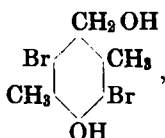


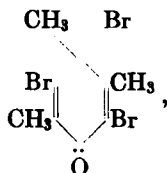
184. K. Auwers: Weiteres über die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und ähnlicher Verbindungen.

(Eingegangen am 1. April.)

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ über das aus dem Pseudocumenol entstehende Tribromderivat $C_9H_9Br_3O$ habe ich gemeinsam mit F. Baum nachgewiesen, dass die Umwandlungsproducte, welche aus diesem Körper unter dem Einfluss von Wasser oder Alkohol entstehen, der Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol,



und seine Alkoholäther sind. Bewiesen wurde dies in erster Linie durch die Synthese des genannten Alkohols aus dem *p*-Xylol, welche keinen Zweifel an der Constitution der Verbindung liess. In diesem Ergebniss erblickte ich eine Bestätigung der von Zincke für den Tribromkörper vorgeschlagenen Formel



und versuchte die mannigfaltigen, eigenartigen Umsetzungen der Verbindung mit Hilfe dieser Formel verständlich zu machen.

Weitere Untersuchungen haben die Richtigkeit der Ansichten über die Constitution jener Umwandlungsproducte von Neuem dargethan, gleichzeitig aber Thatsachen aufgedeckt, welche mit der Zincke'schen Formel des Tribromderivats kaum vereinbar sind. Schon früher habe ich für den Bromkörper Formeln mit einer Hydroxylgruppe in Erwägung gezogen, jedoch schien mir die Ketonformel von Zincke den Vorzug zu verdienen. Neuerdings bin ich aber durch das Studium der Verbindungen, welche aus dem Tribromderivat und tertiären Basen entstehen, veranlasst worden, den Bromkörper erneut auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu prüfen, und habe dabei eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die in der That für die Anwesenheit eines Hydroxyls sprechen.

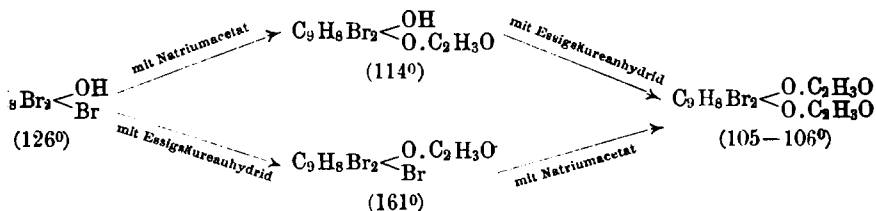
Kocht man nämlich das Tribromderivat $C_9H_9Br_3O$ einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, so wird in ihm ein Wasserstoffatom durch eine Acetylgruppe ersetzt, und man erhält ein gut krystallisirendes

¹⁾ Diese Berichte 29, 2329.

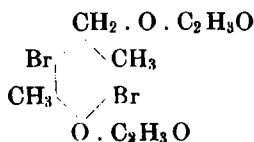
Monoacetat, $C_9H_8(C_2H_3O)Br_3O$, vom Schmp. 161°. In dieser Verbindung ist das Bromatom, dessen Reactionsfähigkeit für die Ausgangssubstanz charakteristisch ist, noch erhalten, doch ist seine Beweglichkeit bedeutend herabgemindert. Während beispielsweise das ursprüngliche Tribromid schon beim Auflösen in kaltem Alkohol dieses Bromatom gegen einen Alkoholrest austauscht, kann die acetylrte Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden, und erst bei stundenlangem Kochen mit Alkohol vollzieht sich langsam der Ersatz des Bromatoms durch Aethoxyl. Ebenso reagirt das Tribromid in heisser essigsaurer Lösung augenblicklich mit Natriumacetat unter Bildung des bereits früher beschriebenen Acetats $C_9H_8Br_2(O.C_2H_3O)O$ vom Schmp. 114°, während es wiederum bei dem acetylrten Bromid längeren Kochens bedarf, um die analoge Umwandlung in ein Diacetat, $C_9H_8(C_2H_3O)Br_2(O.C_2H_3O)O$, Schmp. 105—106°, zu bewirken.

Das gleiche Diacetat entsteht, wenn man das bei 114° schmelzende Monoacetat mit Essigsäureanhydrid kocht. Die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen wurde durch eine genaue Vergleichung und durch Bestimmungen des Bromgehalts festgestellt.

Nimmt man in dem Tribromderivat eine Hydroxylgruppe an, so entsprechen diese Umwandlungen folgendem Schema:



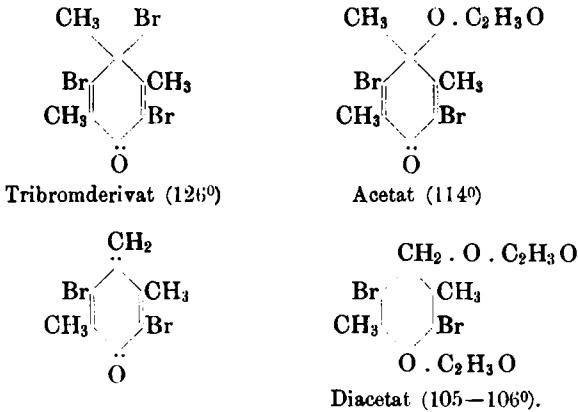
Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird die Diacetylverbindung rasch in den Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol übergeführt; es liegt also anscheinend nahe, sie als Diacetat dieses Oxyalkohols aufzufassen und ihr dementsprechend die Formel



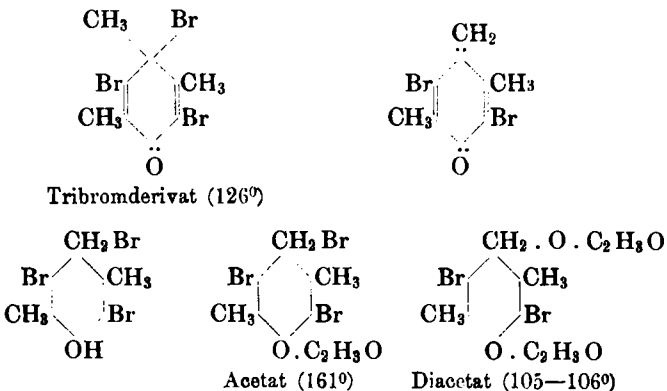
zu ertheilen.

Will man die Entstehung eines derartigen Diacetats aus der Zincke'schen Ketonformel des Tribromderivats ableiten, so ist man genöthigt, eine Reihe hypothetischer Zwischenproducte anzunehmen. Bei der ersten Bildungsweise könnte man sich denken, dass das zu-

nächst entstandene Monoacetat (114⁰) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Essigsäure abspalte, und sich darauf ein Molekül Essigsäureanhydrid an das hypothetische Methylenechinon anlagere, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



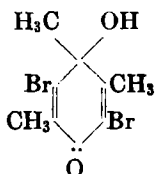
Bei der zweiten Reihenfolge von Reactionen hätte man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Abspaltung und Wiederanlagerung von Bromwasserstoff und darauf folgende schrittweise Acetylierung im Sinne folgender Formeln anzunehmen:



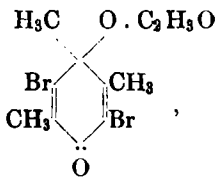
Ueber die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit derartiger Umlagerungen lässt sich schwer urtheilen, da analoge Fälle fehlen, doch lässt sich, wie man sieht, die Bildung des Diacetats nur gezwungen mit der Ketonformel des Tribromderivats in Einklang bringen.

Von Wichtigkeit für die Beurtheilung dieser ist ferner eine Verbindung, welche isomer mit dem Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol,

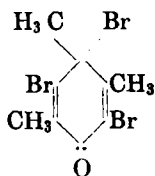
aber unlöslich in Alkalien ist. Zincke¹⁾ erhielt diese Substanz durch Behandlung von Dibrompseudocumenol mit Salpetersäure und gab ihr die Formel



Wie ich neuerdings gefunden habe, entsteht derselbe Körper, wenn man das früher²⁾ von mir beschriebene alkaliunlösliche Nitrat des Dibrompseudocumenols — Schmp. 102—103° — in indifferenten Mitteln über 100° erhitzt. (Vgl. die zweite der folgenden Mittheilungen). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert diese Verbindung sehr wahrscheinlich ein Monoacetylderivat — die Brombestimmung hat noch nicht ganz scharf gestimmt —, das gegen 95° schmilzt. Diese Verbindung,



sollte identisch sein mit dem Acetat, welches durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Dibrompseudocumenolbromid entsteht, wenn für dieses die Zincke'sche Ketonformel



zutreffend wäre. Beide Verbindungen sind indessen verschieden von einander.

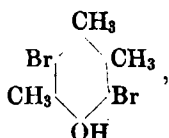
Da der Zincke'sche Oxykörper auch bei andauerndem Kochen mit Essigsäureanhydrid nur eine Acetylgruppe aufnimmt, so besitzt die von Zincke ihm gegebene Formel vorläufig die grösste Berechtigung. In demselben Maasse verliert aber das Zincke'sche Schema für das Tribromderivat an Wahrscheinlichkeit, und erwächst die Aufgabe, nach einem anderen Ausdruck für die Constitution dieses Körpers zu suchen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3125.

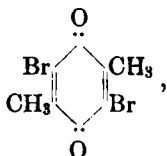
²⁾ Diese Berichte 29, 1107.

Ich habe daher eine weitere Reihe von Versuchen angestellt, um zu prüfen, ob eine der theoretisch möglichen hydroxylhaltigen Formeln dem chemischen Verhalten des Bromkörpers befriedigender Rechnung trägt, als es die Ketonformel vermag.

Bei der Aufstellung solcher Formeln ist zu bedenken, dass das Bromproduct durch Reduction in das Dibrompseudocumenol,

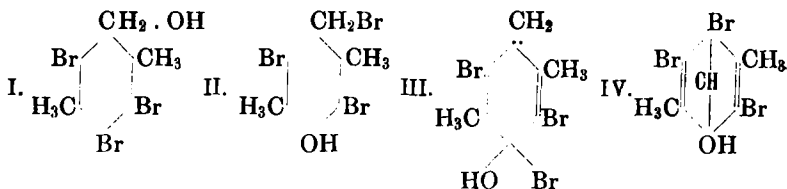


durch Oxydation in das Dibrom-*p*-xylochinon,



übergeführt wird, ausserdem leicht in den Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol oder dessen Derivate verwandelt werden kann.

Es können daher nur solche Formeln in Betracht kommen, welche die Substituenten CH₂, Br und OH in irgendwelcher Bindung an zwei paraständigen Kohlenstoffatomen des Benzolringes enthalten. Nach den jetzigen theoretischen Anschauungen sind in erster Linie vier Formeln denkbar, die dieser Bedingung genügen:

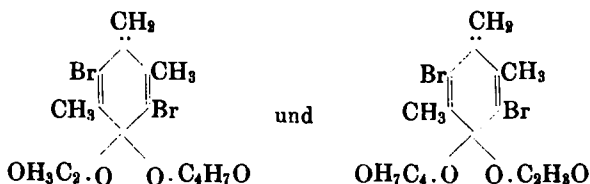


Formel I ist auszuschliessen, da sie sowohl mit der Bildungsweise wie mit den Umsetzungen des Körpers in Widerspruch steht. Formel II würde sich den Umwandlungen der Verbindung gut anpassen, lässt jedoch unerklärt, warum der Körper in Alkalien unlöslich ist, ebenso das Acetat vom Schmp. 114° u. s. w. Zudem kommt diese Formel sehr wahrscheinlich dem früher¹⁾ beschriebenen isomeren, alkalilöslichen Körper vom Schmp. 181° zu.

Eine Entscheidung zwischen den übrig bleibenden Formeln III und IV wurde auf folgendem Wege erstrebt: Behandelt man das Tribromderivat zunächst mit einem Säureanhydrid, etwa Essigsäure-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1120, 2347.

anhydrid und ersetzt dann das Bromatom durch den Rest einer anderen Säure, etwa der Isobuttersäure, so erhält man einen gemischten Ester. Lässt man ein zweites Mal zuerst Isobuttersäureanhydrid einwirken und führt dann den Essigsäurerest ein, so muss, falls keine Umlagerung eintritt, trotz der Verschiedenheit der beiden Säurereste doch, wie im Falle des Diacetats, das gleiche Product entstehen, wenn eine der beiden Formeln richtig ist. Dass nämlich die Formeln

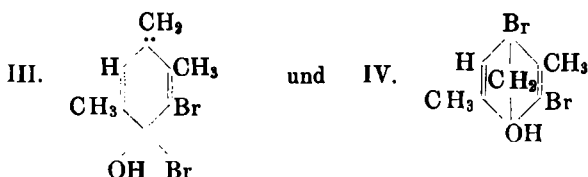


sich nur durch die ungleiche Anordnung der Substituenten an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden, die höchstens eine optische Isomerie bedingen könnte, ist ohne Weiteres ersichtlich. Aber auch die Formeln



sind identisch, wie man zumal am Modell leicht einsieht.

Diese Verhältnisse ändern sich, wenn die Formel des ursprünglichen Bromkörpers nicht wie im vorliegenden Fall symmetrisch ist. Eine solche Verbindung liegt beispielsweise in einem aus *p*-Xylenol auf Umwegen erhältlichen Körper vor, der sich von dem Dibrompseudocumenolbromid nur durch den Mindergehalt von einem Bromatom unterscheidet, und das gleiche chemische Verhalten zeigt. (Vgl. die folgende Mittheilung.) Für dieses Derivat würden die entsprechenden Formeln III und IV folgendes Aussehen annehmen:

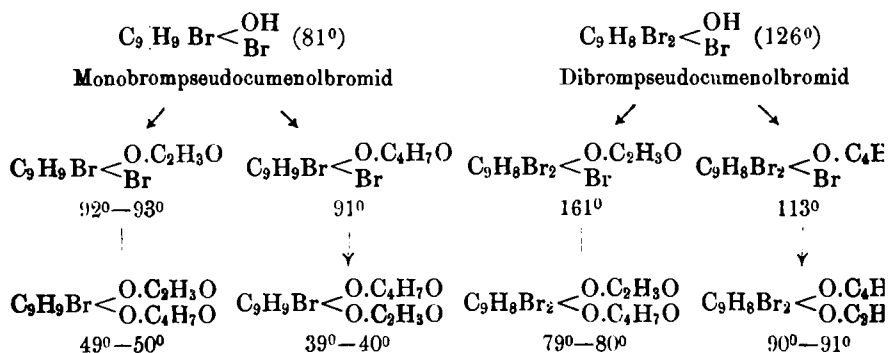


Man sieht sofort, dass aus diesem Bromderivat nur, wenn Formel III richtig ist, auf den verschiedenen Wegen identische gemischte Ester entstehen können; dass diese Producte dagegen verschieden sein sollten, wenn Formel IV zutreffend ist, da in dieser

Formel die beiden in Frage kommenden para-ständigen Kohlenstoffatome nicht mehr gleichwerthig sind.

Zur Durchführung der angedeuteten Versuche, bei der mich die Hrn. H. Ercklentz, und N. L. Sheldon unterstützten, wurden das Dibrom- und das Monobrom-Pseudocumenolbromid durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid in ihre Acetyl- und Isobutyryl-Verbindungen übergeführt. Die Acetylderivate digerirte man darauf in benzolischer Lösung mit genau der äquivalenten Menge isobuttersaurem Silber auf dem Wasserbade, bis vollkommene Umsetzung stattgefunden hatte, und in analoger Weise wurden die Isobutyrylderivate durch essigsäures Silber gleichfalls in gemischte Säureester verwandelt.

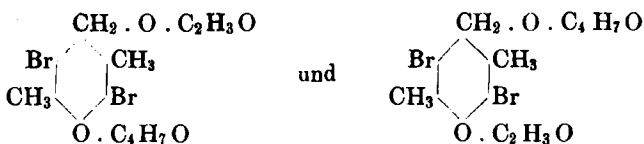
Ueber die bei diesen Operationen gewonnenen Verbindungen, die sämmtlich analysirt worden sind, und deren Schmelzpunkte giebt folgende Tabelle eine Uebersicht:



Wie diese Zusammenstellung zeigt, sind nicht nur die auf verschiedenen Wegen aus dem unsymmetrischen Monobrompseudocumenolbromid dargestellten gemischten Ester von einander verschieden, sondern auch die analogen aus dem symmetrischen Dibrompseudocumenolbromid gewonnenen Derivate. Ein Irrthum ist ausgeschlossen, wenn auch die Schmelzpunktsdifferenzen ziemlich klein sind, da die einzelnen Körper sich auch durch ihre Krystallform und andere Eigenschaften scharf von einander unterscheiden. Ueberdies sind sämmtliche Versuche mehrfach mit dem gleichen Ergebniss angestellt worden.

Diese Säureester können also direct weder von der Formel III noch von der Formel IV abgeleitet werden. Die Verschiedenheit der gemischten Säureester lässt erkennen, dass sich in den zu Grunde liegenden Dioxyverbindungen beide Hydroxylgruppen in verschiedener Bindung befinden, und dies führt, wie das Verhalten des Diacetats bei der Verseifung, zu der Annahme, dass alle diese Ester Derivate des Mono- bzw. Di-Brom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols sind. Die Isomerie

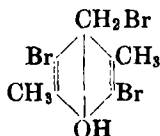
der zweifach bromirten Acetylisobutyrylverbindungen würde dann ihren Ausdruck in den Formeln



finden.

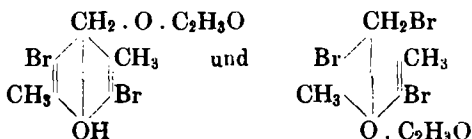
Will man daher an Formel III oder IV für das Tribromderivat festhalten, so muss man bei der Entstehung der Säureester, ebenso wie bei Benutzung der Ketonformel, Umlagerungen annehmen, auf die hier im Einzelnen nicht eingegangen werden soll.

Sämtliche bisher besprochenen Formeln erweisen sich somit als unzureichend, um die zahlreichen, meist glatt verlaufenden und scheinbar so einfachen Umsetzungen des Dibrompseudocumenolbromids und verwandter Körper mit Sicherheit zu deuten. Eine wenigstens formale Lösung der Schwierigkeiten würde folgende, mit allem Vorbehalt gegebene Hypothese bieten: denkt man sich in der obigen Formel II eine »Parabindung«, so kommt man für das Tribromderivat zu der Formel

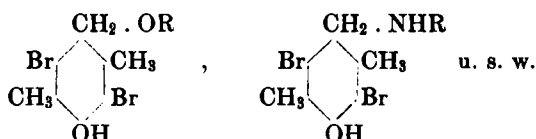


Dieses Schema trägt — vorausgesetzt, dass eine Hydroxylgruppe alkoholähnliche Functionen besitzt, wenn sie mit einem an der Parabindung beteiligten Kohlenstoffatom verknüpft ist — der Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien Rechnung und lässt die Entstehung sowohl alkalilöslicher wie -unlöslicher Umsetzungsproducte zu.

So lange nämlich bei chemischen Umwandlungen der Verbindung diese Parabindung erhalten bleibt, werden Substanzen gebildet, die ähnlichen chemischen Charakter besitzen, vor allem wie die Stammsubstanz unlöslich in Alkalien sind. Tritt dagegen bei einer Reaction eine Verschiebung der Bindungen ein, so entsteht ein gewöhnliches Benzolderivat, welches Phenolcharakter besitzt. Danach wurden z. B. dem mehrfach erwähnten Acetat vom Schmp. 114⁰ und der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylverbindung vom Schmp. 161⁰ die Formeln:



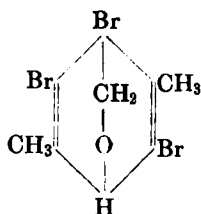
zukommen, während den alkalilöslichen Producten, die durch Einwirkung von Alkoholen, Basen u. s. w. entstehen, nach wie vor die Formeln



beizulegen wären. Ebenso ergibt sich ohne weiteres, dass die oben erwähnten gemischten Säureester isomer, nicht identisch sein müssen. Ob in diesen Estern Benzolderivate oder Substanzen mit einer Parabindung zu erblicken sind, bleibt dabei unentschieden. Es sei jedoch bereits erwähnt, dass das Verhalten des Diacetats (105—106°) gegen Brom zu Gunsten der letzteren Annahme zu sprechen scheint, denn diese Verbindung addirt unter verschiedenen Bedingungen, z. B. in essigsaurer Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur Brom, was auf das Vorhandensein doppelter Bindungen hindeutet.

Indessen ist nicht zu verkennen, dass sich gegen die eben gegebene Formulierung der Bromverbindung schwerwiegende Einwände erheben lassen. So bleibt vor allem die auffallende Reactionsfähigkeit des Körpers nach dieser Formel unverständlich, ebenso die Abschwächung dieser Eigenschaft nach seiner Acetylierung und anderes mehr.

Zum Schlusse möge endlich noch folgende Formel Erwähnung finden.



Nach ihr erscheint das Tribromderivat als ein δ -Oxyd. Eine Reihe von Umsetzungen des Körpers lassen sich mit Hilfe dieser Formel in einfacher Weise verstehen; doch muss man bei anderen wiederum zur Annahme ziemlich complicirter Zwischenreactionen seine Zuflucht nehmen.

Eine Discussion dieser Formel, sowie die Mittheilung der experimentellen Einzelheiten dieser Arbeit verschiebe ich bis zum Abschluss einer Anzahl weiterer Versuche, welche die Berechtigung und Brauchbarkeit der verschiedenen aufgestellten Formeln näher prüfen sollen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.