grossen Ueberschusse von Natronlauge versetzt. Um völlige Abspaltung der Gruppe $CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ zu erzielen, genügen meistens 6—8 Tropfen einer 15-prozentigen Lauge. Kräftiges Schütteln unterstützt die Reaction; dabei ist zu bemerken, dass nach Zusatz der ersten beiden Tropfen Natronlauge eine flockige Ausscheidung erfolgt, die aber bei weiterem Zusatz von Natronlauge rasch verschwindet. Die alkalische Lösung wird nun mit 50—100 ccm Wasser verdünnt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Isobutyrylverbindung in weissen Flocken aus, die an der Luft rasch einen leicht-röthlichen Ton annehmen. Der Körper wird schnell abgesaugt, auf Thon scharf getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhält man feine, schneeweisse, glänzende Prismen vom Schmp. 119°, die

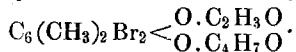
sich leicht in Eisessig, Toluol und Aether lösen, schwerer in Petroläther, Ligroin und Methylalkohol.

0.1162 g Sbst.: 0.1198 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.86.

Analog der entsprechenden Monoacetylverbindung vom Schmp. 139°, die sich aus dem Additionsproduct aus Acetylchlorid und Oxyd durch längeres Kochen mit Aceton und Wasser gewinnen lässt, kann auch dieser Körper aus dem entsprechenden Anlagerungsproduct von Isobutyrylbromid erhalten werden. Die Ausbenten auf diesem Wege sind aber so mässig, dass er für die Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist.

Acetylisobutyrylester des Dibromhydrophlorons,



Um diesen Körper, der das Endprodukt der in der Einleitung besprochenen Doppelreihe von Versuchen bildet, darzustellen, kann man sowohl von dem bei 139° schmelzenden Monoacetat, als auch von dem eben beschriebenen Monoisobutyryl (Schmp. 119°) ausgehen. Die Acetylirung bzw. Isobutyrylirung wird am besten in Pyridinlösung nach Einhorn-Hollandt vorgenommen, und das Rohprodukt wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Ausbenten sind in beiden Fällen gut.

Die Verbindung schmilzt wie das Monoisobutyryl bei 119° und kristallisiert in äusserst feinen, weissen Nadelchen. In Aceton und Essigsäure ist sie leicht löslich, etwas schwerer in Methylalkohol, Ligroin und Petroläther. Gegen kaltes, verdünntes Alkali ist der Körper beständig; erwärmt man ihn aber mit alkoholischem Kali, so wird er zum Dibromhydrophloron verseift, das sich nach dem Ansäuern auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid charakteristisch roth färbt. d. h. in das entsprechende Chinon übergeht.

0.1049 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

$C_{14}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.27.

Methylenäther des Dibromhydrophloronmonoacetats,
 $[C_6(CH_3)_2Br_2(O \cdot C_2H_3O)O]_2CH_2$.

Die beiden in der Einleitung erwähnten Synthesen dieses Körpers wurden in folgender Weise durchgeführt.

a) 0.674 g Monoacetat vom Schmp. 139°, 0.862 g Additionsproduct vom Schmp. 103° und 16 Tropfen einer Natriumäthylatlösung 1:15 wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und am Rückflussküller 10 Minuten auf dem Wasserbade digerirt. Beim Erkalten schied sich ein dicker Krystallbrei aus; der Rest des Reactionsproductes wurde nach starkem Abkühlen vorsichtig mit Wasser ausgefällt, dann alles zusammen abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mehrfach aus Me-

thylalkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 202° constant wurde.

b) 0.674 g Monoacetat vom Schmp. 139° wurden in absolut alkoholischer Lösung mit 0.70 g einer Natriumalkoholatlösung 1:15 und 0.268 g Methylenjodid 3—4 Stunden auf dem Wasserbade unter Druck digerirt, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Nach dem Eindunsten hinterblieb ein alkaliunlösliches Product, das bei 188° schmolz. Nach viermaligem Umkristallisiren aus absolutem Alkohol lag der Schmelzpunkt des Körpers bei 200°. Da die Ausbeute sehr gering war, wurde von weiterem Umkristallisiren abgesehen, zumal ein Gemisch dieses Präparates mit dem ersten bei 201° schmolz, und der Bromgehalt in einer gemischten Probe beider Producte bestimmt.

0.0920 g Sbst.: 0.1010 g AgBr.

$C_{21}H_{20}O_6Br_4$. Ber. Br 46.50. Gef. Br 46.71.

Die Verbindung stellt weisse oder schwach rosarote, filzige Nadelchen dar, die in heissem Eisessig leicht löslich sind, schwerer in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther. Der reine Körper ist vollständig alkaliunlöslich und gegen kaltes Alkali recht beständig; durch heisses Alkali wird er hingegen nach einiger Zeit zersetzt, wobei Formaldehyd entweicht und das Dibromhydrophloron, gemischt mit dem Chinon, gebildet wird. In unreinem Zustande ist die Verbindung gegen Alkali und Wasser sehr empfindlich, weshalb es vortheilhafter ist, nicht, wie oben angegeben, mit Wasser auszufallen, sondern die Substanz öfters aus möglichst wasserfreiem Methylalkohol umzukristallisiren.

Um an einem analogen Körper festzustellen, ob derartige Methylenäther allgemein gegen alkoholisches Alkali empfindlich sind, wurde der Methylenäther des Tribromphenols, $[C_6H_2Br_3O]_3CH_2$, aus diesem Phenol (2 Mol.-Gew.), Methylenjodid (1 Mol.-Gew.) und Natriumalkoholat dargestellt. Als das Gemisch vier Stunden im Rohr auf 100° erwärmt worden war, hatte noch keine Umsetzung stattgefunden; bei nochmaligem vierständigem Erhitzen auf 140—150° entstand jedoch das gewünschte Product, das ähnlich wie der zuvor beschriebene Aether isolirt und zum Schluss aus kochendem Xylol umkristallisiert wurde.

Der Körper bildet schöne, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 204°, ist in wässrigem Alkali völlig unlöslich, wird aber von warmen alkoholischen Laugen zersetzt. In den meisten gebräuchlichen Mitteln löst er sich sehr schwer, am leichtesten wird er von siedendem Xylol aufgenommen.

0.1056 g Sbst.: 0.1766 g AgBr.

$C_{13}H_8O_2Br_6$. Ber. Br 71.20. Gef. Br 71.15.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.