

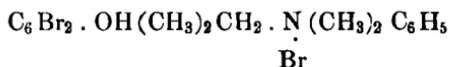
Die Versuche über die Reduction des Dibrompseudocumenolbroms und die Darstellung des Essigsäurederivates werden in der folgenden Mittheilung gemeinschaftlich mit den hierüber von Hrn. Avery angestellten Experimenten beschrieben werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

566. K. Auwers und S. Avery: Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. III.

(Eingeg. am 14. November.)

Condensationsproduct von Dibrompseudocumenolbrom mit Dimethylanilin.



Wenn man benzolische Lösungen äquivalenter Mengen von Dibrompseudocumenolbrom und Dimethylanilin mit einander vermischt, so beginnt in der Kälte nach einigen Minuten, beim Erwärmen sofort die Ausscheidung feiner Krystalle, welche das Additionsproduct beider Componenten darstellen. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Ein Ueberschuss von Dimethylanilin ändert nichts an der Reaction. Beispielsweise wurden aus 11.5 g Bromkörper und 3.6 g Dimethylanilin 13.5 g reines Product erhalten = 92 pCt. der Theorie.

Trägt man das Tribromderivat in einen Ueberschuss kochenden Dimethylanilins ein, so färbt sich die Masse violett. Es wird etwas bromwasserstoffsäures Dimethylanilin gebildet, das Hauptproduct bleibt aber auch in diesem Falle der durch Addition entstehende Körper.

Die Substanz ist nach dem Abfiltriren und Waschen mit Benzol und Wasser rein. Aus siedendem Eisessig erhält man sie in schönen, glänzenden, blätterigen Krystallen, die langsam erhitzt bei 226—230°, rasch bei 234—236° schmelzen. Bei etwa 240° wird Gas entwickelt und die Substanz schwärzt sich.

Die Verbindung ist unlöslich in Chloroform, Ligroin und Essigester, sehr schwer in Aether und Benzol, leicht in heissem Eisessig. Bei andauernder Einwirkung kalten Wassers spaltet sie Spuren von Bromwasserstoff ab, beim Kochen mit Wasser verliert sie allmählich ein Molekül Bromwasserstoffsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{NO}$.

Procente: Br 48.58.

Gef. » » 48.78.

Dimethylanilinderivat, $C_6Br_2.OH(CH_3)_2CH:N(CH_3)_2C_6H_5$.

Erwärmt man das beschriebene Hydrobromid längere Zeit mit sehr verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade — 13 g Hydrobromid wurden bei einem Versuche mit 50 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Sodalösung eine Stunde digerirt — so wird allmählich, ohne dass Lösung der Substanz eintritt, Bromwasserstoffsäure abgespalten und das freie Dimethylanilinderivat gebildet. Besser löst man das Hydrobromid in stark verdünnter Natronlauge, fällt mit Essigsäure, kocht das ausgeschiedene Product eine Stunde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle und krystallisirt mehrfach aus Alkohol um.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkali und wird durch schwache Säuren unverändert ausgefällt, durch starke in Form ihrer Salze. In Chloroform und Benzol ist sie sehr leicht löslich, leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Ligoïn und Essigester. Aus Alkohol krystallisirt sie in durchsichtigen Nadeln, die constant bei 124° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}Br_2NO$.

Procente: Br 38.74, N 3.39.

Gef. » » 38.78, » 3.58.

Die Salze der Base mit Mineralsäuren werden am besten durch rasches Zusetzen eines Ueberschusses der betreffenden Säure zu einer verdünnten alkalischen Lösung der Base gewonnen.

Das Bromhydrat ist in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Hydrobromid.

Das Chlorhydrat kann aus einer Mischung von Eisessig und Essigester umkrystallisirt werden. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmp.: $216-220^{\circ}$.

Das Nitrat bildet durchsichtige, körnige Krystalle, die scharf bei 200° schmelzen.

Das Sulfat konnte nicht in gut ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Auch lag der Schmelzpunkt des erhaltenen Productes auffallend tief, bei $86-90^{\circ}$.

Alle diese Salze sind in Wasser unlöslich und werden beim Kochen damit dissociirt.

Mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach der Schotten-Baumann'schen Methode behandelt liefert das Dimethylanilinderivat einen

Benzoësäureester, $C_6Br_2.O.CO C_6H_5(CH_3)_2CH:N(CH_3)_2C_6H_5$. Das harzige, halbfeste Rohproduct wird mit Alkohol gewaschen, auf Thon getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt.

Der Ester ist unlöslich in Wasser und Alkalien, fast unlöslich in Ligoïn und Essigester, leicht in heissem Benzol, Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aceton. Schmp.: $156-158^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{23}Br_2NO_2$.

Procente: Br 30.95.

Gef. » » 31.03.

Um den Nachweis der Hydroxylgruppe in dem Dimethylanilin-derivat unter Ausschluss wässriger Agentien zu führen, wurde mit Hilfe von Phenylcyanat das Phenylurethan, $C_6Br_2 \cdot O \cdot CO NHC_6H_5(CH_3)_2CH:N(CH_3)_2C_6H_5$, dargestellt.

Man gewinnt diese Verbindung in guter Ausbeute, wenn man äquimolekulare Mengen der Base und Phenylcyanat in Benzol einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct, ein weisses Pulver, wird abfiltrirt und mit Benzol gewaschen. Der Körper krystallisirt schwierig. Am besten reinigt man ihn, indem man ihn in Aceton auflöst und in der Kälte vorsichtig tropfenweise Wasser hinzugefügt. Man erhält dann einen weissen, krystallinischen Niederschlag vom Schmp. $186-189^{\circ}$.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, mässig in heissem Alkohol, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroïn und Essigester.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{24}Br_2N_2O$.

Procente: Br 30.07.

Gef. » » 29.94.

Hydromid des Pyridinderivates,

$C_6Br_2 \cdot OH(CH_3)_2CH_2 \cdot N: C_5H_5$.

Br

Wird eine benzolische Lösung des Dibrompseudocumenolbroms mit einer äquivalenten oder überschüssigen Menge von Pyridin versetzt, so scheidet sich sofort ein voluminöser, weisser Niederschlag aus, der durch Zusammentritt der beiden Substanzen entstanden ist. Die Reaction ist ungefähr quantitativ. Nach dem Filtriren, Waschen mit Benzol und Trocknen schmilzt die Substanz bei $234-236^{\circ}$. Krystallisirt man sie aus reinem Eisessig um, so sinkt der Schmelzpunkt, da die Substanz etwas Bromwasserstoff abspaltet. Fügt man der Essigsäure etwas concentrirte Bromwasserstoffsäure zu, so bleibt bei wiederholtem Umkrystallisiren aus diesem Gemisch der Schmelzpunkt des Hydromids constant bei 236° .

Der Körper ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroïn und Essigester, mässig in kochendem Alkohol, leicht in heissem Eisessig. Kocht man die Verbindung wenige Augenblicke mit viel Wasser, so löst sie sich auf und krystallisirt beim Erkalten in langen, flachen, durchsichtigen Nadeln wieder aus. Längeres Kochen mit Wasser verwandelt sie in das Oxydibrompseudocumenol, wie weiter unten näher beschrieben wird.

Die Krystalle, welche man aus einer Lösung in bromwasserstoffhaltiger Essigsäure gewinnt, enthalten nach den Ergebnissen mehr-

facher Brombestimmungen ein Molekül Wasser. Direct lässt sich dasselbe nicht bestimmen, da schon bei andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade, rascher bei 120°, die Substanz eine allmähliche Zersetzung unter Abspaltung von Pyridin und Bromwasserstoff erleidet. Auch durch längeres Kochen mit Benzol wird das Wasser nicht abgespalten, denn ein so behandeltes Präparat (Analyse III) zeigte denselben Bromgehalt wie die anderen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Br_3NO \cdot H_2O$.

Procente: Br 51.06.

Gef. » » 51.14, 50.99, 51.04.

Wasserfrei erhält man die Substanz dagegen, wenn man das Rohproduct statt aus Essigsäure aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so gereinigten Krystalle schmelzen bei 234—236°, gleichen in ihrem Verhalten gegen Reagentien völlig den beschriebenen, sind jedoch beständiger, denn sie können beliebig lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Br_3NO$.

Procente: Br 53.10.

Gef. » » 52.99.

Der gelbe Körper, $C_9H_8Br_2O \cdot N C_5H_5 \cdot 2 H_2O$.

Uebergiesst man das Hydrobromid mit Natronlauge, so entsteht augenblicklich ein lebhaft gelb gefärbter Körper, gleichzeitig tritt der Geruch nach Pyridin auf. Wendet man Soda an, so erhält man den gleichen Körper; der Geruch nach Pyridin ist in diesem Falle wesentlich schwächer.

Diese neue Verbindung ist sehr unbeständig. Auf dem Wasserbade spaltet sie rasch Pyridin und Wasser ab und verwandelt sich in eine bräunliche Masse, die bei 234° schmilzt und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser scheint die Substanz langsam dieselbe Zersetzung zu erleiden. Rascher wirkt absoluter Alkohol in der gleichen Weise. Verreibt man den gelben Körper damit in der Kälte, so wird er rasch heller und schliesslich nahezu weiss; im alkoholischen Filtrat kann mit Cadmiumchlorid leicht Pyridin nachgewiesen oder durch vorsichtiges Eindunsten der Lösung in Substanz isolirt werden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol tritt die Umwandlung fast augenblicklich ein.

Auch wenn der Körper längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure liegt, verliert er allmählich Pyridin und Wasser.

Zur Analyse wurde die Substanz in folgender Weise vorbereitet: Ein Gramm Hydrobromid wurde mit kalter, reiner Sodalösung verrieben, das gelbe Product abfiltrirt, zunächst mit verdünnter Soda, dann gründlich mit Wasser gewaschen und schliesslich auf porösem Thon 2 Stunden im Vacuum über Aetzkali getrocknet.

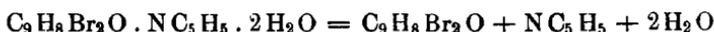
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}Br_2NO \cdot 2H_2O$.

Procente: Br 39.33.

Gef. » » 39.11.

Das Ergebniss dieser Analyse wurde bestätigt durch eine Bestimmung des Verlustes, den die Verbindung beim Trocknen erleidet.

0.3304 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure im Laufe einer Woche 0.0874 g. Auf dem Wasserbade wurden weitere 0.0062 g abgegeben, in Summa 0.0936 g = 28.33 pCt. Der Gewichtsverlust, welcher der Gleichung



entspricht, beträgt in Uebereinstimmung damit 28.25 pCt.

Dass ferner der bei 234^0 schmelzende Rückstand die empirische Zusammensetzung $C_9H_8Br_2O$ besitzt, erwies eine Brombestimmung.

Analyse: Ber. für $C_9H_8Br_2O$.

Procente: Br 54.80.

Gef. » » 54.50.

Nach seiner empirischen Zusammensetzung und seinem Schmelzpunkt stimmt dieses Zersetzungsproduct des gelben Körpers überein mit der Verbindung, welche beim Erwärmen des Piperidinderivates auf dem Wasserbade entsteht. (Vgl. die vorhergehende Mittheilung.) Die Eigenschaften des hier besprochenen Zersetzungsproductes schliessen es jedoch mit ziemlicher Sicherheit aus, dass beide Körper identisch sind. Namentlich ist der Körper in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, während sich jene Verbindung aus Benzol mit Leichtigkeit umkrystallisiren lässt.

Dagegen bildet sich das gleiche Zersetzungsproduct wie aus dem Piperidinderivat, wenn man das Hydrobromid des Pyridinderivates mit Natronlauge kocht. Der zunächst entstehende gelbe Körper löst sich zum grössten Theil bis auf einen geringen braunen Rückstand auf. Aus dem Filtrat fällt Kohlensäure die erwähnte Substanz aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Schmp. 232^0 . Der directe Vergleich mit einem Präparat, das aus dem Piperidinderivat dargestellt wurde, ergab die völlige Uebereinstimmung beider Producte. Die Zusammensetzung wurde ausserdem durch eine Brombestimmung controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$.

Procente: Br 54.80.

Gef. » » 55.35.

Die oben geschilderte Umwandlung des Hydrobromids in den gelben Körper kann dazu dienen, um geringe Spuren des Dibrompseudocumenolbroms nachzuweisen. Will man ein Product auf die Anwesenheit dieser Substanz prüfen, so kocht man sie mit Benzol aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Pyridin. Ein weisser Niederschlag, der beim Verreiben mit Natronlauge intensiv

gelb, beim Erhitzen wieder farblos wird, zeigt das Vorhandensein des Tribromderivats an. Die Probe ist recht empfindlich.

Erhitzt man den frisch bereiteten gelben Körper mit Bromwasserstoffsäure, so wird das ursprüngliche Hydrobromid zurückgebildet.

Oxydibrompseudocumenol, $C_6Br_2 \cdot OH(CH_3)_2CH_2OH$.

Kocht man das Hydrobromid des Pyridinderivates längere Zeit mit Wasser, so beginnt sich die anfangs klare Lösung bald zu trüben und rasch scheiden sich weisse Nadeln aus der Flüssigkeit aus, deren Menge mit der Dauer des Erhitzens zunimmt. Filtrirt man nach einer halben Stunde den Niederschlag nach dem Erkalten ab und kocht ihn nochmals ebenso lange mit frischem Wasser, so ist die Zersetzung ziemlich vollständig. Beispielsweise wurden aus 5 g Hydrobromid, die zwei Mal mit je 20 ccm Wasser gekocht waren, 2.4 g umkrystallisirter, völlig reiner Oxykörper gewonnen, d. h. 75 pCt. der Theorie.

Im wässrigen Filtrat kann mit Cadmiumchlorid Pyridin, mit Silbernitrat Bromwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Einmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heissem Benzol genügt meist, um sie auf den richtigen Schmelzpunkt 166° zu bringen.

Bequemer und rascher gewinnt man den gleichen Körper direct aus dem Dibrompseudocumenolbrom, indem ein Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Anfänglich hatten die dahin zielenden Bemühungen keinen Erfolg, denn bei allen Versuchen, das Tribromderivat durch wechselnde Behandlung mit Wasser oder Alkali in den Oxykörper überzuführen, blieb es entweder unangegriffen oder verschmierte gänzlich. Besser sind die Resultate, wenn man den Bromkörper mit mässig concentrirter Essigsäure kocht. Hierbei bildet sich der Oxykörper, gleichzeitig jedoch auch andere Producte, so dass die Ausbeute, zumal in Folge der schwierigen Trennung, nur mässig ist. Aeusserst glatt vollzieht sich dagegen die gewünschte Umsetzung, wenn man Wasser auf eine heisse Lösung des Tribromderivates in Aceton einwirken lässt. Folgender Versuch diene als Beispiel:

2 g Dibrompseudocumenolbrom wurden in 12 ccm Aceton gelöst, und die Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben mit langem Steigrohr zu lebhaftem Sieden erhitzt. Hierzu liess man 10 ccm Wasser langsam hinzutropfen. Die ursprünglich gelbe Lösung wurde farblos, und gleichzeitig schied sich ein weisser Niederschlag aus. Nach dem Zusatz des Wassers wurde das Kochen noch 5 Minuten fortgesetzt. Das nach dem Erkalten abfiltrirte Reactionsproduct war ohne Rückstand in Natronlauge löslich und schmolz ohne weitere Reinigung bei $160-164^{\circ}$, war also nahezu völlig rein. Seine Menge betrug 1.55 g = 95 pCt. der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus

Benzol lag der Schmelzpunkt scharf bei 166°. In dem Filtrat befand sich nur Bromwasserstoffsäure.

Der Körper krystallisirt aus Benzol in glänzenden, weissen Nadeln, die oft über ein Centimeter lang sind und auf dem Wasserbade porzellanartig werden. In kochendem Wasser ist die Substanz ein wenig löslich, leichter, wenn das Wasser Soda, Ammoniak oder organische Basen, besonders Pyridin enthält. In Natronlauge löst sich die Verbindung leicht auf und wird auch nach längerem Kochen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Sie ist mässig löslich in siedendem Acetou, Eisessig und Benzol, schwieriger in Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer in Chloroform und Essigester.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}Br_2O$.

Procente: C 34.84, H 3.23, Br 51.61.

Gef. » » 35.36, » 3.38, » 51.52, 51.97.

Phenylcyanat wirkt auf den Oxykörper nur schwierig ein. Erhitzt man beide Substanzen — 1 Mol. Oxykörper und 1 Mol. Phenylcyanat — mit Benzol im Rohr 2 Stunden auf 100°, so findet keine Reaction statt. Eine solche tritt dagegen ein, wenn man das Gemisch 5 Stunden auf 100° oder 2 Stunden auf 130° erhitzt. Das Reactionsproduct ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn gereinigt werden kann. Schmp. 135°.

Der Analyse zufolge ist der Körper durch Addition von einem Molekül Phenylcyanat an ein Molekül des Oxykörpers entstanden; es kommt ihm mithin die Formel $C_9H_9Br_2O \cdot O \cdot CONHC_6H_5$ zu.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}Br_2NO_3$.

Procente: N 3.26.

Gef. » » 3.64.

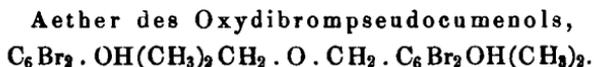
Auch bei grösserem Ueberschuss von Phenylcyanat — 2 Moleküle und mehr — und längerem Erhitzen gelingt es nicht, ein zweites Molekül Phenylcyanat anzulagern. Geht man höher mit der Temperatur — auf 140° — so tritt völlige Zersetzung ein, und man erhält nur pechähnliche Massen.

Als bei einem Versuche 1 g des Oxykörpers mit 3.5 g Phenylcyanat, also einem sehr grossen Ueberschuss, und 10 ccm Benzol 5 Stunden auf 130° erhitzt worden war, bestand das Hauptproduct der Reaction aus einem Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt 235° und seine sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft als Diphenylharnstoff zu erkennen gab. Daneben konnte nur wenig von dem bei 135° schmelzenden Urethan isolirt werden. Offenbar war unter diesen Bedingungen aus dem Oxykörper Wasser abgespalten worden, das einen Theil des Phenylcyanats in Diphenylharnstoff verwandelt hatte.

Versuche, das Oxydibrompseudocumenol mit Jodwasserstoffsäure zu reduciren, haben noch kein greifbares Resultat gegeben.

Oxydirende Mittel wirken leicht auf den Oxykörper ein. Chromsäureanhydrid in Eisessig liefert ein amorphes Product, das bei 140 bis 150° schmilzt; trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, den Körper krystallisirt zu erhalten.

Fügt man zu einer alkalischen Lösung des Oxykörpers Ferricyankalium, so scheidet sich sofort ein gelblicher Niederschlag aus. Ein Molekül des Oxykörpers vermag ungefähr 4 Moleküle Ferricyankalium zu reduciren. Das Reactionsproduct ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur von siedendem Benzol wird es theilweise aufgenommen. Man erhält aus diesem Mittel ein Pulver, das keine krystallinische Structur erkennen lässt und bei 200—205° schmilzt. Der Bromgehalt der Substanz wurde zu 55.14 pCt. ermittelt; ein Körper von der Formel $(C_9H_6Br_2O)_x$, der aus dem Oxykörper durch Austritt von einem Molekül Wasser und einem Molekül Wasserstoff entstanden sein würde, verlangt 55.17 pCt. Brom. Die nähere Untersuchung dieses Productes steht noch aus.



Wenn man eine heisse Lösung von Dibrompseudocumenol in Eisessig mit Wasser versetzt und kocht, so tritt, wie bereits erwähnt, eine complicirte Reaction ein, bei der im Wesentlichen drei Körper gebildet werden: das eben beschriebene Oxydibrompseudocumenol, ein Aether und ein Acetat desselben. Das Mengenverhältniss, in dem diese drei Substanzen auftreten, hängt von der Concentration der Essigsäure und der Dauer des Erhitzens ab. Am leichtesten zu isoliren ist der Aether des Oxykörpers, da er in Eisessig bedeutend schwerer löslich ist als die beiden anderen Verbindungen. Aus der grossen Anzahl der einzelnen Versuche möge folgende Darstellungsweise Erwähnung finden, welche die besten Ausbeuten an Aether liefert.

8 g Tribromderivat wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und zu der heftig kochenden Flüssigkeit allmählich 10 ccm Wasser gefügt. Nach wenigen Minuten schied sich ein voluminöser weisser Niederschlag aus, der heiss abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit einigen Tropfen Wasser versetzt, abermals gekocht, und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Dieser Process wurde dreimal wiederholt, bis auf erneuten Wasserzusatz beim Kochen kein Niederschlag mehr entstand. Aus dem letzten Filtrat schied sich nach dem Abkühlen auf Zusatz von viel Wasser das Acetat des Oxydibrompseudocumenols nebst geringen Mengen des letzteren Körpers aus. Durch Kochen mit frischem Eisessig unter Zutropfen von Wasser konnte dieser

Niederschlag grösstentheils auch in den Aether des Oxydibrompseudocumenols übergeführt werden.

Die verschiedenen Niederschläge des Aethers wurden vereinigt und darauf noch zweimal mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser gekocht, um Spuren beigemengten Acetates zu entfernen. Den Rückstand trocknete man zunächst auf Thon im Vacuum, schliesslich bei 130—140° im Trockenschrank. So bekam man ein rein weisses Product vom richtigen Schmelzpunkt 252°, welches den reinen Aether darstellte. Die Ausbeute betrug 5 g = 78 pCt. der Theorie. Trocknet man das feuchte Product direct auf dem Wasserbade, so färbt es sich röthlichbraun.

Der hochschmelzende Körper ist schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch kann man ihn aus viel siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol umkrystallisiren. Er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in feinen, seideglänzenden Nadeln aus, die constant bei 252° schmelzen.

Die Analyse ergab, dass die Verbindung aus zwei Molekülen des Oxykörpers durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}Br_4O_3$.

Procente: C 35.88, H 2.99, Br 53.15.

Gef. » » 36.18, » 3.15, » 53.44.

Der Aether ist leicht löslich in Aetzalkalien und wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure, unverändert wieder ausgefällt, besitzt also Phenolcharakter. Die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen er giebt sich ausserdem aus der Bildung eines Diacetates. Um dieses Derivat zu gewinnen, kocht man den Aether mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Nach etwa zwei Stunden hat sich Alles aufgelöst; man erhitzt noch eine Stunde, lässt dann erkalten und giesst das Reactionsproduct in Wasser. Im Laufe einiger Stunden scheiden sich beträchtliche Mengen einer weissen, krystallinischen Substanz aus, die auf Thon getrocknet und dann aus einem Gemisch von Benzol und Lignoïn vielfach umkrystallisirt wird. Bei 216° wird der Schmelzpunkt des Diacetates constant.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}Br_4O_5$.

Procente: Br 46.65.

Gef. » » 46.59.

Die Entstehung des Aethers aus dem Dibrompseudocumenolbrom durch Kochen mit Eisessig und Wasser ist so zu deuten, dass zunächst das Wasser das Tribromderivat in das Oxydibrompseudocumenol überführt, und dieses dann unter dem wasserentziehenden Einfluss der überschüssigen Essigsäure unter Wasserverlust den Aether bildet. In der That geht der Oxykörper beim Kochen mit Eisessig in seinen Aether über. Als beispielsweise 1 g Oxydibrompseudocumenol mit 10 g Eisessig 10 Minuten zum Sieden erhitzt wurde, schieden sich

beim Erkalten rasch weisse Nadeln in reichlicher Menge aus, welche als der Aether vom Schmp. 252° erkannt wurden. Aus dem Filtrat dieser Ausscheidung fällt Wasser einen Niederschlag, der überwiegend aus der Acetylverbindung des Oxykörpers bestand.

Noch leichter wird das Oxydibrompseudocumenol in seinen Aether verwandelt, wenn man es einige Zeit in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Acetylchlorid digerirt. Als Nebenproduct bildet sich hierbei eine ölige Substanz, deren Menge überwiegt, wenn man einen grösseren Ueberschuss von Acetylchlorid anwendet.

Acetylverbindung des Oxydibrompseudocumenols.

Wie schon mehrfach erwähnt, tritt die Acetylverbindung des Oxykörpers regelmässig als Nebenproduct auf, wenn man Dibrompseudocumenolbrom oder Oxydibrompseudocumenol mit Eisessig und Wasser kocht. Die Substanz befindet sich in dem Niederschlag, den man erhält, wenn man nach Abscheidung des Aethers (252°) das letzte Filtrat mit Wasser fällt. Trocknet man dieses Product auf Thon und verreibt es in der Kälte mit Ligroin, so hinterbleibt ein Rückstand, der grösstentheils aus Oxykörper besteht. Aus dem Filtrat krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten das Acetat aus, welches durch häufig wiederholte Krystallisation aus heissem Ligroin auf den constanten Schmelzpunkt 113° gebracht werden kann.

In besserer Ausbeute wird der Körper durch Behandeln des Oxydibrompseudocumenols mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Kocht man den Oxykörper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurz auf und kühlt die Lösung sofort wieder ab, so krystallisirt die ursprüngliche Verbindung unverändert wieder aus. Erhitzt man aber 5—10 Minuten, so bleibt die Lösung beim Erkalten klar, und nach dem Eingiessen in Wasser scheiden sich allmählich Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroin gegen 113° schmelzen, und in jeder Beziehung identisch sind mit den oben erwähnten Krystallen. Längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ist zu vermeiden, da sonst das Reactionsproduct hartnäckig harzig bleibt und man nur wenig Acetat gewinnt. Bei einzelnen Präparaten der Acetylverbindung konnte der Schmelzpunkt nicht über 110° — 111° erhöht werden, wohl in Folge einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung.

Identisch mit diesem Derivat ist auffallenderweise eine Verbindung, die entsteht, wenn Dibrompseudocumenolbrom in Eisessiglösung mit essigsauren Salzen, z. B. Natriumacetat oder Zinkacetat, gekocht wird. Diese Bildungsweise wird weiter unten beschrieben werden.

Sehr glatt verläuft, wie Hr. Marwedel fand, die Umsetzung mit Natriumacetat. Setzt man zu einer Auflösung des Tribromderivats in heissem Eisessig das halbe Gewicht gleichfalls in Eisessig gelösten wasserfreien Natriumacetats, so wird die goldgelbe Lö-

sung sofort entfärbt. Man kocht eine Minute, lässt erkalten und fügt nun vorsichtig einen Ueberschuss von Wasser hinzu. Hierbei scheidet sich ein dichter Brei verfilzter weisser Nadelchen aus, die nach dem Trocknen auf dem Wasserbade meist annähernd den richtigen Schmelzpunkt besitzen und so gut wie rein sind. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig, besser aus heissem Ligoïn, kann der Körper leicht in schönen Krystallen erhalten werden.

Die Substanz ist nach jeder der vorstehend angeführten Methoden mehrfach dargestellt, und die einzelnen Präparate sind genau mit einander verglichen worden, da Schwankungen im Schmelzpunkt und Abweichungen in der Art des Krystallisirens für eine Verschiedenheit der einzelnen Präparate zu sprechen schienen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Erscheinungen auch bei Producten auftreten, die nach derselben Methode dargestellt waren. Im Allgemeinen liegt der Schmelzpunkt der Substanz bei etwa 113° , ist jedoch nie ganz scharf. Am häufigsten findet man ihn bei $112-114^{\circ}$, doch wurden auch etwas höher oder tiefer liegende Schmelzpunkte beobachtet, so $111-112^{\circ}$, $113-115^{\circ}$, $114-115.5^{\circ}$. Proben verschiedener Darstellungen mit einander vermischt zeigten dieselben Schmelzpunkte, was für die Identität der einzelnen Präparate spricht.

Aus heissem Ligoïn scheidet sich der Körper meist in dünnen, seideglänzenden Nadeln aus, die in charakteristischer Weise zu gekrümmten Büscheln verwachsen sind. Oft treten daneben kleine, derbe, glänzende Prismen auf, deren Menge bei wiederholten Krystallisationen auf Kosten der Nadeln zunimmt. Unter Umständen erhält man Krystallisationen, die nur aus Prismen bestehen, während andere Präparate regelmässig in beiden Formen krystallisirten. Mitunter kann man Präparate, die in Nadeln krystallisiren, und ebenso solche, die in Prismen krystallisiren, mehrfach umkrystallisiren, ohne dass die Einheitlichkeit der Krystalle gestört wird, bis plötzlich bei erneuter Krystallisation ein theilweiser oder gänzlicher Umschlag der Krystallform eintritt. Alle diese Erscheinungen sind, wie bemerkt, unabhängig von der Art der Darstellung der Präparate. Ob es sich hier nur um zwei Krystallformen der gleichen chemischen Substanz handelt, oder ob die beiden Formen verschiedenen chemischen Modificationen entsprechen, die leicht in einander übergehen, bleibt vorläufig unentschieden. Letztere Annahme würde geeignet sein, die Thatsache zu erklären, dass bei der Acetylirung des Oxydibrompseudocumenols und bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Dibrompseudocumenolbrom dieselbe Substanz entsteht.

Die gleiche Zusammensetzung der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate wurde durch eine grössere Anzahl von Ana-

lysen bewiesen, die theils von Hrn. Avery, theils von Hrn. Marwedel ausgeführt worden sind. Zur Analyse kamen Präparate, die aus dem Tribromderivat und Natriumacetat oder Zinkacetat, sowie solche, die durch Acetylierung des Oxydibrompseudocumenols gewonnen waren.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}Br_2O_3$.

Procente: C 37.50, H 3.41,

Gef. » » 37.05, 37.63, 38.14, » 3.04, 3.96, 3.77.

Br 45.46.

• 45.76, 45.71, 45.53.

Das Acetat ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich. Das beste Krystallisationsmittel ist Ligroin. Durch kochenden Eisessig wird die Verbindung nicht verändert; tropft man aber zu der Lösung allmählich Wasser, so bildet sich das bei 252° schmelzende ätherartige Product. Durch Kochen mit wässrigem Aceton wird das Acetat quantitativ in das Oxydibrompseudocumenol vom Schmp. 166° übergeführt. Im Filtrat von dem Reactionsproduct lässt sich nur Essigsäure nachweisen. Es findet also in diesem Falle eine glatte Verseifung statt.

Bringt man das Acetat kurze Zeit mit verdünnter kalter Natronlauge in Berührung, so werden die glänzenden Krystalle porzellanartig, erleiden jedoch keine wesentliche Veränderung. Verreibt oder schüttelt man dagegen den Körper längere Zeit, etwa eine Stunde, mit stark verdünnter Natronlauge, so löst sich allmählich der grösste Theil auf, während ein bräunlich gefärbter, hoch schmelzender Rückstand bleibt. Auf Säurezusatz oder durch Einleiten von Kohlensäure scheidet sich aus dem Filtrat eine Substanz in weissen Flocken aus, die gleichfalls einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Benzol, am besten unter Zusatz von Thierkohle, gewinnt man den Körper leicht in glänzenden, durchsichtigen Nadeln, die constant bei 232° schmelzen und sich von 240° an zersetzen. Dieser Schmelzpunkt, die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, dass der Körper identisch ist mit dem Zersetzungsproduct des Piperidinderivates beim Erwärmen (vgl. die vorhergehende Abhandlung).

Eine vollständige Analyse der Substanz bestätigte die Identität beider Verbindungen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}Br_4O_2$.

Procente: C 36.98, H 2.74, Br 54.80.

Gef. » » 37.09, » 2.81, » 54.71.

Der Versuch wurde mehrfach mit Präparaten angestellt, die aus Tribromderivat und Natriumacetat sowie solchen, die durch Acetylierung des Oxydibrompseudocumenols gewonnen waren, und verlief stets in derselben Weise. Die Ausbeute an reinem Product ist nur mässig.

Reduction des Dibrompseudocumenolbroms.

Die Reduction des Tribromderivates verläuft nur unter ganz bestimmten Bedingungen glatt. Jodwasserstoffsäure wirkt bei Wasserbadtemperatur nicht auf den Körper ein. Kocht man ihn einige Stunden damit, so verharzt er vollständig. Eine Auflösung von Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Eisessig verwandelt das Tribromderivat in der Kälte wie in der Hitze in eine Substanz, die in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Von Eisessig wird sie zwar aufgenommen, doch gelang es nicht, sie in deutlich krystallinischem Zustand zu gewinnen. Der Schmelzpunkt des Productes lag zwischen 190° und 210° . Der Körper wurde nicht näher untersucht.

Etwas günstiger sind die Resultate bei der Einwirkung von Zink und Eisessig. Fügt man zu einer Auflösung des Dibrompseudocumenolbroms in heissem Eisessig einige Zinkstückchen und kocht unter Rückfluss, so hellt sich allmählich die anfangs roth gefärbte Flüssigkeit auf und ist nach Verlauf von etwa einer Stunde nur noch schwach röthlich gefärbt. Vollkommene Entfärbung tritt auch bei längerem Kochen nicht ein. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein dicker weisser Krystallbrei (A.) aus; durch vorsichtigen Wasserzusatz wird aus dem Filtrat ein zweiter Niederschlag in feinen Nadeln gefällt. (B.)

Die erste Ausscheidung (A.) wird zunächst mit Wasser behandelt. Ein grosser Theil, der aus essigsäurem Zink besteht, geht in Lösung. Der Rückstand löst sich bis auf eine geringe Menge in heissem Eisessig und wird durch Wasser in weissen Nadeln wieder ausgefällt. Durch kurzes Verreiben dieses Niederschlages mit verdünnter Natronlauge werden Spuren alkalilöslicher Substanz beseitigt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin erhält man dann den Körper in reinem Zustande. Er erweist sich als die oben beschriebene Acetylverbindung vom Schmp. $113-115^{\circ}$.

Der geringe Rückstand, der beim Behandeln mit heissem Eisessig ungelöst bleibt, lässt sich aus viel siedendem Benzol umkrystallisiren. Die Verbindung krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, die bei $270-272^{\circ}$ schmelzen und in Alkali leicht löslich sind. Nach einer Analyse, die Hr. Marwedel ausführte, enthält der Körper 57.06 pCt. Brom. Da die Substanz nur in äusserst geringer Menge entsteht, musste auf ihre nähere Untersuchung verzichtet werden.

Der zweite Niederschlag (B.) ist in Alkalien grösstentheils löslich. Man fällt die Verbindung aus dem alkalischen Filtrat durch Säure wieder aus und krystallisirt sie mehrfach aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Wasser um. Auf diese Weise erhält man glänzende Nadeln, die constant bei 149° schmelzen und sich in Alkalien glatt ohne Veränderung lösen. Schmelzpunkt und Eigenschaften weisen

darauf hin, dass der Körper das Dibrompseudocumenol, $C_8Br_2(CH_3)_3OH$, ist. Hr. Marwedel bestätigte dies durch eine Brombestimmung:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}Br_2O$.

Procente: Br 54.42.

Gef. » » 54.85.

Um jeden Zweifel an der Identität auszuschliessen, wurde der Benzoësäureester der Substanz nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt und gleichzeitig Dibrompseudocumenol, das durch Bromirung von Pseudocumenol erhalten war, in reinen Benzoësäureester übergeführt. Beide Präparate stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein. Dieser bisher noch nicht bekannte Ester krystallisirt aus heissem Ligroin in concentrisch verwachsenen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei $120-120.5^{\circ}$ schmelzen.

Analyse (von Hrn. Marwedel): Ber. für $C_{16}H_{14}Br_2O_2$.

Procente: Br 40.20.

Gef. » » 40.48.

Die Ausbeute an Dibrompseudocumenol nach dem geschilderten Reduktionsverfahren ist nicht befriedigend, da sich als Hauptproduct das Acetat vom Schmp. $113-115^{\circ}$ bildet.

Bei weitem glatter verläuft die Reaction auf folgendem Wege: Zu einer verdünnten ätherischen Lösung des Dibrompseudocumenolbroms werden einige Stückchen Zink und einige Cubikcentimeter starker Bromwasserstoffsäure gesetzt. Man lässt das Gemisch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die ursprüngliche Gelbfärbung der Lösung vollständig verschwunden ist, lässt dann den Aether auf einem grossen Uhrglas verdunsten und wäscht den Rückstand mit Wasser, um Zinksalze zu entfernen. Aus heissem Eisessig erhält man rasch das reine Reduktionsproduct in weissen Nadeln vom Schmp. 149° , die alle Eigenschaften des Dibrompseudocumenols besitzen. Die Ausbeute beträgt nach dieser Methode 77 pCt. der Theorie.

Ein höher schmelzendes Nebenproduct, das in sehr geringer Menge entsteht, wurde nicht näher untersucht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.