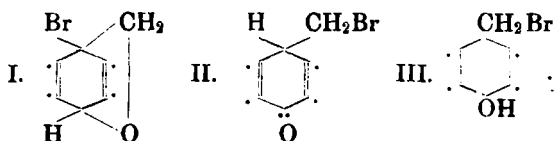


630. K. Auwers: Ueber Pseudophenole.

(Eingegangen am 10. December 1901.)

In meinen letzten Veröffentlichungen¹⁾ über die durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten alkaliunlöslichen Phenolbromide²⁾ und verwandte Körper hatte ich angegeben, dass, nach Widerlegung einiger früher aufgestellter Formeln, für diese Verbindungen folgende drei Symbole in Betracht kommen.



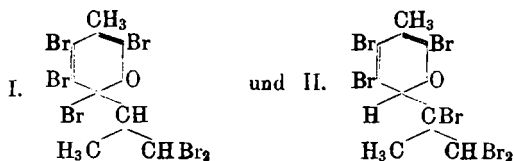
Entsprechende Formeln gelten für die analogen Ortho-Derivate.

Es wurde aber bereits darauf hingewiesen, dass Untersuchungen über die durch Einwirkung von Silbernitrit aus den Phenolbromiden entstehenden Nitroverbindungen anscheinend gegen die Auffassung jener Körper als Oxyde (Formel I) sprächen.

¹⁾ Vergl. besonders diese Berichte 32, 2978, 2987, 3583 [1899].

²⁾ In einer Arbeit von A. v. Baeyer und O. Seuffert (diese Berichte 34, 40 [1901]) wird die Entdeckung und Erforschung der Phenolbromide oder Pseudoketobromide ausschliesslich Zincke zugeschrieben. Demgegenüber ist zu bemerken, dass die ersten Vertreter dieser Körperklasse von mir aufgefunden und eingehend untersucht worden sind (diese Berichte 28, 2888, 2902, 2910 [1895]); die auf die Feststellung der Constitution dieser Substanzen gerichteten Arbeiten haben dann unabhängig von einander Zincke und ich mit unseren Mitarbeitern unternommen (diese Berichte 28, 3121 [1895]; Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 157 [1897]; 58, 441 [1898]; 59, 228 [1899]; diese Berichte 29, 1095, 2329 u. a. [1896]; 30, 744 u. a. [1897]; Ann. d. Chem. 301, 203 u. a. [1898]; diese Berichte 32, 2978, 2987, 3440 u. a. [1899]).

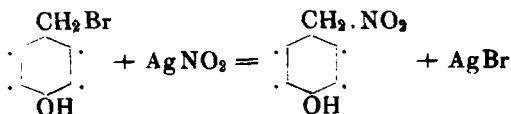
Ferner lassen v. Baeyer und Seuffert in der angeführten Arbeit die Wahl zwischen den Symbolen



für das Product der erschöpfenden Bromirung des Mentbons offen, unter Berufung auf die beiden von Zincke für die Pseudoketobromide aufgestellten Schemata. Das der Formel I entsprechende Schema ist jedoch durch meine Untersuchungen (vergl. besonders Ann. d. Chem. 301, 203 [1898] und diese Berichte 32, 3440 [1899]) mit Sicherheit als unzutreffend erwiesen und auch von Zincke aufgegeben worden.

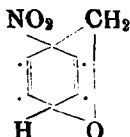
Die Durchführung der damals noch im Gang befindlichen Versuche hat inzwischen thatsächlich die Unhaltbarkeit der Oxydformel ergeben. Es geht dies in erster Linie aus einer neu aufgefundenen Darstellungsweise dieser Nitroderivate hervor.

Die ursprüngliche, der Gleichung



entsprechende Methode liefert nur bei Verarbeitung sehr kleiner Quantitäten leidliche Ausbeuten, ist aber für die Herstellung grösserer Mengen der Nitrokörper sehr unbequem. Dagegen verläuft die Umsetzung der Acetate von Phenolbromiden mit Silbernitrit wesentlich glatter, wengleich auch in diesem Falle die Ausbeuten durch die gleichzeitige Bildung der isomeren Salpetrigsäureester beeinträchtigt werden. Es hat sich nun herausgestellt, dass die so entstandenen Acetylverbindungen der Nitroderivate durch eine starke methylalkoholische Lösung vom Natriummethylat fast ohne Bildung von Nebenproducten und ohne Abspaltung von salpetriger Säure verseift werden; aus der alkalischen Lösung fallen beim Ansäuern die freien Nitroverbindungen aus. Diese Thatsache genügt, um die Annahme, diese Körper stellten

Nitrite von Oxyden des Schemas



dar, auszuschliessen, zu-

mal die Nitroderivate erneut in methylalkoholischer Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Säuren unverändert zurückgewonnen werden können.

Auch das Verhalten der Nitrokörper gegen Bromwasserstoff beweist, dass sie keine Nitrite sind, denn in diesem Falle müssten sie bei Behandlung mit dieser Säure sofort unter Verdrängung der salpetrigen Säure in die entsprechenden Bromide umgewandelt werden. Thatsächlich kann man jedoch in die essigsäure Lösung der Nitrosubstanzen bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{4}$ Stunde Bromwasserstoff einleiten, ohne dass eine Umsetzung erfolgt; erst bei Wasserbadtemperatur tritt die Rückbildung der ursprünglichen Phenolbromide ein.

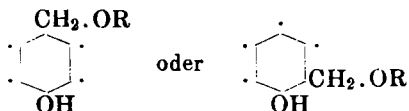
Endlich wurde bereits früher¹⁾ erwähnt, dass diese Nitrokörper ebenso wie das Phenylnitromethan und seine einfacheren Substitutionsproducte in zwei Formen auftreten, einer stabilen, auf die Eisenchlorid nicht einwirkt, und einer labilen, die durch dieses Reagens

¹⁾ Diese Berichte 32, 2982 [1899].

gefärbt wird. Auch dies spricht gegen die oben angeführte Nitritformel, beweist vielmehr, dass die Körper die Gruppe $\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ enthalten.

Eine Formel, die der früher von mir für die alkalilöslichen Phenolbromide vorgeschlagenen Oxydformel nachgebildet wäre, ist somit für die Nitrokörper ausgeschlossen. Ob man rückschliessend darnach auch für die Phenolhaloide diese Formel fallen lassen muss, hängt von der Frage ab, ob man diesen Haloïden und den Nitrosubstanzen analoge Constitution zuzuschreiben hat oder nicht.

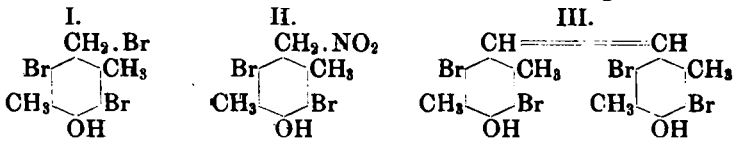
Das Verhalten der Nitroverbindungen gegen Natriummethylatlösung könnte es nahe legen, diese Frage zu verneinen, denn eine derartige Beständigkeit gegen alkalische Flüssigkeiten ist bei Ortho- und Para-Phenolhaloïden aus einwerthigen Phenolen bisher noch niemals beobachtet worden, vielmehr werden diese Substanzen von alkoholischem Natrium-Methylat oder -Aethylat sofort in die entsprechenden Aether von der allgemeinen Formel



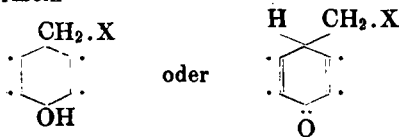
übergeführt. Bei näherer Prüfung ist indessen der Unterschied nicht so gross, denn lässt man das alkoholische Alkali längere Zeit auf die Nitroverbindungen einwirken, dann werden auch sie in gleicher Weise unter Abspaltung von salpetriger Säure in die erwähnten Aether umgewandelt. Die Zeitdauer dieser Reaction hängt dabei von der Constitution des Nitrokörpers ab.

Mehr Gewicht ist demgegenüber der weitgehenden Uebereinstimmung beizulegen, die in dem sonstigen chemischen Verhalten der Phenolhaloïde und der Nitroderivate zum Ausdruck kommt. Nur zwei Reactionen seien hier hervorgehoben. Besonders charakteristisch für die alkalilöslichen Phenolhaloïde ist bekanntlich die Leichtigkeit, mit der sie schon in der Kälte durch Alkohole in die alkalilöslichen Aether der Phenolalkohole übergeführt werden. Diese typische Reaction zeigen auch die Nitrokörper, nur dass auch in diesem Falle die Umwandlung langsamer verläuft, als dies im allgemeinen bei jenen Substanzen der Fall ist. Ferner sind die Phenolhaloïde dadurch gekennzeichnet, dass sie sich auf verschiedenen Wegen, gleichfalls mit besonderer Leichtigkeit, in Substanzen überführen lassen, die vorläufig als Stillbenderivate aufgefasst werden, wenn auch der strenge Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung noch nicht erbracht worden ist. Dieselben Körper entstehen unter analogen Bedingungen auch aus den Nitrosubstanzen; beispielsweise liefern sowohl das Bromid (I) wie der

Nitrokörper (II) beim Stehen mit verdünntem wässrigem Alkali dasselbe Product, dem einstweilen die Formel III beizulegen ist:



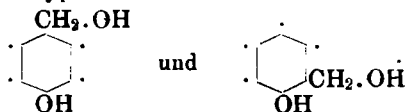
Bedenkt man ferner die Leichtigkeit, mit der sich die Phenolhaloide und die Nitrokörper in einander überführen lassen, so kann man an der Gleichartigkeit ihrer Constitution nicht wohl zweifeln. Damit ist aber die früher von mir vertretene Oxydformel aus der Reihe der für die reactionsfähigen Phenolhaloide in Betracht kommenden Schemata zu streichen, und es handelt sich nunmehr lediglich um die Frage, ob man in diesen Verbindungen eigenartige Phenole, oder, entsprechend der Ansicht von Zincke, desmotrope Ketone im Sinne der Formeln



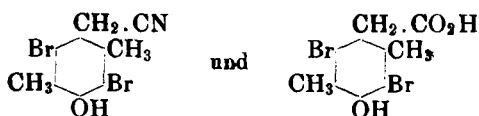
zu erblicken hat.

Da die zuerst an gewissen Phenolbromiden beobachteten Erscheinungen nicht auf diese Körper beschränkt sind, sondern auch bei Substanzen auftreten, die an Stelle von Brom und den übrigen Halogenen andere negative Substituenten, wie OAc (Ac = Rest einer organischen Säure) und NO₂ enthalten, so scheint es zweckmässig, alle hierher gehörigen Verbindungen unter einem gemeinsamen Namen zusammenzufassen. Ich schlage vor, diese Körper als Pseudophenole zu bezeichnen, ein Name, der beibehalten werden kann, mag es sich nun herausstellen, dass diese Substanzen ihrer Constitution nach Phenole sind, denen aber eine der charakteristischen Eigenschaften der Phenole, die Alkalilöslichkeit, fehlt; oder dass in ihnen desmotrope Ketone vorliegen, die gleichzeitig als Phenole reagiren können; oder endlich, dass für manche dieser Verbindungen die eine, für manche die andere Auffassung zutrifft.

Es fragt sich nun, welchen Umfang die Klasse der Pseudophenole besitzt, d. h. zunächst, welche negative Substituenten durch ihren Eintritt in die Seitenkette eines in Ortho- oder Para-Stellung methyilirten Phenols dieses in ein Pseudophenol zu verwandeln vermögen. Dass nicht alle hierzu im Stande sind, geht schon daraus hervor, dass die Verbindungen vom Typus

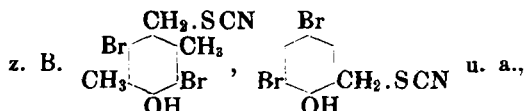


regelrechte Phenole sind. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben sich bis jetzt auf die Erforschung der Wirkung von Cyan-, Carboxyl- und Rhodan-Gruppen erstreckt (vgl. die folgenden Mittheilungen). Es hat sich dabei ergeben, dass den ersteren Beiden die Fähigkeit, Pseudophenole zu erzeugen, abgeht; Verbindungen wie



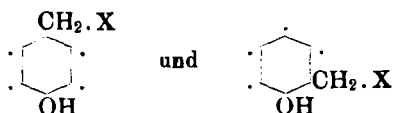
haben den Charakter normaler Phenole. Dieses Ergebniss liess sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit voraussehen, da *p*-Oxybenzylcyanid und *p*-Oxyphenyllessigsäure bekannte Verbindungen sind, deren chemisches Verhalten nichts Auffälliges bietet.

Dagegen schliesst sich das Radical Rhodan in seiner Wirkungsweise den Halogenen und der Nitrogruppe an, denn die bisher untersuchten substituirten *o*- und *p*-Oxybenzylrhodanide,



werden von verdünnten wässrigen Alkalien schon in der Kälte rasch zersetzt und sind auch meist unlöslich in Alkali. Näher untersucht ist die Einwirkung des Alkalis bisher nur bei dem erwähnten Abkömmling des Pseudocumenols; in diesem Falle entsteht das gleiche »Stilbenderivat«, das, wie oben erwähnt, in analoger Weise aus den entsprechenden Haloïden und dem Nitroderivat erhalten werden kann. Auch das charakteristische Verhalten der Pseudophenole gegen Alkohole findet man bei diesen Rhodaniden wieder, wenn auch in abgeschwächter Weise, denn die Abspaltung von Rhodanwasserstoff und Umwandlung in alkalilösliche Aether erfolgt nach den bisherigen Beobachtungen nur, wenn die Rhodanide längere Zeit mit den Alkoholen digerirt werden, nicht in der Kälte.

Aus dem zur Zeit vorliegenden Beobachtungsmaterial ergibt sich somit die Regel, dass Verbindungen von dem Schema:



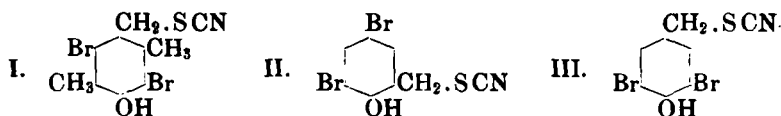
den Charakter von Pseudophenolen zu besitzen pflegen, wenn X Chlor, Brom, Jod, Nitro, oder der Rest einer organischen Säure, OAc, ist, dass derartige Körper dagegen echte Phenole sind, wenn X Hydroxyl, Alkoxy, Cyan, Carboxyl oder ein positives Radical ist.

Verbindungen mit einer zum Hydroxyl metaständigen Gruppe $\text{CH}_2\text{.X}$ zeigen nicht die für Pseudophenole typischen Reactionen, werden jedoch ähnlich wie jene vielfach von wässrigem Alkali sofort zerstört¹⁾.

Während es anfänglich den Anschein hatte, als ob sich Pseudophenole und Phenole ihrem chemischen Verhalten nach als zwei streng gesonderte Körperklassen gegenüberständen, hat sich im Laufe der Untersuchungen herausgestellt, dass dies nicht der Fall ist, vielmehr allmähliche Uebergänge zwischen beiden Gruppen bestehen. Es macht sich dies geltend sowohl in der sehr ungleichen Geschwindigkeit, mit der die charakteristischen Reactionen der Pseudophenole bei den einzelnen Gliedern dieser Gruppe eintreten, wie auch in dem verschiedenen Verhalten ähnlich zusammengesetzter Verbindungen gegen Alkali. Die meisten halogenirten Pseudophenole, die nur ein leicht bewegliches Halogenatom besitzen, spalten in alkoholischer Lösung schon in der Kälte augenblicklich oder in kürzester Zeit Halogenwasserstoff ab und gehen in alkalilösliche Phenoläther über. Die gleiche Reaction nimmt dagegen bei Pseudophenolen mit mehreren typischen Halogenatomen nicht selten Stunden in Anspruch, und auch kochender Alkohol vermag die Umwandlung nicht sofort, sondern erst im Laufe einiger Zeit zu bewirken.

Ähnliches gilt für die Einwirkung wässrigen Acetons auf diese Haloide.

Dass die Nitropseudophenole sich mit Alkoholen im Allgemeinen langsamer umsetzen als die entsprechenden Halogenverbindungen, wurde bereits erwähnt. Noch langsamer verläuft diese Reaction bei den Rhodaniden, wobei im Einzelnen wieder bedeutende Unterschiede zu verzeichnen sind. So werden z. B. die beiden Verbindungen I und II

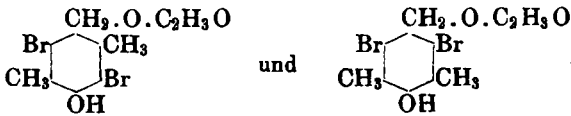


zwar in der Kälte von Methylalkohol kaum verändert, in der Wärme aber im Laufe einiger Stunden unter Abspaltung von Rhodanwasserstoff völlig ätherificirt, während das Rhodanid von der Formel III auch von siedendem Methylalkohol im Laufe mehrerer Stunden nur sehr wenig angegriffen wird.

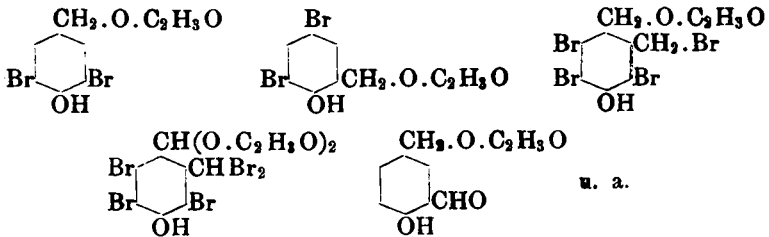
Ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien tritt besonders bei denjenigen Verbindungen hervor, die aus den Halogenpseudophenolen

¹⁾ Diese Berichte 32, 3583 [1899].

durch Austausch des Halogenatoms gegen einen Säurerest entstehen. Von den hierher gehörigen Acetaten $R-\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, die am besten untersucht sind, sind die Einen unlöslich in verdünnter Natronlauge und werden bei längerer Berührung mit ihr zersetzt; andere dagegen lösen sich glatt in verdünnten Alkalien auf und können bei schnellem Ansäuern aus diesen Lösungen unverändert zurückgewonnen werden. Jene Acetate verhalten sich also wie Pseudophenole, diese wie echte Phenole; dementsprechend geben auch die Ersteren schon an kalten Alkohol Essigsäure ab, während die Letzteren von Alkohol in der Kälte oder auch bei kurzem Kochen nicht angegriffen werden. Beispiele für die erste Gruppe bilden die Verbindungen



während die Körper



zur zweiten Gruppe gehören.

Dass die oben besprochenen Nitrokörper sich in alkoholischen Natriumalkoholaten lösen, wird auf Rechnung ihres Charakters als Pseudosäuren zu setzen sein, doch ist bemerkenswerth, dass sie hierbei nicht augenblicklich salpetrige Säure abspalten, sondern die Zersetzung eine gewisse Zeit erfordert.

Auch von den Rhodaniden werden manche von wässrigem Alkali aufgenommen, wie z. B. der Körper , doch tritt in diesen Fällen die Abspaltung von Rhodanwasserstoff sofort ein.

Ja, selbst unter den Ortho- und Para-Phenolhaloïden, bei denen im Allgemeinen der Charakter als Pseudophenole am schärfsten ausgeprägt ist, findet man vereinzelt Substanzen, die im Gegensatz zu der Regel sich durchaus wie echte Phenole verhalten.



Schon früher¹⁾ wurde erwähnt, dass bei der Verbindung II dieser Fall vorzuliegen scheine. Die nähere Untersuchung (vgl. die Abhandlung von Hrn. W. Richter, S. 4292) hat dies thatsächlich als richtig erwiesen und zugleich ergeben, dass auch das analoge Chlorderivat (III) ein regelrechtes Phenol ist. Beide Verbindungen lösen sich glatt in verdünnten Alkalien auf und können aus ihren Diacetaten durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge zurückgewonnen werden; erst bei längerer Einwirkung von Alkali wird Halogen aus ihnen herausgenommen.

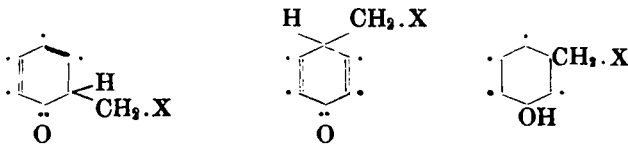
Diese Verhältnisse erinnern lebhaft an die Erscheinungen, die von mir bei den Meta-Phenolhaloiden beobachtet worden sind²⁾. Im Allgemeinen sind diese Verbindungen, im Gegensatz zu den Ortho- und Para-Haloiden gewöhnliche Phenole, die sich in alkalischer Lösung geraume Zeit unverändert halten. Dasselbe ist übrigens auch bei den Meta-Nitroderivaten und den Meta-Rhodaniden der Fall. Einige Meta-Haloide nähern sich indessen in ihrem Verhalten den Pseudophenolen insofern, als sie von Alkalien augenblicklich oder in kürzester Frist zerstört werden. Solche Verbindungen unterscheiden sich von den Ortho- und Para-Derivaten hauptsächlich nur durch ihre geringere Reactionsfähigkeit gegenüber Alkoholen, wässrigem Aceton, Basen u. s. w., doch bestehen, wie oben erwähnt, in dieser Beziehung auch bei den Pseudophenolen erhebliche Differenzen. Die nähere Untersuchung hat seinerzeit ergeben, dass für das Verhalten der Meta-Haloide gegen Alkalien Art und Zahl, vielleicht auch Stellung der Kernsubstituenten von entscheidendem Einfluss ist. Nur diejenigen Substanzen, die ausser der CH_2X -Gruppe ($\text{X}=\text{Halogen}$) noch mindestens ein Methyl besitzen, werden von Alkali in erheblichem Maasse angegriffen, und zwar steigt die Empfindlichkeit mit der Zahl der Methylgruppen.

Ueberblickt man die oben gegebene Zusammenstellung von Ortho- und Para-Acetat, so findet man einen ganz ähnlichen Einfluss des Methyls; denn, soweit die Untersuchungen bis jetzt reichen, enthalten die alkaliunlöslichen, mit Alkoholen und wässrigem Aceton sofort reagirenden Acetylverbindungen gleichfalls Methylgruppen im Molekül, während sich die analogen methylfreien Körper in Alkalien lösen und keine abnorme Reactionsfähigkeit besitzen.

Die im Vorstehenden skizzirten Thatsachen, einmal die allmählichen Abstufungen in der Reactionsfähigkeit, sowohl bei den Ortho- und Para-Haloiden, wie bei den Meta-Verbindungen, besonders aber die in beiden Gruppen gleichmässig hervortretende eigenthümliche Wirkungsweise des Methyls, machen es nach meinem Dafürhalten

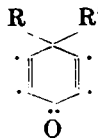
¹⁾ Diese Berichte 32, 2995 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 32, 3583 [1899].

wahrscheinlich, dass zwischen den Pseudophenolen und Phenolen nicht ein Unterschied in der Constitution besteht, wie er in den Formeln



zum Ausdruck kommen würde, dass vielmehr auch die Ortho- und Para-Derivate als Phenole zu formuliren sind.

Auch die äussere Erscheinung dieser Verbindungen spricht dafür. Man kennt eine grössere Zahl cyclischer Oxy- und Nitro-Ketone und Derivate dieser Verbindungen, die mit Sicherheit von dem Schema



abzuleiten sind. Fast alle diese Substanzen bilden stark glänzende, durchsichtige, derbe, flächenreiche Krystalle, oft von hervorragender Schönheit, ähnlich wie ja auch vielfach einfachere Ketone durch ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Wären die Pseudophenole gleichfalls cyclische Ketone, so sollte man eine ähnliche Art der Krystallbildung bei ihnen erwarten. Statt dessen krystallisiren diese Verbindungen ganz überwiegend in bald feineren, bald derberen Nadeln, ganz so wie es die Regel bei bromirten echten Phenolen ist; eine Aehnlichkeit, aus der die Gleichheit der Constitution beider Körpergruppen zwar nicht nothwendig hervorgeht, wohl aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gefolgert werden darf.

Wenn ich trotzdem für diese Verbindungen den Namen Pseudophenole vorschlage, so geschieht dies, um durch eine knappe Bezeichnung zum Ausdruck zu bringen, dass die betreffenden Substanzen sich durch eine Summe charakteristischer Eigenschaften von den gewöhnlichen Phenolen unterscheiden; auch ist die Zincke'sche Ketonformel zwar weniger wahrscheinlich, aber doch noch nicht als unzutreffend erwiesen worden.

Nach den obigen Darlegungen sind für das gesammte Verhalten eines in einer Seitenkette substituirtten Phenols drei Factoren maassgebend: der chemische Charakter des Substituenten in der Seitenkette, die Stellung dieser Seitenkette zum Hydroxyl, und endlich Art und Zahl der Kernsubstituenten.

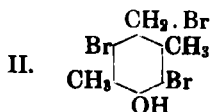
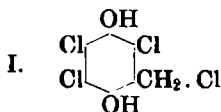
Der grösste Einfluss kommt dem ersten Factor zu, da der Pseudophenolcharakter nur durch bestimmte Substituenten erzeugt wird; positive Substituenten sind unwirksam, ebenso die negativen Radicale

Hydroxyl, Cyan und Carboxyl; wirksam dagegen, und zwar in aufsteigender Linie, Reste organischer Säuren, die Rhodan- und Nitro-Gruppe, sowie die Halogene, von denen jedoch das Fluor noch nicht untersucht worden ist.

Demnächst ist die Stellung der Seitenkette bestimmend: bis jetzt sind nur Ortho- und Para-Derivate bekannt geworden, die alle Merkmale der Pseudophenole aufweisen, Meta-Verbindungen stehen in allen Fällen den echten Phenolen näher. Besonders deutlich tritt dies in dem oben erwähnten Verhalten der Verbindung I und des entsprechenden Bromderivates zu Tage, die allein unter allen bisher untersuchten Ortho-Haloïden ganz wie gewöhnliche Phenole reagiren, offenbar weil sie gleichzeitig Meta-Haloïde sind.

Ueber den Einfluss des dritten Factors ist bereits das Nöthige gesagt worden.

Je nachdem sich diese drei Factoren gegenseitig verstärken oder theilweise aufheben, kommt der Pseudophenolcharakter in bestimmterer oder in abgeschwächterer Form zur Erscheinung; ein Beispiel für den ersten Fall bietet das am längsten bekannte Pseudophenol, das Dibrom-*p*-oxyseudocumylbromid von der Formel II, bei dem die Natur

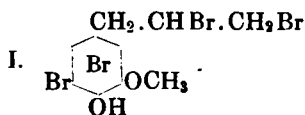


des Substituenten der Seitenkette, der Ort dieser Seitenkette und die Anwesenheit zweier Methylgruppen im Kern in gleicher Weise die Ausprägung des Pseudophenolcharakters begünstigen.

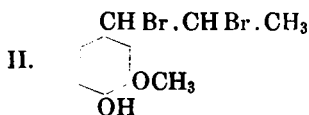
Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass die abnorme Reactionsfähigkeit der Pseudophenole durch räumliche Verhältnisse bedingt wird; die Beobachtungen auf diesem Gebiete können daher als Material für Speculationen über den Bau des Benzolmoleküls dienen. Unter diesem Gesichtspunkt bietet die Frage Interesse, ob die für Pseudophenole charakteristischen Erscheinungen nur bei Anwesenheit einer Seitenkette $\text{.CH}_2\text{.X}$ auftreten, oder ob auch Phenole, die Gruppen wie $\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.X}$, $\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.X}$ u. s. w. in irgend welcher Stellung zum Hydroxyl besitzen, sich ähnlich verhalten können.

Mehrere Versuchsreihen, die zur Beantwortung dieser Frage begonnen worden sind, mussten wegen der Schwierigkeiten, geeignetes Material in genügender Menge zu beschaffen, vorläufig abgebrochen werden; nur die leicht zugänglichen Verbindungen Eugenol und Isoeugenol konnten bis jetzt mit Erfolg bearbeitet werden.

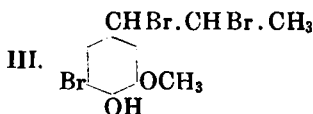
Lässt man auf diese Phenole unter geeigneten Bedingungen Brom einwirken, so erhält man folgende bereits bekannte Substanzen:



Dibromoeugenoldibromid



Isoeugenoldibromid



Monobromisoeugenoldibromid.

Von diesen Verbindungen ist nun die Erste nicht nur in der Kälte gegen Alkohole und wässriges Aceton vollkommen beständig, sondern sie kann mit diesen Mitteln auch einige Zeit gekocht werden, ohne Brom zu verlieren. Die beiden Isoeugenolderivate spalten dagegen schon bei der Auflösung in kaltem Alkohol oder Aceton sofort ein Bromatom als Bromwasserstoff ab; das zweite seitenständige Bromatom bleibt haften, auch beim Erhitzen. Ebenso tauschen diese beiden Verbindungen bei der Digestion mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung nur ein Bromatom sofort gegen den Essigsäurerest aus, auch wenn Natriumacetat im Ueberschuss vorhanden ist.

Daraus geht hervor, dass die Substitution einer zum Phenolhydroxyl paraständigen Seitenkette durch Halogen das ursprüngliche Phenol nur dann in ein typisches Pseudophenol verwandelt, wenn dabei wenigstens ein Halogenatom in die α -Stellung tritt; β - und γ -ständige Halogenatome besitzen die charakteristische Beweglichkeit nicht. Ganz ohne Einfluss auf den chemischen Charakter des Phenols sind freilich solche Substituenten in β - und γ -Stellung auch nicht. Das Dibromoeugenoldibromid und die aus den Isoeugenolbromiden durch Anstausch des beweglichen Bromatoms gegen Hydroxyl oder Alkoxy entstehenden Derivate lösen sich zwar unter geeigneten Bedingungen in verdünnten Laugen auf, doch beginnt in diesen Lösungen bereits nach wenigen Augenblicken die Abspaltung von Bromwasserstoff. Ein Halogenatom in der β -Stellung einer paraständigen Seitenkette — ob auch in der γ -Stellung, ist noch fraglich — scheint danach ebenso zu wirken wie in bestimmten Fällen das α -ständige Halogenatom einer Seitenkette in Metastellung, doch sind hierüber noch genauere Untersuchungen nöthig.

Ebenso bleibt noch zu prüfen, wie sich die Verhältnisse bei Phenolen mit einer längeren orthoständigen Seitenkette gestalten.

Zum Schluss soll nicht verschwiegen werden, dass vereinzelte Beobachtungen sich vorläufig nicht in das im Vorstehenden entworfene

Gesamtbild einfügen wollen. So hat z. B. Zincke ¹⁾ angegeben,

dass die Verbindung $\text{HO} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{OH}$ ein normales Phenol ist.

Umgekehrt hat Hr. W. Richter (vergl. die Mittheilung auf S. 4292) gefunden, dass *m*- und *p*-Oxybenzalbromid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr}_2$, anscheinend äusserst zersetzliche Substanzen sind. Da nach den Versuchen von Burrows und mir ²⁾ das Heptabromid des *as*-*o*-Xylenols

von der Formel $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{C} \quad \text{CHBr}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \quad \text{C} \quad \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ zwar die zu erwartende typische Re-

actionsfähigkeit der Pseudophenole besitzt, dabei aber ein ganz haltbarer Körper ist, so ist die geringe Beständigkeit der Oxybenzalbromide durchaus unerwartet; namentlich bei der Meta-Verbindung ist dieses Verhalten sehr überraschend, da das verwandte Tribrom-*m*-oxybenzylbromid ein regelrechtes Phenol ist ³⁾.

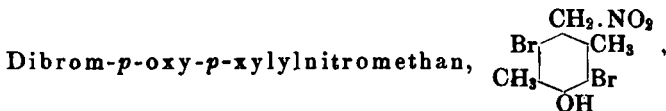
Auch nach dieser Richtung hin sind somit weitere Versuche nöthig.
Greifswald, Chemisches Institut.

631. K. Auwers und C. Schumann: Ueber Nitro- und Rhodan-Pseudophenole und Cyanphenole.

(Eingegangen am 10. December 1901.)

a) Nitroverbindungen.

Ein den halogenirten Pseudophenolen entsprechendes Nitroderivat wurde bereits vor einigen Jahren von Auwers und Senter ³⁾ durch Umsetzung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids mit Silbernitrit erhalten. Dieses



wurde jedoch nur flüchtig untersucht, da die Darstellung grösserer Mengen Schwierigkeiten bot, und es sich damals im Wesentlichen nur darum handelte, festzustellen, ob diese Verbindung identisch oder isomer mit dem Einwirkungsproduct von starker Salpetersäure auf Dibrompseudocumeno sei. Nachdem inzwischen eine ergiebige-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 230 [1899].

²⁾ Diese Berichte 32, 3034 [1899]. ³⁾ Diese Berichte 32, 3381 [1899].

³⁾ Diese Berichte 29, 1108 [1896].