

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

dass die Verbindung $\text{HO} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{OH}$ 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 $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \quad \text{C} \quad \text{CHBr}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{C} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ 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⁾.

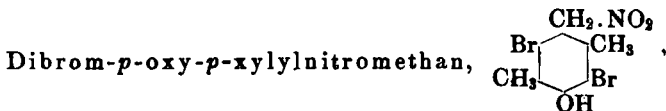
Auch nach dieser Richtung hin sind somit weitere Versuche nöthig.
Greifswald, Chemisches Institut.

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-

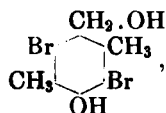
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 59, 230 [1899].

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

³⁾ Diese Berichte 29, 1108 [1896].

Darstellungsmethode aufgefunden worden ist, haben wir das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen.

Zur Gewinnung dieses Nitrokörpers schlägt man zweckmässig den Umweg über seine Acetylverbindung ein, die aus dem Acetat des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids durch Einwirkung von Silbernitrit entsteht. Bei unseren Versuchen waren die Ausbeuten am besten, wenn das acetylierte Bromid in wasserfreiem, heissem Aceton gelöst und dann mit dem Nitrit auf dem Wasserbade digerirt wurde. Bei Anwendung von 6.2 g Acetat und 2.3 g Silbernitrit war die Umsetzung in 5–6 Stunden beendigt. Nach dem freiwilligen Verdunsten der vom Halogensilber abfiltrirten Lösung hinterblieb eine röthlich-weiße Krystallmasse, aus der durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig der reine Körper gewonnen werden konnte. In den Mutterlaugen blieb der isomere Salpetersäureester zurück, dessen Bildung, auch wenn man in der Kälte arbeitet, nicht zu vermeiden ist. Auf die Reindarstellung dieses Nebenproductes wurde verzichtet; seine Natur ergab sich daraus, dass das rohe Product bei der Behandlung mit kalter Natriummethylatlösung unter Abspaltung von salpetriger Säure den bekannten Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohol,



vom Schmp. 166° lieferte. Leider lässt sich der Ester nur schwierig von dem Nitrokörper trennen, sodass die Ausbeute an völlig reinem Nitroderivat nur selten mehr als etwa 30 pCt. der Theorie betrug.

Die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxy-*p*-xylynitromethans krystallisirt in feinen, weissen, sich verfilzenden Nadeln und schmilzt constant bei 155–156°. In Benzol, Xylol und Eisessig ist der Körper ziemlich leicht löslich, schwer in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Ligoïn.

0.2861 g Sbst.: 9.1 ccm N (25°, 757.5 mm). — 0.1772 g Sbst.: 5.7 ccm N (20°, 755 mm). — 0.1720 g Sbst.: 0.1714 g AgBr. — 0.1226 g Sbst.: 0.1213 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NBr}_2$. Ber. N 3.68, Br 41.99.
Gef. » 3.53, 3.68¹⁾, » 42.40, 42.09¹⁾.

In wässrigem Alkali ist die Substanz unlöslich und wird von ihm auch in der Hitze nur wenig und sehr langsam angegriffen; durch einstündiges Digeriren mit Natriummethylat wird dagegen so-

¹⁾ Bestimmungen von Hrn. Welde.

wohl die Acetyl- wie die Nitro-Gruppe abgespalten unter Bildung des Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylmethyläthers vom Schmp. 92°.



Leitet man in die essigsäure Lösung der Verbindung $\frac{1}{4}$ Stunde Bromwasserstoff unter Kühlung ein, so erfolgt keine Reaction; lässt man aber den Bromwasserstoff eine Stunde bei Wasserbadtemperatur einwirken, so wird das Nitroderivat unter gleichzeitiger Verseifung in das Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid vom Schmp. 126° zurückverwandelt. Um aus dem Acetat das freie Dibrom-*p*-oxy-*p*-xylylnitromethan zu gewinnen, verreibt man die fein gepulverte Substanz unter Kühlung mit einer 9-procentigen, methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat, bis sich nahezu alles gelöst hat, verdünnt die Flüssigkeit dann mit viel Wasser und filtrirt sie in gekühlte verdünnte Essigsäure oder Salzsäure. Der weisse Niederschlag wird abgesaugt und auf Thon getrocknet. Das durch Essigsäure gefällte und mit einigen Tropfen Alkohol angefeuchtete Product giebt mit Eisenchloridlösung keine Färbung, während das mit Salzsäure erhaltene Präparat hierdurch stark roth gefärbt wird; d. h. im ersten Falle ist die stabile, im zweiten die labile Modification des Nitrokörpers entstanden.

Stabile Form. Das mit Essigsäure ausgefällte Rohproduct pflegt bereits gegen 130° zu schmelzen und kann durch Umkrystallisieren aus Ligroin und wenig Benzol leicht gereinigt werden. Der Körper bildet schöne, glänzende Tafeln von rhombischer Form, schmilzt constant unter Zersetzung bei 135° und stimmt auch in allen anderen Beziehungen mit dem von Auwers und Senter aus dem Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid und Silbernitrit erhaltenen Product überein.

Erwärmt man die Verbindung mit Essigsäureanhydrid, so wird sie unter Entwicklung von Stickoxyden völlig zersetzt. Das Nitroderivat übertrifft in dieser Beziehung die halogenirten Pseudophenole noch an Empfindlichkeit, denn diese spalten zwar beim Kochen mit Essigsäureanhydrid analog Halogenwasserstoff in mehr oder weniger beträchtlicher Menge ab, liefern aber dabei doch die zugehörigen Acetylverbindungen. Durch Digestion mit Acetylchlorid lässt sich indessen auch das nitrirte Pseudophenol in die oben beschriebene Acetylverbindung vom Schmp. 155–156° zurückverwandeln.

Gegen Bromwasserstoff verhält sich der Nitrokörper ähnlich wie seine Acetylverbindung. In der Kälte wird er nicht angegriffen, bei

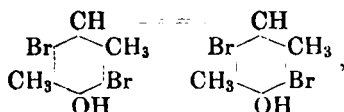
Wasserbadtemperatur aber in das bei 126° schmelzende Bromid übergeführt.

Eisessig oder verdünnte Essigsäure verändern das Nitroderivat in der Kälte oder bei Temperaturen bis zu etwa 60° nicht; bei höheren Temperaturen tritt dagegen langsame Zersetzung unter Entwicklung von Stickoxyden ein.

Wasserfreier Methylalkohol greift die Verbindung langsamer an als wasserhaltiger. Durch gewöhnlichen käuflichen Methylalkohol wird der Körper bei Zimmertemperatur schon nach 1—2 Stunden verändert; die Lösung färbt sich allmählich gelblich, der Schmelzpunkt wird unscharf und sinkt täglich um einige Grade.

Bis zur völligen Abspaltung der Nitrogruppe in der Kälte waren jedoch in einem Versuche 12 Tage erforderlich; nach dieser Zeit war alle Substanz in den oben erwähnten Methyläther des Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylalkohols übergegangen. Kocht man die methylalkoholische Lösung, so vollzieht sich die gleiche Umsetzung in etwa einer Stunde. Immerhin verläuft die Umwandlung so allmählich, dass man den Nitrokörper im Gegensatz zu den meisten halogenirten Pseudophenolen aus Methylalkohol umkrystallisiren kann.

Reiner, trockner Nitrokörper spaltet bei längerem Stehen mit nicht zu verdünntem, wässrigem Alkali allmählich salpetrige Säure ab und geht dabei in das bei 233—234° schmelzende Stilbenderivat,



über. Verreibt man dagegen das frisch gefällte, feuchte Rohproduct des Nitrokörpers mit wenig Wasser und fügt einige Tropfen Natronlauge hinzu, so erhält man nach dem Ansäuern ein gelb gefärbtes Product, das beinahe unlöslich in allen Lösungsmitteln ist und auch von Alkalien nicht mehr aufgenommen wird. Beim Auskochen mit Benzol entwickelten sich lebhaft Stickoxyde; die ungelöst bleibende Substanz schmolz nunmehr bei 252—254°. Näher untersucht sind diese Körper nicht, da es sich offenbar um complicirte und schwer zu reinigende Zersetzungsproducte handelt.

Anders verhält sich die Nitroverbindung gegen alkoholisches Alkali. Wird die fein gepulverte Substanz mit etwa 3-procentigem methylalkoholischem Natriummethylat unter Kühlung verrieben, so geht sie bis auf Spuren in Lösung. Verdünnt man darauf und lässt in verdünnte Essigsäure einlaufen, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin und wenig Benzol bei 135° schmilzt und sich als das unveränderte Ausgangsmaterial erweist. Abspaltung von salpetriger Säure findet, wenn man

schnell arbeitet, nicht statt. Säuert man nicht mit Essigsäure, sondern mit verdünnter Salzsäure an, so entsteht in gleicher Weise die labile Modification des Nitrokörpers.

Labile Form. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag in der Regel zwischen 110° und 120° . Es gelang nur selten, die labile Modification so rein darzustellen, dass sie sich ohne Abspaltung von salpetriger Säure in Sodalösung oder wässrigem Alkali löste und unverändert wieder ausfällen liess. Es wurde dies bei Producten beobachtet, welche durch Anreiben mit kaltem Benzol und nachheriges Absaugen von Beimengungen der stabilen Form und sonstigen Verunreinigungen befreit worden waren. Auch gelang es einige Male, die Substanz aus lauwärmer, benzolischer Lösung durch Zusatz von Petroläther in Form feiner, weisser Nadeln zu erhalten. Der Schmelzpunkt dieser reinsten Präparate lag bei etwa 110° , wenn man sehr schnell erhitzte oder das Röhrchen in ein vorgewärmtes Bad brachte. Bei langsamem Erhitzen tritt Umlagerung in die stabile Form ein, und der Schmelzpunkt wird dementsprechend höher gefunden.

Der labile Nitrokörper ist leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in kaltem Essigester, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroïn und Aether.

0.0893 g Sbst.: 0.0988 g AgBr.

$C_9H_9O_3NBr_2$. Ber. Br 47.20. Gef. Br 47.08.

Wie bereits bemerkt, giebt die Substanz mit Eisenchlorid die für die Phenylisonitromethane charakteristische starke Rothfärbung. Bei Zimmertemperatur behält die reine, trockne Substanz viele Wochen lang die Fähigkeit, diese Farbenreaction zu geben, verliert sie jedoch, wenn man sie auch nur $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt oder mit irgend einem Lösungsmittel längere Zeit digerirt. Wird die Verbindung aus heissem Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisirt, so entsteht die stabile Modification des Nitroderivates; ebenso lagert sich die Substanz in die stabile Form um, wenn man sie mit kaltem Methylalkohol 1—2 Stunden stehen lässt. Nach dieser Zeit beginnt der Methylalkohol, salpetrige Säure abzuspalten, und es bildet sich schliesslich der mehrfach erwähnte Methyläther vom Schmp. 92° .

Wie alle Isonitrokörper löst sich auch diese Substanz, wenn völlig rein, nicht nur in wässrigen Alkalien, sondern auch in Sodalösung. Lässt man gewöhnliche Natronlauge länger auf sie einwirken, so entstehen die gleichen Zersetzungsproducte wie aus der stabilen Form. Von alkoholischem Natriummethylat wird der Körper dagegen ohne Veränderung aufgenommen, und man kann nach Belieben durch Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure entweder die labile Form zurückerhalten oder statt ihrer das stabile Isomere gewinnen.

In ihrem verschiedenen Verhalten gegen Eisenchlorid und wässriges Alkali, sowie in ihrer gegenseitigen Umwandelbarkeit entsprechen die beiden Nitrokörper vollkommen den von Holleman und Hantzsch untersuchten isomeren Phenylnitromethanen. Man muss daher auch in diesem Fall die Isomerie der beiden Modificationen darauf zurückführen, dass die stabile Form die Gruppe $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$, die labile die Gruppe $\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ oder $\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ enthält. Die Schlüsse, die

sich daraus für die Constitution der Pseudophenole ergeben, sind bereits in der vorstehenden Mittheilung besprochen worden.

In analoger Weise wie mit Silbernitrit, setzt sich die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids auch mit Silbernitrat um, wobei der

Salpetersäureester des Dibrom-*p*-acetoxypseudocumylalkohols, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2 \\ | \\ \text{Br} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{Br} \\ | \\ \text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$, entsteht. Beispielsweise digerirt man

eine möglichst concentrirte Lösung von 3 g Tribrompseudocumolacetat in heissem Aceton mit 1.2 g fein gepulvertem Silbernitrat 5 Stdn. auf dem Wasserbade, filtrirt das entstandene Halogensilber ab und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Das Reactionsproduct, eine grauweisse Krystallmasse, schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Methylalkohol constant bei 137 — 138°. Der Ester krystallisirt in feinen gelblich-weissen Nadeln und ist in Benzol, Aceton, warmem Eisessig und Alkohol leicht, in Ligroin und Petroläther schwer löslich.

0.2573 g Sbst.: 0.2430 g AgBr. — 0.0616 g Sbst.: 2.15 ccm N (29°, 753 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NBr}_2$. Ber. Br 40.30, N 3.53.
Gef. » 40.19, » 3.77.

Gegen wässriges Alkali ist der acetylrte Salpetersäureester auch in der Hitze beständig. Wird er dagegen in heissem Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung Natriummethylat gegeben, so wird er unter totaler Verseifung, wie der Nitrokörper, in den Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols vom Schmp. 92° verwandelt.

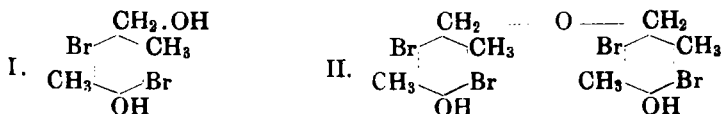
Ein Versuch, den Ester partiell zu verseifen und auf diese Weise

möglichenfalls zu dem freien Pseudophenol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2 \\ | \\ \text{Br} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{Br} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ zu ge-

langen, verlief nicht in der gewünschten Weise. Lässt man nämlich äquimolekulare Mengen von acetylrtem Salpetersäureester (0.5 g) und Natriummethylat (1.5 ccm einer 2-procentigen Lösung) in Methyl-

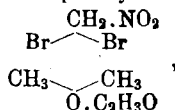
alkohol auf einander einwirken, so bleibt die Hälfte des Esters unverändert, während die andere Hälfte in den oben angeführten Methyläther übergeht.

Wider Erwarten gelang trotz zahlreicher Versuche die Darstellung des freien Phenols auch auf directem Wege aus dem Dibrom-*p*-oxyseudocumyl-Bromid oder -Jodid mit Silbernitrat in keinem Falle. Bei den Versuchen in Benzol trat überhaupt keine Reaction ein, und in essigsaurer Lösung wurden stets röthliche Schmierer erhalten, die sich nicht reinigen liessen. Versuche, die mit möglichst entwässertem Aceton in der Kälte auf der Schüttelmaschine angestellt wurden, ergaben zwar eine Umsetzung, die Reactionsproducte waren jedoch regelmässig stickstofffrei und erwiesen sich bald als der Dibrom-*p*-oxyseudocumylalkohol vom Schmp. 166° (I), bald als dessen bei 254—255° schmelzender Aether (II).



Die Versuche zur Darstellung des gewünschten Pseudophenols wurden daher aufgegeben ¹⁾.

¹⁾ In der Reihe des Mesitols sind nach Versuchen von Hrn. Broicher die Verhältnisse ganz analog. So erhält man durch Digestion der Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesityljodids in benzolischer Lösung mit Silbernitrat das Acetat des Dibrom-*p*-oxy-*m*-xylylnitromethans,



das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Substanz schien bei 141° constant zu werden, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass der wahre Schmelzpunkt noch ein wenig höher liegt.

0.1581 g Sbst.: 0.1558 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NBr}_2$. Ber. Br 41.99. Gef. Br 41.92.

Verseift man dieses Acetat mit kalter Natriummethylatlösung und säuert mit verdünnter Essigsäure an, so entsteht die stabile Form des freien Dibrom-*p*-oxy-*m*-xylylnitromethans. Nadeln aus Methylalkohol oder einer Mischung von Ligroin und Benzol. Schmp. 127—128°.

0.1254 g Sbst.: 0.1396 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr}_2$. Ber. Br 47.20. Gef. Br 47.37.

Die Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxymesitylnitrats, aus dem entsprechenden Jodid und Silbernitrat gewonnen, schmilzt bei 153—154° und krystallisirt aus Ligroin und Benzol in feinen Nadeln.

0.2272 g Sbst.: 0.2145 g AgBr.

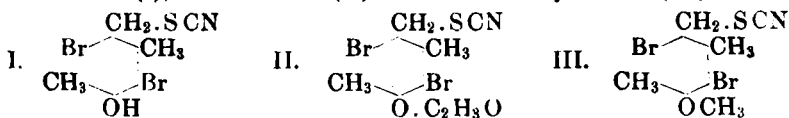
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NBr}_2$. Ber. Br 40.30. Gef. Br 40.17.

Auch hier gelang die Darstellung des freien Nitrats nicht.

b) Rhodanverbindungen.

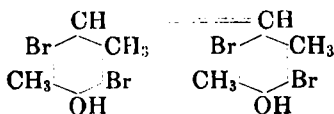
Die für die Darstellung der Nitropseudophenole benutzte Methode, Verseifung der zunächst erhaltenen Acetylverbindungen, lässt sich für die Gewinnung der entsprechenden Rhodankörper nicht verwerten. Zwar setzen sich die Acetate der halogenirten Pseudophenole leicht mit Rhodankalium um, die entstandenen Acetylverbindungen der Rhodanide lassen sich aber nicht ohne Abspaltung oder anderweitige Veränderung der Rhodangruppe verseifen.

Dagegen kann man die Phenolhaloide selbst durch Behandlung mit Rhodankalium in absolut acetonischer Lösung glatt in Rhodanpseudophenole verwandeln, sodass die Darstellung dieser Verbindungen keine Schwierigkeiten bietet. Das chemische Verhalten dieser Körper wird bei den einzelnen Substanzen beschrieben werden, nur die Einwirkung von Alkalien soll im Zusammenhang vorweg besprochen werden, da das freie Dibrom-*p*-oxypseudocumylrhodanid (I), sein Acetat (II) und sein Methyläther (III):



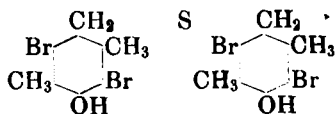
sich hierbei in bemerkenswerther Weise verschieden verhalten.

Das freie Rhodanpseudophenol von der Formel I löst sich in verdünnter Natronlauge nur allmählich unter Zersetzung auf; es spaltet hierbei Rhodanwasserstoff ab und geht, analog wie die entsprechenden Halogen- und Nitro-Verbindungen, in das bei 233–234° schmelzende Stilbenderivat



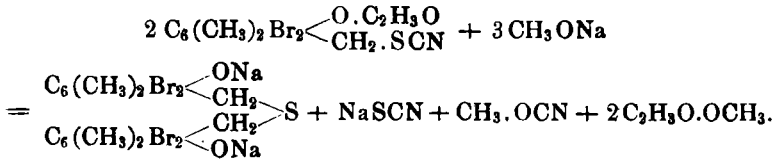
über. Durch Natriummethylat in alkoholischer Lösung wird das Rhodanid glatt in den Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols (Schmp. 92°) verwandelt. Ein Gemisch des Stilbenderivats und des Aethers entsteht, wenn man das Rhodanid in Methylalkohol löst und wässrige Natronlauge zufügt.

Dagegen wird die Acetylverbindung des Rhodanids von wässrigem Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen, von Natriummethylat oder alkoholischer Natronlauge aber, in der Wärme wie in der Kälte, in das bei 245–246° schmelzende Sulfid von der Formel

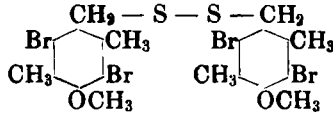


übergeführt. Dieser Körper ist bereits früher von Auwers und Baum¹⁾ durch Schütteln von Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid mit wässrigem Natriumsulfid dargestellt worden und kann in gleicher Weise auch aus dem freien Rhodanid erhalten werden. Auf die Acetylverbindung wirkt Schwefelnatrium in der Kälte nicht ein, löst man sie aber in heissem Alkohol auf und fügt dann Natriumsulfidlösung hinzu, so wird gleichfalls jenes Sulfid gebildet.

Da bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das acetylierte Rhodanid neben dem Sulfid auch Rhodannatrium gebildet wird, so entspricht die Umsetzung vielleicht folgender Gleichung:



Auch der Methyläther des Rhodanids ist gegen wässriges Alkali beständig. Fügt man dagegen zu der methylalkoholischen Lösung des Aethers Natriummethylatlösung, so scheidet sich nach einigen Augenblicken ein starker krystallinischer Niederschlag ab, der aus dem Disulfid von der Formel



besteht. Neben diesem, bei 187 — 188° schmelzenden Körper lässt sich aus der Mutterlauge noch eine zweite Substanz, die bei 94 — 95° schmilzt, isoliren. In ihr liegt das dem Disulfid entsprechende Mercaptan,



vor; durch Oxydation und Reduction lassen sich beide Körper in einander überführen.

Natriummethylat nimmt also aus dem freien Rhodanid den gesamten Schwefelgehalt heraus, aus der Acetylverbindung die Hälfte, vermag dagegen aus dem Methyläther keinen Schwefel abzuspalten. Der Methyläther schliesst sich in dieser Beziehung den einfacheren Rhodaniden an, denn Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Benzyl-Rhodanid liefern bei der Behandlung mit alkoholischem Kali je nach den Be-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2346 [1896].

dingungen gleichfalls die betreffenden Disulfide oder Mercaptane oder Gemische von beiden.

Dibrom-*p*-oxypseudocumylrhodanid. Pseudocumenoltribromid vom Schmp. 126° (8 Th.) wird in heissem, absolut wasserfreiem Aceton gelöst und mit fein gepulvertem Rhodankalium (1 Th.) 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem die Flüssigkeit vom gebildeten Bromkalium abfiltrirt und freiwillig verdunstet ist, bleiben röthlich-weiße Krystallaggregate zurück, die durch Umkrystallisiren zuerst aus Eisessig, dann aus Ligroin von geringen Mengen eines höher schmelzenden Körpers befreit und auf den constanten Schmelzpunkt 112—113° gebracht werden.

Der Körper bildet feine, weiße Nadeln, die in Eisessig, Benzol, Ligroin, Alkohol und Aether in der Wärme leicht löslich sind. In wässrigem Alkali löst sich die Verbindung nicht unverändert auf.

0.2124 g Sbst.: 0.2280 g AgBr, 0.1377 g BaSO₄. — 0.1941 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₀H₉ONBr₂S. Ber. Br 45.58, S 9.12, N 3.99.
Gef. » 45.67, » 8.90, » 3.95.

Methylalkohol verändert das Rhodanid in der Kälte nicht oder nur sehr langsam, beim Digeriren auf dem Wasserbade wird dagegen im Laufe von 3—4 Stunden die Rhodangruppe völlig abgespalten unter Bildung des alkalilöslichen Methyläthers C₆(CH₃)₂Br₂(OH).CH₂.OCH₃ vom Schmp. 92°. Derselbe Aether bildet sich auch beim Erwärmen des Rhodanids mit concentrirtem Natriummethylat. Verreibt man kleinere Mengen — etwa 2 g — der Rhodanverbindung mit kalter, 8—10-proc. wässriger Natronlauge, so geht in wenigen Minuten beinahe Alles in Lösung. Filtrirt man alsdann von dem geringen ungelösten Rückstand ab und leitet in das Filtrat, das eine starke Reaction auf Rhodansalze giebt, Kohlensäure ein, so fällt das oben erwähnte Stilbenderivat vom Schmp. 233—234° aus.

Alle Versuche, das Rhodanid durch Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder nach der Einhorn-Hollandt'schen Methode in seine Acetylverbindung überzuführen, misslangen, da hierbei regelmässig die Rhodangruppe abgespalten wurde. Dieses Acetat kann dagegen leicht durch Umsetzung des acetylrten Pseudocumenoltribromids mit Rhodankalium erhalten werden. Man kocht zu diesem Zweck die concentrirte alkoholische Lösung beider Substanzen (2 Th. Acetat und 0.46 Th. Rhodankalium) so lange, bis die Menge des ausgeschiedenen Bromkaliums nicht mehr zunimmt, filtrirt heiss und lässt erkalten. Die Acetylverbindung scheidet sich alsdann in schönen, glänzenden, weissen Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 145—146° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in warmem Benzol und heissem Eisessig, mässig in heissem Alkohol, schwer in heissem Ligroin und Aether.

0.2489 g Sbst.: 0.2381 g Ag Br, 0.1440 g BaSO₄. — 0.3210 g Sbst.:
10.2 ccm N (15°, 744 mm).

C₁₃H₁₁O₂NBr₂S. Ber. Br 40.70, S 8.14, N 3.56.

Gef. » 40.70, » 7.94, » 3.64.

Gegen wässriges Alkali ist das acetylierte Rhodanid sowohl in der Kälte wie in der Wärme beständig. Fügt man aber zu einer Lösung des Körpers in heissem Methylalkohol überschüssiges Natriummethylat, so bleibt die Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser klar, und beim Ansäuern fällt ein Product aus, das sich aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiren lässt und dann constant bei 245—246° schmilzt. Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkalien und sonstige Eigenschaften, sowie die Analyse bewiesen, dass in diesem Körper das bekannte Sulfid des Dibrom-*p*-oxypseudocumylmercaptans vorlag.

0.1553 g Sbst.: 0.1891 g AgBr, 0.0566 g BaSO₄.

C₁₈H₁₈O₂Br₂S. Ber. Br 51.78, S 5.18.

Gef. » 51.82, » 5.05.

Um an der Identität der Verbindung keinen Zweifel zu lassen, stellte man zum Vergleich die Substanz aus dem Tribromid des Pseudocumenols dar und verwandelte beide Präparate in das Acetat und den Methyläther.

Die Diacetylverbindung des Sulfids, die in üblicher Weise durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gewonnen und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Toluol gereinigt wurde, schmolz in beiden Fällen constant bei 232—233°. Sie bildet feine, weisse Nadeln und ist in warmem Toluol und Benzol ziemlich leicht, in heissem Eisessig und Alkohol schwer und in heissem Ligroin sehr schwer löslich.

0.1644 g Sbst.: 0.1756 g AgBr, 0.0531 g BaSO₄.

C₂₂H₂₂O₄Br₂S. Ber. Br 45.58, S 4.56.

Gef. » 45.44, » 4.47.

Der Dimethyläther des Sulfids ist bereits von Auwers und Baum (a. a. O.) dargestellt worden, die den Schmelzpunkt der aus Eisessig umkrystallisirten Substanz bei 169° fanden. Zum Vergleich wurde das durch Verseifung des acetylierten Rhodanids entstandene Sulfid durch Kochen mit Methylalkohol, Natriummethylat und Jodmethyl methylirt. Das Reactionsproduct, das zuerst aus Eisessig, dann aus Ligroin umkrystallisirt wurde, schmolz indessen bedeutend höher, nämlich bei 185—186°. Trotzdem erwies sich der Körper als identisch mit dem früher dargestellten Dimethyläther, denn es stellte sich heraus, dass der Schmelzpunkt der Substanz nur schwer über 169° zu bringen ist, so lange man sie, wie es früher geschehen war, ausschliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Reinigt man die aus verschiedenen Präparaten des Sulfids gewonnenen Aether

auf die gleiche Weise mit Eisessig und Ligroïn, so erhält man im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften übereinstimmende Substanzen. Der wahre Schmelzpunkt der Verbindung scheint übrigens noch ein wenig höher, nämlich bei 188—189°, zu liegen (vgl. unten). Ueberdies wurde die Identität auch durch eine Analyse festgestellt.

0.1050 g Subst.: 0.1221 g AgBr, 0.0374 g BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₂Br₄S. Ber. Br 49.53, S 4.95.

Gef. » 49.48, » 4.89.

Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylrhodanids. Diese Verbindung gewinnt man, wenn man den Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids (4 Th.) und Rhodankalium (1 Th.) in absolutem Alkohol eine Viertelstunde digerirt. Der Körper krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, weissen, glänzenden Blättchen und schmilzt constant bei 107—108°. Er ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Ligroïn, schwer in kaltem Ligroïn und Aether.

0.2626 g Subst.: 0.2695 g AgBr, 0.1706 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁ONBr₂S. Ber. Br 43.84, S 8.77.

Gef. » 43.67, » 8.92.

Der Körper ist alkalionlöslich und wird durch wässriges Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen.

Dimethyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumyldisulfids.

Wie schon bemerkt, entsteht dieser Körper, wenn man eine heisse methylalkoholische Lösung des oben beschriebenen Methyläthers mit concentrirter Natriummethylatlösung im Ueberschuss versetzt. Der nach einigen Augenblicken entstandene starke Niederschlag wird nach dem Erkalten, ohne mit Wasser zu verdünnen, abgesaugt, mit wenig Methylalkohol nachgewaschen und darauf aus Ligroïn umkrystallisirt. Er stellt feine, weisse, sich verfilzende Nadeln vom Schmp. 187—188° dar und löst sich leicht in warmem Benzol und Toluol, schwerer in Eisessig und Ligroïn, sehr schwer in Petroläther und Aether.

Derselbe Körper entsteht, jedoch in nicht so guter Ausbeute, wenn man an Stelle des Natriummethylats alkoholisches Kali anwendet.

0.1597 g Subst.: 0.1761 g AgBr, 0.1089 g BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₂Br₄S₂. Ber. Br 47.20, S 9.44.

Gef. » 46.90, » 9.36.

Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylmercaptans.

Verdünnt man das alkoholische Filtrat, das man nach dem Absaugen des Disulfids erhält, mit viel Wasser, um etwa noch gelöstes Disulfid und andere alkalionlösliche Abspaltungsproducte zu entfernen,

und fügt dann zu der abermals filtrirten Flüssigkeit verdünnte Salzsäure, so scheidet sich das Mercaptan in weissen Flocken ab. Aus Eisessig krystallisirt die Substanz in feinen Nadeln; sie schmilzt bei 94—95° und löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1228 g Sbst.: 0.1362 g AgBr, 0.0796 g BaSO₄. — 0.1960 g Sbst.: 0.2171 g AgBr, 0.1258 g BaSO₄. — 0.1698 g Sbst.: 0.1879 g AgBr, 0.1104 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂OBr₂S. Ber. Br 47.06, S 9.41.

Gef. » 47.19, 47.13, 47.08, » 8.90, 8.81, 8.93.

Die chemische Natur der beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen ergibt sich aus folgenden Versuchen.

a) 1 g des Mercaptans wurde in möglichst wenig kaltem Aether gelöst und tropfenweise mit einer verdünnten ätherischen Bromlösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr stattfand. Es schied sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit Aether constant bei 187—188° schmolz. Dass diese Substanz das erwartete Disulfid war, wurde überdies durch eine Analyse bestätigt.

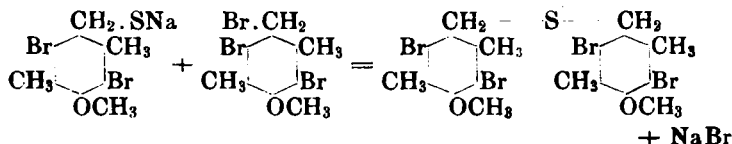
0.1080 g Sbst.: 0.1192 g AgBr, 0.0722 g BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₂Br₄S₂. Ber. Br 47.20, S 9.44.

Gef. » 46.97, » 9.18.

b) Disulfid vom Schmp. 187—188° wurde in Portionen von je 0.5 g in heissem Eisessig gelöst und mit etwas Zinkstaub einige Minuten gekocht. Nachdem heiss abfiltrirt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt worden war, fiel ein alkalilöslicher Körper aus, der, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 94—95° schmolz und sich mit dem Mercaptan identisch erwies.

c) Alkoholische Lösungen von 1 g Mercaptan, 0.04 g Natrium und 1.8 g Methyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromids wurden heiss gemischt. Es entstand sofort eine reichliche Ausscheidung von Bromnatrium, und beim Erkalten krystallisirten feine Nadelchen aus, die abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Ligroin umkrystallisirt wurden. Nach der Gleichung:



musste der oben beschriebene Dimethyläther des Sulfids entstanden sein. In der That stimmte das Reactionsproduct in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem durch Methylirung des Sulfids erhaltenen Körper vom Schmp. 185—186° überein, nur lag der Schmelzpunkt dieses Präparates, das wahrscheinlich besonders rein war, constant bei 188—189°. Beide Körper gaben zusammengeschmolzen keine

Veränderung des Schmelzpunktes, während eine Mischung mit dem bei nahezu der gleichen Temperatur schmelzenden Disulfid eine Depression von 20—25° aufwies.

Bei der Analyse gab der synthetisch erhaltene Dimethyläther des Sulfids folgende Werthe:

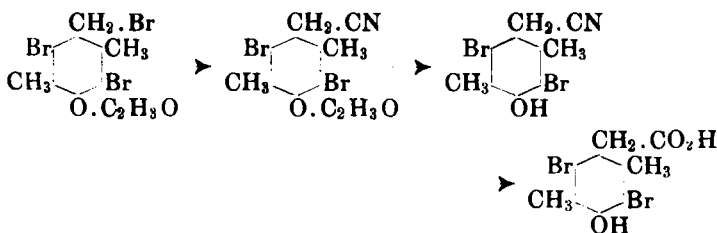
0.1146 g Sbst.: 0.1329 g AgBr, 0.0431 g BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₂Br₄S. Ber. Br 49.53, S 4.95.

Gef. » 49.34, » 5.17.

c) Cyanverbindungen.

Im Gegensatz zu den Rhodaniden lassen sich die substituirten *p*-Oxybenzylcyanide durch Verseifung ihrer Acetylverbindungen gewinnen, die ihrerseits aus den Acetaten der bromirten Pseudophenole durch Einwirkung von Cyankalium entstehen:



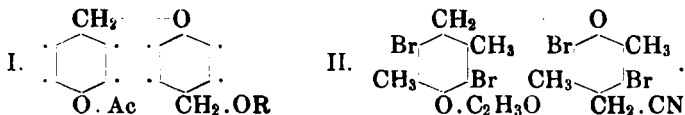
Dagegen ist uns die directe Darstellung der freien Cyanphenole aus den Phenolbromiden nicht gelungen, da beispielsweise bei der Behandlung einer acetonischen, ätherischen oder essigsäuren Lösung von Pseudocumenoltribromid mit Cyankalium oder Cyansilber sich stets hochschmelzende, stickstofffreie Producte bildeten, die nicht weiter untersucht wurden.

Diese Oxycyanide verhalten sich in jeder Beziehung wie normale Phenole, vor allem lösen sie sich glatt in verdünnten Alkalien auf und werden auch beim Erhitzen dieser Lösungen nicht verändert. Kocht man sie andauernd mit starken Laugen, so werden sie in normaler Weise verseift, und es entstehen die entsprechenden Säuren, deren chemisches Verhalten gleichfalls nichts Auffälliges bietet.

Bei der Darstellung der acetylrten Cyanide aus den Acetaten der Phenolbromide entstehen regelmässig hochschmelzende, stickstoffhaltige Nebenproducte, deren Bildung sich anscheinend nicht vermeiden lässt. Wie die Untersuchung dieser Substanzen ergeben hat, stellen sie complicirte Aether dar und verdanken ihre Entstehung einem ähnlichen Process, wie er früher bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Acetylverbindungen der Halogenpseudophenole eingehend studirt worden ist. Es wurde damals¹⁾ festgestellt, dass bei

¹⁾ Diese Berichte 32, 3317 [1899].

der Umsetzung äquimolekularer Mengen von Natriumalkoholaten und acylylirten Oxybenzylbromiden Körper entstehen, die dem Schema I entsprechen. Analog bildet sich im vorliegenden Falle, wenn man von der Acetylverbindung des dreifach bromirten Pseudocumenols ausgeht, der Aether II. Hinsichtlich des Reactionsverlaufes sei auf die angeführte Arbeit verwiesen.



Als einziges Reactionsproduct entsteht dieser Aether, wenn man zu einer heissen, alkoholischen Lösung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylcyanids eine gleiche Lösung des acetylylirten Pseudocumenoltribromids fügt. Es fällt sofort ein starker Niederschlag aus, und nach wenigen Minuten ist die Umsetzung vollendet. Der ausgeschiedene Aether braucht nur einmal aus Eisessig umkrystallisirt zu werden, um rein zu sein.

Wie die früher untersuchten, ähnlich constituirten Aether wird auch diese Verbindung durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali leicht gespalten. Wendet man hierbei concentrirtes Alkali an, so wird gleichzeitig die Cyangruppe zur Carboxylgruppe verseift, und man erhält als Spaltungsproducte die Dibrom-*p*-oxyxylylessigsäure und das vielfach erwähnte Stilbenderivat vom Schmp. 232—234°, das, wie auch bei anderen Gelegenheiten, an Stelle des zu erwartenden Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols auftritt.

Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylcyanids. Dieser Körper entsteht neben dem eben besprochenen Aether, wenn man das Acetat des Pseudocumenoltribromids (2 Theile) mit wenig absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt und hierzu eine heisse Lösung von Cyankalium (0.32 Theile) in möglichst wenig verdünntem Alkohol unter stetem Umschütteln zutropft. Nach etwa 15 Minuten lässt man erkalten und trennt das ausgeschiedene Gemisch der beiden Körper durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol. Das normale Reactionsproduct ist in beiden Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich als der zweikernige Aether und bleibt daher beim Umkrystallisiren des Gemisches in Lösung, während der Aether auskrystallisirt. Aus den verschiedenen Mutterlaugen wird das acetylylirte Cyanid alsdann mit Wasser ausgefällt und zuerst aus Methylalkohol, schliesslich aus Ligroïn und wenig Benzol umkrystallisirt.

Die Verbindung schmilzt constant bei 159—161°, bildet glänzende, weisse Blättchen und ist in Benzol, Eisessig, Alkohol, Aether und Xylol leicht, in Ligroïn schwerer löslich.

0.2364 g Sbst.: 0.2449 g AgBr. — 0.3976 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Br 44.32, N 3.88.

Gef. » 44.09, » 3.99.

Das Nebenproduct der Reaction, der acetylrte Dibrom-*p*-oxypseudocumyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylcyanids, wird durch weiteres Umkrystallisiren aus Eisessig leicht rein erhalten und schmilzt dann bei 242—243°. Der Körper krystallisirt in feinen, weissen, sich verfilzenden Nadelchen, die sich in warmem Benzol ziemlich leicht lösen, mässig in heissem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Ligroin.

0.2641 g Sbst.: 0.3036 g AgBr. — 0.2513 g Sbst.: 4.8 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{21}H_{19}O_3NBr_4$. Ber. Br 49.00, N 2.14.

Gef. » 48.91, » 2.21.

Zur Gewinnung des freien Dibrom-*p*-oxypseudocumylcyanids erwärmt man seine Acetylverbindung kurze Zeit mit überschüssigem alkoholischem Alkali, verdünnt die Lösung mit Wasser, säuert an und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. Die Verbindung bildet feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 171°, die sich leicht in warmem Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin lösen.

0.2222 g Sbst.: 0.2596 g AgBr. — 0.2688 g Sbst.: 0.3170 g AgBr. —
0.3137 g Sbst.: 12.3 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{10}H_9ONBr_2$. Ber. Br 50.16, N 4.39.

Gef. » 49.71, 50.19, » 4.40.

Das Cyanid wird von Soda in der Kälte und von Ammoniak in der Wärme aufgenommen. In wässrigen Laugen ist es gleichfalls löslich und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Durch Alkohol wird das freie Cyanid auch beim Kochen nicht angegriffen, durch siedendes Essigsäureanhydrid dagegen in seine Acetylverbindung verwandelt.

Die Verseifung des Cyanids zur Dibrom-*p*-oxy-*p*-xylylessigsäure erfolgt glatt, wenn man es mit wässriger 30-procentiger Natronlauge längere Zeit zum Sieden erhitzt. Bei Anwendung von 1 g Substanz war die Ammoniakentwicklung nach etwa 6 Stunden beendet. Aus der reichlich mit Wasser verdünnten Lösung fällt man die Säure mit verdünnter Salzsäure aus und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Die Verbindung schmilzt bei 216—218° unter vorherigem Erweichen und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Von kalter Soda- und Ammoniak-Lösung wird sie leicht aufgenommen, in kaltem Aether und warmem Alkohol ist sie leicht löslich, mässig in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

0.1430 g Sbst.: 0.1588 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3Br_2$. Ber. Br 47.34. Gef. Br 47.26.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.