

Auch diese Substanz spaltete sich durch Erhitzen mit Bleioxyd in alkoholischer Lösung bei 100° in Malonsäure, während ein grosser Theil allerdings in braune Zersetzungsproducte verwandelt wurde. Die Malonsäure wurde durch die Eigenschaften ihres Bleisalzes und ihren Schmelzpunkt (133°) identificirt.

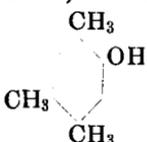
In den oben erwähnten Nebenproducten bei der Darstellung des Thiocarbacetessigesters ist in geringer Menge eine bei 180—200° siedende Flüssigkeit enthalten, welche beim Verseifen ebenfalls Malonsäure lieferte und aus Malonsäureester bestand. Es wird also, wie auch nicht anders zu erwarten, bereits bei der Darstellung ein Theil des Thiocarbacetessigesters wieder gespalten.

Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd scheinen auch auf andere Ester, welche die CH₂-Gruppe enthalten, einzuwirken, bislang ist eine solche Einwirkung auf Malonsäureester constatirt, aber noch nicht weiter verfolgt. Ueber dahingehende Versuche hoffe ich bald weiter berichten zu können.

564. K. Auwers: Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. I.

(Eingegangen am 14. November.)

Vor längerer Zeit¹⁾ beobachtete ich bei einer Untersuchung des

Pseudocumenols,  , dass diese Verbindung sich in mehr-

facher Beziehung abweichend von den übrigen Phenolen verhält, vor Allem bei der Behandlung mit Chloroform oder Bromoform und Alkali, sowie bei der Nitrirung. Da die Natur der bei diesen Reactionen entstehenden Körper damals zum Theil nicht genügend aufgeklärt werden konnte, habe ich vor einiger Zeit das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen. Die betreffenden Versuche sind noch im Gange; bei Gelegenheit derselben sind indessen in anderer Richtung Beobachtungen gemacht worden, über die im Folgenden berichtet werden soll.

Von Bromverbindungen des Pseudocumenols sind bis jetzt zwei bekannt: ein Mono- und ein Dibromderivat, beide von Reuter²⁾ zuerst gewonnen. Aus der Art der Darstellung und dem chemischen

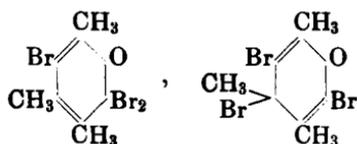
¹⁾ Diese Berichte 17, 2976; 18, 2655.

²⁾ Diese Berichte 11, 29.

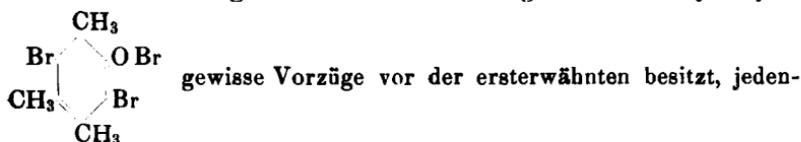
Verhalten dieser Verbindungen geht hervor, dass sie beide das Brom im Kern enthalten. Im Dibromderivat sind sämtliche Wasserstoffatome des Kerns ersetzt.

Bei Versuchen, grössere Quantitäten des Dibromproductes darzustellen, liessen die Ausbeuten regelmässig viel zu wünschen übrig, da in wechselnden Mengen ein gut krystallisirender, in Alkalien unlöslicher Körper vom Schmelzpunkt 125° als Nebenproduct auftrat. Er erwies sich als ein Tribromderivat, welches zwar nach seiner empirischen Formel $C_9H_9Br_3O$ als ein dreifach bromirtes Pseudocumenol erschien, seinen Eigenschaften nach jedoch kein einfaches Substitutionsproduct dieses Phenols sein konnte. Durch geeignete Abänderungen der Versuchsbedingungen konnte die Bromirung so geleitet werden, dass diese neue Verbindung als Hauptproduct entstand, doch konnte bis jetzt die Ausbeute nicht über etwa 75 pCt. der Theorie an Rohproduct oder 50 pCt. an völlig reiner Substanz gesteigert werden.

Da der Körper unlöslich in Alkalien ist, liegt der Gedanke am nächsten, dass der Körper zu den namentlich von Zincke und seinen Mitarbeitern in grosser Anzahl dargestellten Ketochloriden und -bromiden gehöre. Seine Constitution könnte unter dieser Annahme, durch Formeln wie



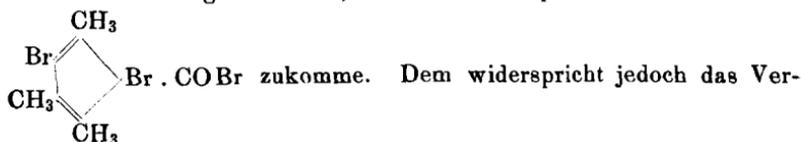
oder ähnliche ausgedrückt werden. Indessen lassen sich die Umsetzungen des Körpers nicht ungezwungen mit diesen Formeln in Einklang bringen, auch weicht er in seinem ganzen chemischen Verhalten so erheblich von den Zincke'schen Verbindungen ab, dass die Zugehörigkeit der Substanz zu jener Körperklasse fraglich erscheint. Bekanntlich hat Benedikt verschiedene von ihm untersuchte hoch bromirte Phenole als »Bromoxyl«-Verbindungen, Substanzen mit der Gruppe OBr , aufgefasst. Allerdings hat Zincke durch seine eingehenden und umfassenden Arbeiten in so vielen Fällen diese Ansicht als unzutreffend erwiesen, dass es gewagt erscheint, auf diese Hypothese zurückzugreifen. Trotzdem scheint es mir, dass im vorliegenden Fall die Auffassung der neuen Verbindung als Bromoxylkörper,



falls neben ihr in Betracht gezogen zu werden verdient.

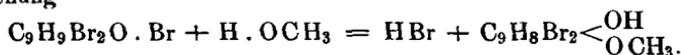
Es ist zunächst die ausserordentliche Reactionsfähigkeit des einen Bromatoms, welche an dem neuen Körper auffällt. Löst man beispielsweise die Substanz in kaltem Methyl- oder Aethylalkohol auf, so lässt sich sofort in der Lösung Bromwasserstoffsäure nachweisen und nach kurzer Zeit ist das eine Bromatom vollständig gegen den Methoxyl- oder Aethoxylrest ausgetauscht. Ebenso setzt sich die Substanz gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich mit basischen Körpern um, wobei an Stelle des Bromatoms im Allgemeinen der Rest der betreffenden Base tritt. Auch durch Säurereste, z. B. den Rest der Essigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot$, lässt sich das Bromatom mit Leichtigkeit ersetzen. Die entstehenden Producte sind sämmtlich feste, gut krystallisirende Substanzen.

Der Körper verhält sich bei diesen Reactionen scheinbar wie ein Säurebromid. Es erschien daher denkbar, dass bei der energischen Bromirung des Pseudocumenols eine Umwandlung des Benzolringes in einen Fünfring stattfindet, und dem Körper etwa die Formel



halten der Verbindung bei der Reduction, denn durch Zink und Bromwasserstoffsäure wird sie in ätherischer Lösung glatt in Dibrompseudocumenol übergeführt. Auch die Eigenschaften der Umwandlungsproducte sprechen dafür, dass das Tribromderivat noch einen Sechsring enthält.

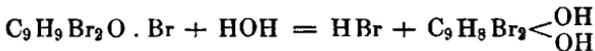
Besonders charakteristisch ist, dass die meisten Umsetzungsproducte des Bromkörpers im Gegensatz zu ihm leicht in Aetzalkalien löslich sind. Bei den erwähnten, scheinbar einfachen Reactionen findet also nicht nur ein Austausch des Bromatoms gegen den eintretenden Rest, sondern eine tiefer gehende Veränderung des Moleküls statt. Das Product z. B., welches durch Einwirkung von Methylalkohol entsteht, besitzt den Charakter eines Phenols: es löst sich leicht und ohne Veränderung in Aetzalkalien, nur spurenweise dagegen in Ammoniak und Soda, lässt sich durch Benzoylchlorid und Natronlauge in einen Benzoësäureester überführen u. s. w. Die Reaction, die zur Bildung des Körpers führt, lässt sich mithin durch die Gleichung



ausdrücken, in welcher das Hydroxyl ein Phenolhydroxyl bedeutet.

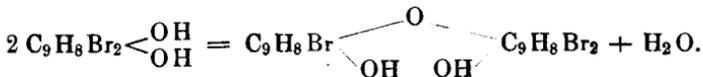
Ebenso verläuft die Reaction mit Aethylalkohol. Als Nebenproducte entstehen in beiden Fällen geringe Quantitäten alkalilöslicher Substanzen. Lässt man dagegen Amylalkohol einwirken, so nimmt die Menge dieser Nebenproducte erheblich zu.

Etwas schwieriger gelingt der Ersatz des beweglichen Bromatoms durch Hydroxyl. Gegen Natronlauge ist die reine Bromverbindung in der Kälte beständig, beim Erhitzen erleidet sie offenbar eine complicirte Zersetzung. Dasselbe geschieht beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man die Substanz in Eisessig und fügt allmählich Wasser hinzu, so erhält man zwar den gewünschten Hydroxylkörper, doch bilden sich daneben in überwiegender Menge andere Verbindungen. Glatt vollzieht sich dagegen die Umwandlung, wenn man zu einer siedenden Acetonlösung des Bromkörpers langsam Wasser tropft; nach der Gleichung



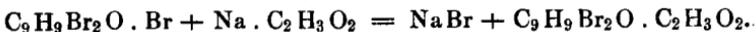
entsteht dann die neue Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Oxydibrompseudocumenols besitzt, in nahezu quantitativer Ausbeute.

Der Beweis, dass dieser Körper wirklich zwei Hydroxylgruppen enthält, hat sich noch nicht mit völliger Sicherheit erbringen lassen. Behandelt man ihn mit Essigsäureanhydrid, so entsteht nur ein Monoacetat, und ebenso addirt die Verbindung, auch bei höherer Temperatur, nur ein Molekül Phenylcyanat. Die Anwesenheit der zweiten Hydroxylgruppe ergibt sich jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Umstande, dass der Körper durch Digestion mit Acetylchlorid oder durch Kochen mit Eisessig in eine ätherartige Verbindung übergeführt wird, die aus zwei Molekülen des Oxykörpers unter Austritt von einem Molekül Wasser entsteht und noch in Aetzalkalien löslich ist:

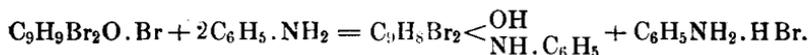


Da diese Substanz mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat liefert, sind in ihr zwei Phenolhydroxyle anzunehmen.

Kocht man das Tribromderivat mit wässriger Essigsäure, so entsteht ein schwer zu trennendes Gemisch der beiden letzterwähnten Körper, sowie einer Verbindung, die als Monoacetat des Oxydibrompseudocumenols zu betrachten ist. Man erhält diese Acetylverbindung bei der Behandlung des Oxykörpers mit Essigsäureanhydrid. In weit besserer nahezu quantitativer Ausbeute kann jedoch das Acetat direct aus dem Tribromderivat gewonnen werden, wenn man es in Eisessiglösung kurze Zeit mit Natriumacetat oder einem anderen essigsäuren Salz kocht. Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Körpern ist diese Acetylverbindung in Alkalien unlöslich. Ihre Bildung aus dem Bromkörper entspricht der Gleichung:



Die Einwirkung organischer Basen auf das Tribromderivat erfolgt im Allgemeinen nach dem gleichen Schema wie die der Alkohole, d. h. es tritt ein Molekül Bromwasserstoff aus, und es entsteht ein Körper von Phenolcharakter, der den Rest der Base als Substituenten enthält. Fügt man z. B. zu einer Auflösung von einem Molekül des Bromkörpers in kaltem Benzol zwei Moleküle Anilin, so scheidet sich sofort ein dicker Brei von bromwasserstoffsäurem Anilin aus, während das Filtrat nach dem Verdunsten den Anilidokörper zurücklässt:

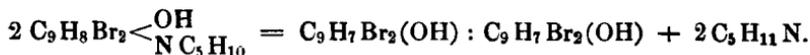


Ersatz des primären Anilins durch das secundäre Piperidin ändert nichts an dem Verlauf der Reaction.

Die so entstandenen Verbindungen besitzen schwach sauren und schwach basischen Charakter. Sie lösen sich in Aetzkalkalien, nicht aber in Ammoniak und Soda. Die Hydroxylgruppe kann durch Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid nachgewiesen werden. Aus ihren alkalischen Lösungen werden sie durch schwache Säuren, wie Kohlensäure und Essigsäure, unverändert wieder ausgefällt. Auf Zusatz starker Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, scheiden sich dagegen salzartige Verbindungen aus, die sämmtlich durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser oder verdünnten Säuren ausgezeichnet sind. Selbst in sehr verdünnten Lösungen der Basen rufen daher die genannten Säuren noch Niederschläge hervor. Gegen kochendes Wasser sind diese Salze anscheinend beständig, in Alkalien werden sie unter Regenerirung der Basen zersetzt.

Während in diesen Punkten das Anilin- und das Piperidinderivat sich völlig gleich erhalten, zeigen sie einen bemerkenswerthen Unterschied beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Erhitzt man das Anilinproduct über seinen Schmelzpunkt (136°), so beobachtet man keine Veränderung. Erwärmt man dagegen das Piperidinderivat, welches bei 91° schmilzt, auf dem Wasserbade, so macht sich bald der Geruch nach Piperidin bemerkbar, die geschmolzene Masse wird dicklich und erstarrt schliesslich zu einer harten, etwas röthlich gefärbten Masse. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das Reactionsproduct in hübschen Krystallen. Es ist noch alkalilöslich, wie die Ausgangssubstanz, aber stickstofffrei. Die empirische Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$. Er ist also aus der Base durch Abspaltung von einem Molekül Piperidin entstanden. Der hohe Schmelzpunkt der Substanz — 232° — und ihre Schwerlöslichkeit deuten jedoch darauf hin, dass ihre Constitution complicirter ist als obiger Formel entspricht. Die Verbindung lässt sich als Phenol unschwierig in einen leichter löslichen Aethyläther umwandeln, und durch dessen kryoskopische Untersuchung konnte festgestellt werden,

dass diesen Körpern das doppelte Molekulargewicht zukommt. Die Zersetzung des Piperidinderivates in der Wärme lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:

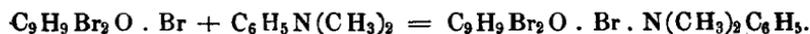


Dieses Zersetzungsproduct unterscheidet sich von dem Tribromderivat in seiner empirischen Zusammensetzung durch den Mindergehalt von einem Molekül Bromwasserstoff:



Es erschien nicht unwahrscheinlich, dass diese Umwandlung, die sich im erwähnten Falle in zwei Phasen vollzog, direct eintreten würde, wenn man die Bromverbindung mit tertiären Phasen behandelte. Versuche, die zu diesem Zweck mit Dimethylanilin und Piperidin angestellt wurden, nahmen jedoch wider Erwarten einen anderen Verlauf.

Fügt man zu einer benzolischen Lösung des Tribromderivates Dimethylanilin im molekularen Verhältniss oder in beliebigem Ueberschuss, so scheidet sich sofort ein weisser Körper aus, der jedoch nicht bromwasserstoffsäures Dimethylanilin ist, sondern durch directe Addition der beiden Componenten entstanden ist:



Trägt man den Bromkörper in siedendes Dimethylanilin ein, so ist das Resultat dasselbe, nur dass gleichzeitig eine blauviolette Färbung auftritt, die wohl von einem Oxydationsprocess herrührt.

Alkalien machen aus dem Additionsproduct unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure den Körper $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2(\text{OH}) : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ frei, der in seinen Eigenschaften den oben erwähnten Anilin- und Piperidinderivaten entspricht. Nur sind seine Salze mit Mineralsäuren unbeständiger, denn durch Kochen mit Wasser werden sie vollständig zerlegt. Den Körper durch Erhitzen in eine stickstofffreie Substanz überzuführen, ist bisher nicht gelungen.

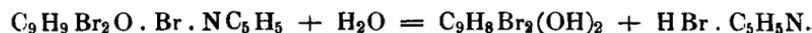
Wendet man statt des Dimethylanilins Pyridin an, so bildet sich wie im vorigen Falle zunächst ein Additionsproduct der reagirenden Körper, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{Br} \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)$. Dieses Product zeigt ein eigenthümliches Verhalten. Verreibt man es in der Kälte mit Natronlauge, oder Soda, so verwandelt sich die farblose Substanz in einen leuchtend gelben Körper, der sehr unbeständig ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; er ist also aus dem ursprünglichen Condensationsproduct durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff und Aufnahme von zwei Molekülen Wasser entstanden. Lässt man den Körper im Vacuum über Schwefelsäure liegen, so verliert er allmählich seine gelbe Farbe, der Geruch nach Pyridin tritt auf, und schliesslich — die letzten Spuren von Pyridin

treibt man zweckmässig auf dem Wasserbade aus — hinterbleibt eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_8Br_2O$. Der Körper scheint jedoch nicht identisch, sondern nur isomer oder polymer mit dem gleich zusammengesetzten Zersetzungsproduct des Piperidin-derivates, $(C_9H_7Br_2.OH)_2$, zu sein, da die Eigenschaften beider Verbindungen trotz mancher Aehnlichkeiten erhebliche Verschiedenheiten aufweisen.

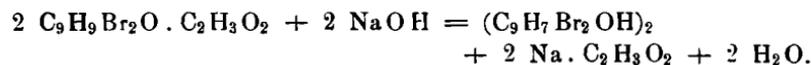
Rascher erfolgt die Zersetzung des gelben Körpers, wenn man ihn mit absolutem Alkohol übergiesst. Nach wenigen Augenblicken ist die gelbe Farbe verschwunden, in der Lösung lässt sich Pyridin nachweisen, und der weisse Rückstand entspricht in seinen Eigenschaften ungefähr dem durch Trocknen erhaltenen, ist jedoch nicht näher untersucht worden.

Mit Sicherheit entsteht der Körper $(C_9H_7Br_2.OH)_2$, der sich bei der Zersetzung des Pyridinderivates bildet, wenn man das Condensationsproduct aus dem Tribromkörper und Pyridin mit Natronlauge kocht. Zunächst tritt Gelbfärbung ein, die aber rasch verschwindet; der grösste Theil der Substanz geht darauf in Lösung, und beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich ein Körper aus, der in jeder Beziehung übereinstimmt mit der aus dem Piperidinderivat gewonnenen Substanz.

Erhitzt man das Condensationsproduct statt mit Natronlauge mit reinem Wasser, so tritt anfänglich Lösung ein, nach wenigen Augenblicken erfolgt jedoch die Abscheidung von Krystallen, die identisch sind mit dem Oxydibrompseudocumenol, das durch Kochen des Tribromderivates mit wässrigem Aceton erhalten wird:



Erwähnt sei noch, dass man auch aus dem Acetat des eben erwähnten Oxykörpers die Verbindung $(C_9H_7Br_2.OH)_2$ gewinnen kann. Erhitzt man die Acetylverbindung mit Eisessig und viel Wasser oder besser mit wässrigem Aceton, so erfolgt einfache Verseifung, bei der der Oxykörper zurückgebildet wird. Lässt man aber das Acetat mit verdünnter wässriger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, so wird der grösste Theil unter Abspaltung von Essigsäure in die hochmolekulare Verbindung umgewandelt:



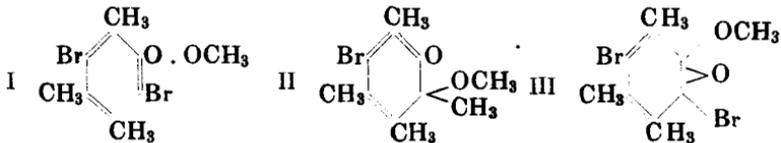
Als Nebenproduct entstehen alkaliunlösliche Substanzen.

Bei der Durchsicht der Zincke'schen Arbeiten über Ketochloride und -bromide habe ich unter der Fülle interessanter Körper, die dort beschrieben sind, keinen entdecken können, dessen Verhalten dem des Pseudocumenoltribromderivates entspräche. Besonders gilt dies für die eigenthümliche glatte Umsetzung mit Alkoholen in der Kälte. Diese

auffallende Reactionsfähigkeit des einen Bromatoms findet meines Erachtens durch die Bromoxylformel eine bessere Begründung als durch die Ketobromidformel.

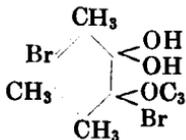
Allerdings stösst man bei jedem Versuch, auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials die Constitution der einzelnen Umwandlungsproducte des Bromkörpers und ihre theilweise überraschenden Reactionen zu deuten, auf grosse Schwierigkeiten. Unter den verschiedenen Möglichkeiten einer Erklärung, die sich bieten, sei im Folgenden eine besprochen, die mir verhältnissmässig einfach und im Einklang mit den beobachteten Thatsachen erscheint, wenn auch die einzelnen Annahmen des experimentellen Beweises zur Zeit noch entbehren und sich bei weiterer Forschung vielleicht als unrichtig erweisen werden.

Sucht man sich ein Bild von dem Verlauf der Reaction beispielsweise zwischen Methylalkohol und dem Tribromderivat zu machen, so kann man die erste Phase der Reaction je nach der Auffassung des Bromkörpers durch folgende Formelbilder zum Ausdruck bringen:



In Formel I und II ist directer Ersatz eines Bromatoms durch den Methoxylrest angenommen, in III zunächst Anlagerung von einem Molekül Methylalkohol an die Ketongruppe und nachfolgende Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff. Denkt man sich den Eintritt des dritten Bromatoms in Parastellung zum Hydroxyl erfolgt, so bleiben die Verhältnisse im Wesentlichen ungeändert.

Von diesen drei Formeln kann indessen keine der wahren Constitution des Methoxylkörpers entsprechen, da dieser in Alkali löslich ist und Phenolcharakter besitzt. Die Annahme, eine Verbindung von der Formel II könne bei der Behandlung mit Alkali ein Molekül Wasser aufnehmen und dadurch in eine alkalilösliche Substanz

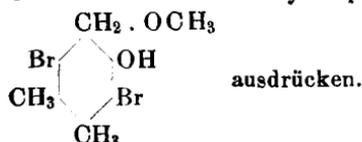


derartigen Körpern Addition von Wasser oder Alkohol beobachtet hat. Im vorliegendem Falle wird sie jedoch widerlegt durch die Analyse des Benzoësäureesters der Verbindung, sowie der analogen Derivate der später zu besprechenden Reactionsproducte mit Basen.

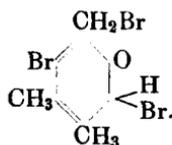
Dass bei der Einwirkung von Alkoholen in der Kälte auf das Tribromderivat eine Aufspaltung des Sechsrings und Umwandlung in

einen Fünfring erfolge, ist an und für sich wenig wahrscheinlich; auch die Eigenschaften der Reactionsproducte sind diesen Annahmen nicht günstig. Auch Alkalien, die nach den Zincke'schen Untersuchungen häufig derartige Umwandlungen hervorrufen, sind in diesem Falle wirkungslos, denn der Methoxykörper und seine Homologen werden aus ihren alkalischen Lösungen unverändert wieder ausgefällt.

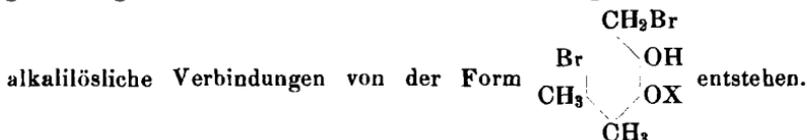
Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in diesen Verbindungen ist sicher nachgewiesen. Dieselbe kann nur mit Hülfe eines Wasserstoffatoms einer Seitenkette zu Stande gekommen sein. Man kann annehmen, dass die Methoxygruppe durch Wanderung in eine Seitenkette daselbst ein Wasserstoffatom verdrängt, welches nun die Hydroxylgruppe bildet. Eine derartige Wanderung erscheint am leichtesten verständlich unter Annahme der Formel I. Dass Gruppen, welche an einem Phenolsauerstoffatom haften, unter geeigneten Bedingungen in den Kern eintreten können, ist mehrfach bekannt; da im vorliegenden Falle sämtliche Kernwasserstoffatome ersetzt sind, so findet die Wanderung in die Seitenkette statt. Unter der vorläufig willkürlichen Voraussetzung, dass der Eintritt des Substituenten in die zum Hydroxyl orthoständige Methylgruppe erfolgt, kann man die Constitution des Methoxykörpers bedingungsweise durch die Formel



Wollte man annehmen, dass das dritte Bromatom des Dibrompseudocumenolbroms sich in einer Seitenkette befinde, so könnte man dem Tribromderivat wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien etwa folgende Formel geben:



Würde dann bei der Einwirkung von Alkoholen das secundär am Kern gebundene Bromatom durch die Alkoholreste ersetzt, und gleichzeitig die tertiäre Form des Phenols wieder hergestellt, so würden



Indessen erklärt die obige Formel des Bromkörpers nicht seine glatte Reduction zu Dibrompseudocumenol, und noch weniger lassen sich

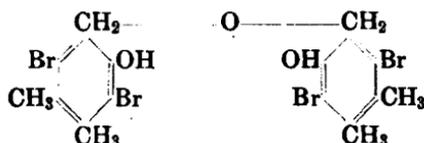
die Zersetzungen seiner Umsetzungsproducte mit Basen unter Annahme jener Formel verstehen.

Dem Oxykörper käme nach Analogie mit der zuerst ange-

nommenen Formel der Methoxylverbindung die Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{Br} \diagup \quad \diagdown \text{OH} \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{Br} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

zu. Durch Wasserabspaltung würde er in den Aether



übergehen.

Schwierigkeiten bietet die Formulierung der Acetylverbindung. Da sie aus dem Oxykörper durch Essigsäureanhydrid entsteht und in

Alkalien unlöslich ist, so würde sich die Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{Br} \diagup \quad \diagdown \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{Br} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

ergeben. Andererseits bildet sich aber der Körper in glatter Reaction aus dem Tribromderivat und Natriumacetat, was für die Formel

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{Br} \diagup \quad \diagdown \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{Br} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ sprechen würde. Auch in anderer Hinsicht

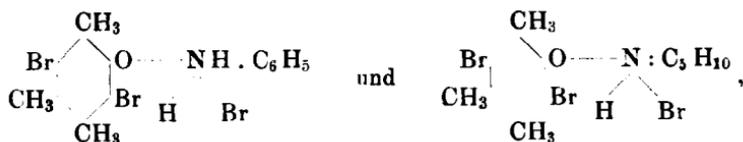
bedarf die Verbindung noch näherer Untersuchung. (Vergl. die folgende Mittheilung von Auwers und Avery.) Erwähnt sei, dass Zincke¹⁾ bei dem Pentachlor- α -keto- n -phenyl- γ -piperidon,

$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \diagdown \quad \diagup \text{CHCl} \\ \text{CCl}_2 \quad \quad \quad \text{CCl}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CO} \end{array}$ gleichfalls den Ersatz eines Halogen (Chlor-) atoms

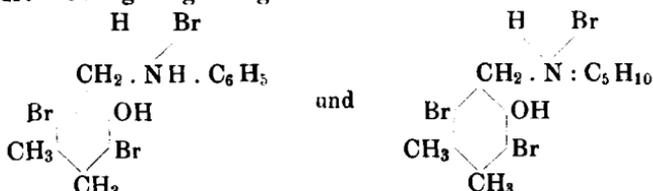
durch den Rest $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ beobachtet hat.

Die Einwirkung der Basen auf das Tribromderivat verläuft ähnlich wie die der Alkohole. Aus Anilin und Piperidin entstehen, wenn man die Bromoxylformel zu Grunde legt, zunächst die Verbindungen:

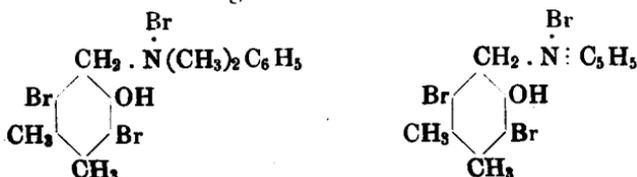
¹⁾ Ann. d. Chem. 267, 13, 40.



die durch Umlagerung übergehen in



Findet die Reaction in Gegenwart überschüssiger Base statt, so entzieht diese den Verbindungen ein Molekül Bromwasserstoff, und es bilden sich direct die freien Basen mit dreiwertigem Stickstoff. Analog reagiren auch die tertiären Basen mit dem Bromkörper, nur dass in diesem Falle Substanzen entstehen, welche den Charakter von Ammoniumbromiden besitzen und an einen Ueberschuss von Base keinen Bromwasserstoff abgeben:

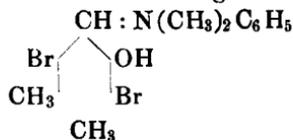


Körper aus Dimethylanilin.

Körper aus Pyridin.

Auch diese Körper verlieren indessen Bromwasserstoff, wenn man Aetzalkalien auf sie einwirken lässt. Aus dem Dimethylanilinderivat entsteht dabei die freie Base, für welche sich aus der oben angenom-

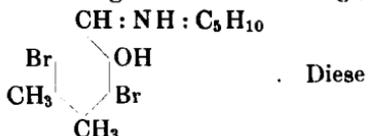
menen Constitution des Bromids die Formel



ergibt, in welcher an ein Molekül Dimethylanilin durch Vermittelung fünfwerthigen Stickstoffs der zweiwerthige Rest des Dibrompseudocumenols angelagert ist.

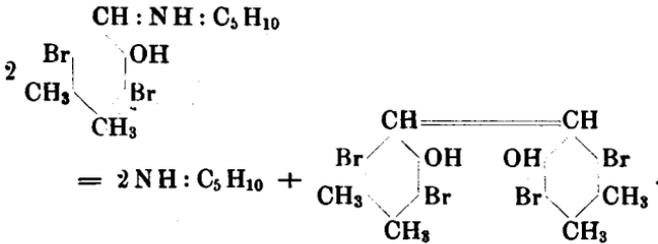
Nimmt man an, dass auch im Hydrobromid des Piperidinderivates, welches in verschiedener Weise ein Molekül Bromwasserstoff abspalten könnte, der Austritt des Bromwasserstoffs im gleichen Sinne erfolgt,

so erhält diese Verbindung die Formel



Formel scheint geeignet den merkwürdigen leichten Zerfall der Ver-

bindung in Piperidin und das dimolekulare Zersetzungsproduct verständlich zu machen:

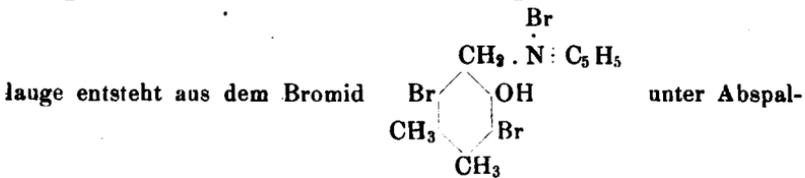


Die grössere Stabilität der aus Dimethylanilin entstandenen Verbindung wird vielleicht durch die beiden am Stickstoff haftenden Methylgruppen bedingt, doch ist dieser Punkt noch näher zu untersuchen.

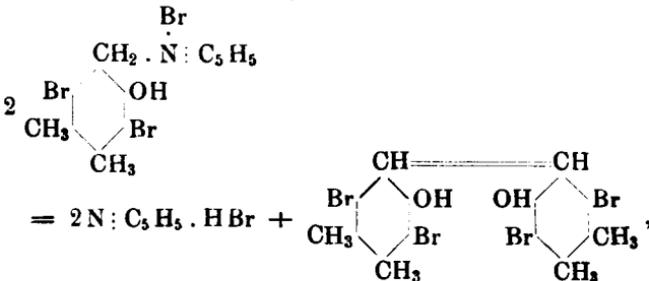
Die hier vorgeschlagene Formulirung der basischen Producte entbehrt jeder Analogie und erscheint daher sehr anfechtbar. Aber andere Formulirungsversuche führen, soweit ich zu urtheilen vermag, zu ähnlichen Schwierigkeiten oder anderen gewagten Annahmen. Auch mit den von Claus, Decker, Freund und Roser studirten Ammoniumverbindungen von Chinolinderivaten scheinen die hier besprochenen Körper nichts gemein zu haben.

Nach der eben gegebenen Auffassung würde das Zersetzungsproduct ein Stilbenderivat sein; ob die Gruppe — CH : CH — sich in Ortho- oder Parastellung zum Phenolhydroxyl befindet, bleibt dabei zunächst unentschieden und ist nicht von wesentlicher Bedeutung. Versuche, die Zugehörigkeit dieses Körpers zur Stilbengruppe nachzuweisen, sind im Gange.

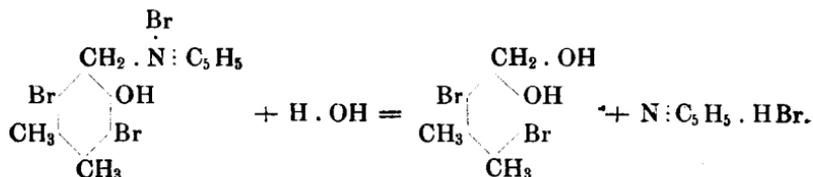
Auch die Umwandlungen des Pyridinderivates lassen sich in analoger Weise erklären. Durch Einwirkung von kochender Natron-



tung von Bromwasserstoff und Pyridin das oben erwähnte Stilbenderivat:



während durch Kochen mit reinem Wasser das Oxydibrompseudocumenol gebildet wird:



Der leicht zersetzliche gelbe Körper, der aus dem Pyridinderivat bei der Behandlung mit kalten Alkalien entsteht, ist noch nicht genügend untersucht, um über seine Natur urtheilen zu können.

Es sei nochmals betont, dass die im Vorstehenden entwickelten Formeln nur versuchen sollen, für die eigenthümlichen Umsetzungen des Tribromderivates des Pseudocumenols und seiner Umwandlungsproducte ein Bild zu liefern, und mit allem Vorbehalt gegeben werden. Das Studium dieser Verbindungen wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt, um weitere Anhaltspunkte für die Feststellung ihrer Constitution zu gewinnen.

Zur besseren Uebersicht über das in den folgenden beiden Abhandlungen mitgetheilte experimentelle Material gebe ich hier eine kurze Zusammenstellung der bisher gewonnenen Verbindungen mit Angabe ihrer empirischen Formeln und gegenseitigen Beziehungen. Das Ausgangsproduct nenne ich bis zur endgültigen Feststellung seiner Constitution Dibrompseudocumenolbrom.

Dibrompseudocumenolbrom, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{Br}$, Schmp. 124° bis 126°; entsteht bei energischer Bromirung von Pseudocumenol.

Methoxydibrompseudocumenol, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$, Schmp. 91—92°; aus dem Tribromderivat und Methylalkohol. Benzoesäureester: Schmp. 120°.

Aethoxydibrompseudocumenol, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, Schmp. 85—87°; aus dem Tribromderivat und Aethylalkohol. Benzoesäureester: Schmp. 109—110°.

Oxydibrompseudocumenol, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, Schmp. 166°.

1. Aus dem Tribromderivat durch Kochen mit wässrigem Aceton oder — weniger gut — mit wässriger Essigsäure.
2. Aus dem Pyridindibrompseudocumenolbromid durch Kochen mit Wasser.
3. Aus dem Acetat durch Kochen mit wässrigem Aceton oder stark verdünnter Essigsäure.

Carbanilsäureester des Oxykörpers: Schmp. 135°.

Acetylverbindung des Oxydibrom-
pseudocumenols, $C_9H_8Br_2 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ O \end{array} \right. \cdot C_2H_5O$ (?).

Schmp. 112—114°.

1. Aus dem Oxykörper durch Essigsäureanhydrid.
2. Aus dem Tribromderivat durch Erhitzen in Eisessiglösung mit Natrium- oder Zinkacetat, weniger gut durch Kochen mit wässriger Essigsäure.

Aether des Oxydibrom-
pseudocumenols, $C_9H_8Br_2$ $\begin{array}{c} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ OH \quad OH \end{array} C_9H_8Br_2$:

Schmp. 252°.

1. Aus dem Oxykörper durch Kochen mit Eisessig oder Acetylchlorid.
2. Aus dem Tribromderivat durch Kochen mit wässriger Essigsäure.

Diacetylverbindung des Aethers: Schmp. 216°.

Anilinderivat, $C_9H_8Br_2 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ NH \end{array} \right. C_6H_5$, Schmp. 134°; aus dem Tribromderivat und Anilin. Acetylverbindung: Schmp. 223—225°. Salze mit Mineralsäuren.

Piperidinderivat, $C_9H_8Br_2 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ N \end{array} \right. C_6H_{10}$, Schmp. 91°, aus dem Tribromderivat und Piperidin. Benzoësäureester: Schmp. 136.5 bis 137.5°. Salze mit Mineralsäuren.

Dimethylanilinderivat. Durch directe Addition von Tribromderivat und Dimethylanilin entsteht das Hydrobromid, $C_9H_9Br_2OBr : N(CH_3)_2C_6H_5$, Schmp. 234—236°. Alkali verwandelt

es in die freie Base, $C_9H_7Br_2 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ N \end{array} \right. (CH_3)_2C_6H_5$, Schmp. 124°. Carbanilsäureester: Schmp. 186—189°. Benzoësäureester: Schmp. 156—158°.

Pyridinderivat. Durch directes Addiren von Tribromderivat und Pyridin entsteht das Hydrobromid, $C_9H_9Br_2OBr : NC_5H_5$, Schmp. 236°. Kaltes Alkali wandelt es um in den gelben Körper, $C_9H_8Br_2O \cdot C_5H_5N \cdot 2H_2O$. Heisses Alkali liefert das Stilbderivat, heisses Wasser das Oxydibrompseudocumenol.

Tetramethyltetrabromdioxystilben, $C_9H_7Br_2.OH : C_9H_7Br_2.OH$, Schmp. 232°.

1. Aus dem Piperidinderivat durch Erwärmen auf dem Wasserbade.

2. Aus dem Pyridinderivat durch Kochen mit Natronlauge.
3. Aus dem Acetat des Oxydibrompseudocumenols durch Natronlauge in der Kälte.

Diäthyläther des Stilbenderivates: Schmp. 171—172.5°.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

565. K. Auwers und J. Marwedel: Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. II.

(Eingegangen am 14. November.)

Dibrompseudocumenolbrom, $C_6Br_2 \cdot OBr(CH_3)_3$.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente krystallisiertes Pseudocumidin, welches in sehr guter Qualität aus der Schuchardt'schen Fabrik bezogen wurde. Diazotirt man das schwefelsaure Salz der Base in starker Verdünnung — in der Regel wurden 30 g Cumidin, 15 ccm concentrirte Schwefelsäure und ungefähr $\frac{5}{4}$ Liter Wasser angewendet — und sorgt für langsame Zersetzung der Diazoverbindung, so erhält man regelmässig etwa 75 pCt. der Theorie an reinem Pseudocumenol, das bei 70° schmilzt und bei 230—231° siedet.

Lässt man auf eine Lösung von Pseudocumenol in Eisessig unter Kühlung ein Molekül Brom einwirken, so bildet sich vorwiegend das bei 32° schmelzende Monobromderivat. Arbeitet man in der Hitze, so entsteht bei weiterem Bromzusatz zunächst das Dibrompseudocumenol vom Schmp. 149°, dem bei wachsendem Bromüberschuss mehr und mehr von dem Tribromderivat beigemischt wird. Um letzteres als Hauptproduct zu erhalten, muss man das Brom in grossem Ueberschuss und in starker Concentration einwirken lassen. Die Reindarstellung der Verbindung bot anfangs grosse Schwierigkeiten, da ihre leichte Veränderlichkeit durch sonst indifferente Mittel wie Alkohol nicht bekannt war. Man kann auch nicht durch Behandeln des Reactionsproductes mit verdünntem Alkali den neuen Bromkörper isoliren, da er in unreinem Zustande, namentlich wenn ihm noch Brom anhaftet, durch Alkali in eine über 200° schmelzende Substanz verwandelt wird. Nach vielen Versuchen sind wir bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

10 g reines Pseudocumenol wurden in Portionen von je 2 g abgewogen, in fünf kleine Krystallisirschalen vertheilt, und jede Portion mit 1 ccm Eisessig befeuchtet. Man giebt nun zur ersten Probe möglichst schnell unter Umrühren eine Mischung von 8 ccm Brom und 2 ccm Eisessig. Unter heftiger Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen findet anfangs Lösung der Substanz statt, dann scheidet sich