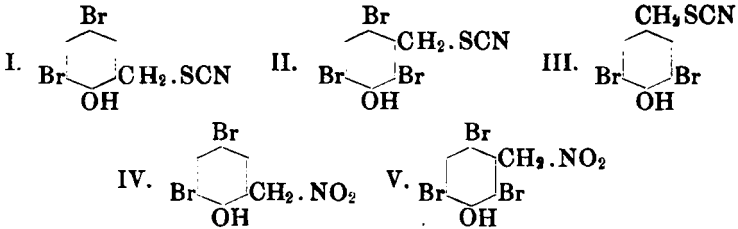


632. O. Stephani: Zur Kenntniss der Pseudophenole.

(Eingegangen am 10. December 1901.)

Um die Allgemeinheit der von Auwers und Schumann¹⁾ an Rhodan- und Nitro-Pseudophenolen gemachten Beobachtungen zu prüfen, wurden folgende Rhodanide und Nitroderivate aus den betreffenden bromirten Oxybenzylalkoholen dargestellt und untersucht:



Nach den bei den Halogenpseudophenolen gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass sich die beiden Meta-Derivate als echte Phenole erweisen, die Ortho- und Para-Verbindungen dagegen den Charakter der Pseudophenole aufweisen würden.

In der That trafen diese Vermuthungen zu.

Das Dibrom-*o*-oxybenzylrhodanid (I) färbt sich bei der Berührung mit verdünnten Alkalien gelb, löst sich nicht und spaltet sofort Rhodanwasserstoff ab, der ebenso wie in allen nachfolgenden Fällen im sauren Filtrat durch Eisenchlorid nachgewiesen wurde. Es entsteht dabei ein scheinbar bimolekulares Product, das bei 160–170° schmilzt, aber wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge leider nicht untersucht werden konnte.

Löst man das Rhodanid in Alkohol und fällt sofort wieder mit Wasser aus, so ist bereits eine schwache Abspaltung von Rhodanwasserstoff wahrzunehmen. Diese Zersetzung schreitet jedoch nur langsam fort, denn nach zweistündigem Kochen mit Methylalkohol schmolz das mit Wasser ausgefällte Reactionsproduct noch bei 108–109°, während der Schmelzpunkt des reinen Rhodankörpers bei 111–112° liegt. Nach 4 Stunden war dagegen die Umwandlung in den Methyläther $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$ vollständig. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Oel aus, das nur theilweise in Alkali löslich war und stark nach Senföl roch, welches durch Umlagerung des bei dieser Reaction gebildeten Rhodanmethyls entstanden war. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Säure der oben erwähnte, bereits bekannte Methyläther²⁾ ausgefällt.

¹⁾ Vergl. die vorstehende Abhandlung.

²⁾ Auwers und Büttner, Ann. d. Chem. 302, 148 [1898].

Im Gegensatz zu der Ortho-Verbindung war das Tribrom-*m*-oxybenzylrhodanid (II), Schmp. 121—122°, in Alkali ohne Veränderung löslich und wurde selbst bei längerem Stehenlassen nicht angegriffen. Erst nach 8 Tagen konnte Rhodanwasserstoff in der Flüssigkeit nachgewiesen werden. Ebenso wenig wirkt Alkohol, auch bei längerem Sieden, verändernd auf die Verbindung ein.

Wird das Dibrom-*p*-oxybenzylrhodanid (III) mit Wasser angerieben und dann mit einigen Tropfen verdünnter Lauge versetzt, so tritt sofort Lösung und Rhodanabspaltung ein. Alkohol wirkt dagegen, auch bei mehrstündigem Kochen, kaum auf die Verbindung verändernd, denn in dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat liessen sich nur Spuren von Rhodanalkyl nachweisen. Die zurückgewonnenen Producte schmolzen stets bei 103—105°, während das reine Rhodanid bei 108—109° schmilzt.

Diese verhältnismässig grosse Beständigkeit der Para-Verbindung ist bemerkenswerth, da das entsprechende Pseudocumenolderivat in Folge der Anwesenheit von zwei Methylgruppen erheblich empfindlicher ist.

Das Dibrom-*o*-oxyphenylnitromethan (IV) löst sich unter Gelbfärbung in wässrigem Alkali auf und spaltet sofort salpetrige Säure ab, die mit Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen wurde. Von Alkohol wird es in der Kälte ohne Veränderung aufgenommen; auch kann die Lösung einige Zeit gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

Aus der alkalischen Lösung fällt, wie bei dem entsprechenden Pseudocumenolderivat, mit Salzsäure oder Schwefelsäure eine labile Form aus, die von Eisenchlorid braunviolett gefärbt wird; mit Essigsäure oder Kohlensäure dagegen erhält man eine stabile Modification, die diese Reaction nicht zeigt.

Es wurde sowohl hier wie bei der nachfolgenden Meta-Verbindung nur die labile Form in reinem Zustande isolirt und analysirt, im Uebrigen festgestellt, dass beim Kochen mit Eisessig oder Alkohol die Eisenreaction verschwindet und die isomere Form gebildet wird.

Das Meta-Derivat (V) ist auch hier beständiger als die Ortho-Verbindung, denn es zeigt beim Auflösen in Alkali weder in der Kälte noch in der Wärme eine sichtbare Veränderung und spaltet auch nicht salpetrige Säure ab.

Mit Eisenchlorid giebt die labile Modification dieses Körpers eine rothe Färbung.

Einige Angaben über Darstellung und Eigenschaften der besprochenen Verbindungen sind im Folgenden zusammengestellt.

Dibrom-*o*-oxybenzylrhodanid (I) wird erhalten, wenn man eine wasserfreie acetonische Lösung von Dibromsaligeninbromid (3.5 Th.)

mit gepulvertem Rhodankalium (1 Th.) etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Vom entstandenen Bromkalium wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus einer Mischung von Eisessig und Ligroïn umkrystallisirt. Schmp. 111—112°. Farblose, oft sternförmig angeordnete Nadelchen. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether, schwerer in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, sehr schwer in Ligroïn und Petroläther.

0.1658 g Sbst.: 0.1934 g AgBr, 0.1238 g BaSO₄.

C₉H₅ONBr₂S. Ber. Br 49.53, S 9.91.

Gef. » 49.64, » 10.25.

Die Acetylverbindung dieses Körpers wurde analog durch Umsetzung des acetylrten Dibromsaligeninbromids mit der berechneten Menge Rhodankalium in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Derbe, gelblich-weiße Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 148—150°. Leicht löslich in Chloroform, Xylol, Benzol, schwerer in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Ligroïn und Aether.

0.2026 g Sbst.: 0.2098 g AgBr. — 0.2186 g Sbst.: 0.1359 g BaSO₄.

C₁₀H₇O₂NBr₂S. Ber. Br 43.83, S 8.77.

Gef. » 44.06, » 8.54.

Tribrom-*m*-oxybenzylrhodanid (II), analog der Ortho-Verbindung dargestellt, krystallisirt aus einer Mischung von Eisessig und Ligroïn. Gleichfalls derbe, gelblich-weiße Nadelchen, die constant bei 121—122° schmelzen. Dieser Körper ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als die entsprechende Ortho-Verbindung, zeigt aber im übrigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse.

0.2060 g Sbst.: 0.2892 g AgBr, 0.1200 g BaSO₄.

C₈H₄ONBr₃S. Ber. Br 59.70, S 7.96.

Gef. » 59.73, » 8.00.

Das Acetat, das entsprechend der vorher beschriebenen Acetylverbindung gewonnen wird, schmilzt bei 115°. Kleine, weiße, seidenglänzende Nadelchen aus Ligroïn. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroïn und Petroläther.

0.1718 g Sbst.: 0.2204 g AgBr. — 0.0824 g Sbst.: 0.0420 g BaSO₄.

C₁₀H₅O₂NBr₃S. Ber. Br 54.05, S 7.21.

Gef. » 54.58, » 7.00.

m-Dibrom-*p*-oxybenzylrhodanid (III) entsteht analog der vorhin beschriebenen Verbindung aus Dibrom-*p*-oxybenzylbromid und Rhodankalium in acetonischer Lösung. Weiße, glänzende Schüppchen aus Ligroïn, die bei 108—109° schmelzen. In Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, schwer in heissem Ligroïn und Petroläther.

0.1140 g Sbst.: 0.1330 g AgBr, 0.0820 g BaSO₄.

C₈H₅ONBr₂S. Ber. Br 49.53, S 9.91.

Gef. » 49.65, » 9.88.

Zur Darstellung der unter IV und V verzeichneten Nitrokörper musste man von den Acetylverbindungen der entsprechenden Jodderivate ausgehen, da die acetylierten Bromide in diesem Falle schlechte Ausbeuten und schmierige Producte lieferten. Aus den so erhaltenen Acetaten der Nitrokörper wurden dann durch Verseifung die freien Nitroderivate gewonnen.

Kocht man das acetylierte Dibromsaligeninbromid (2 g) in alkoholischer Lösung mit gepulvertem Jodkalium (1 g) $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade und filtrirt noch heiss, so scheidet sich die Acetylverbindung des Dibromsaligeninjodids, C₆H₂Br₂(CH₂J)O.C₂H₃O, nahezu rein ab und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol constant bei 116—117°. Schöne, gelblich-weiße Nadeln, die sich in Petroläther schwer, in warmem Alkohol leicht, in kaltem Benzol und Chloroform sehr leicht lösen. Ausbeute: bis 95 pCt. der Theorie.

0.1714 g Sbst.: 0.2410 g AgBr + AgJ.

C₉H₇O₂Br₂J. Ber. Halogensilber 140.8. Gef. Halogensilber 140.6.

Aus diesem Körper entsteht die Acetylverbindung des Dibrom-*o*-phenylnitromethans, wenn man ihn in ätherischer Lösung 30 Stunden mit der berechneten Menge Silbernitrit schüttelt, am besten unter Ausschluss von Licht, da hierdurch reinere Producte und bessere Ausbeuten erhalten werden. Nach dem Eindunsten der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit bleiben gelblich-weiße Krystallkrusten zurück, die, aus Ligroin umkrystallisirt, feine, weiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 132—133° bilden. Sie sind leicht löslich in Eisessig und Chloroform, sowie heissem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin.

0.1256 g Sbst.: 0.1340 g AgBr. — 0.1836 g Sbst.: 0.1956 g AgBr. —
0.2388 g Sbst.: 8.2 ccm N (23.5°, 757.5 mm).

C₉H₇O₄NBr₂. Ber. Br 45.31, N 3.97.

Gef. » 45.39, 45.30, » 3.85.

Dibrom-*o*-oxyphenylnitromethan (IV). 5 g dieser Acetylverbindung wurden in ungereinigtem Zustande in etwa 10 ccm einer 9-procentigen Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich die labile Form des Nitrokörpers aus, die in reinem Zustande bei 92—93° schmilzt. Schwach gelbgefärbte Nadelchen; leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol, wenig in Eisessig und Ligroin, schwer in Petroläther.

0.0630 g Sbst.: 0.0768 g Ag.Br. — 0.1230 g Sbst.: 4.8 ccm N (22.5°, 755.5 ccm).

$C_7H_5O_3NBr_2$. Ber. Br 51.44, N 4.50.

Gef. » 51.88, » 4.39.

Das analog der entsprechenden Ortho-Verbindung dargestellte Acetat des Tribrom-*m*-oxybenzyljodids krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen gelblich-weißen Nadelchen, die bei 119—120° schmelzen und sich leicht in Benzol, Chloroform und Xylol lösen langsamer in Aceton, schwer in warmem Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Ligroin und kaltem Aether.

0.2013 g Sbst.: 0.3146 Ag Br + Ag J.

$C_9H_6O_2Br_3J$. Ber. Halogensilber 155.7. Gef. Halogensilber 156.3.

Die Acetylverbindung des Tribrom-*m*-phenylnitromethans wurde aus dem Jodid ähnlich wie das Ortho-Derivat gewonnen, nur musste in diesem Falle das Schütteln etwa 4—5 Tage fortgesetzt werden. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine honigartige, gelbe Masse, aus der sich erst nach einigen Tagen wenige Krystallaggregate ausschieden.

Die ganze, so erhaltene, syrupdicke Masse wurde ohne weitere Reinigung mit 9-procentiger Natriummethylatlösung verseift und hierauf durch Salzsäure die labile Form des Tribrom-*m*-phenylnitromethans (V) ausgefällt. Aus Ligroin kleine, derbe Nadeln, Schmp. 135—136°. Wird von Benzol, Chloroform und Aether schon in der Kälte leicht aufgenommen, desgleichen von warmem Alkohol und Eisessig, von Ligroin und Petroläther dagegen schwer.

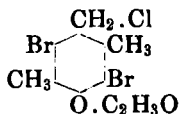
0.1864 g Sbst.: 0.2686 g Ag.Br. — 0.2720 g Sbst.: 8.2 ccm N (14°, 750 mm).

$C_7H_4O_3NBr_3$. Ber. Br 61.53, N 3.59.

Gef. » 61.32, » 3.50.

Im Anschluss hieran seien noch einige Versuche mitgetheilt, die zur Lösung verschiedener, auf dem Gebiete der Pseudophenole aufgetauchter Fragen unternommen wurden.

Es war aufgefallen, dass sich die Acetylverbindung



aus dem Dibrom-*p*-oxypseudocumylchlorid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nur in schlechter Ausbeute gewinnen lässt, während die Darstellung der Acetate des entsprechenden Bromids und Jodids keine Schwierigkeiten bietet.

Da bei der Bildung der chlorirten Acetylverbindung starke Abspaltung von Chlorwasserstoff stattfindet, so war zu vermuthen, dass

das Chlor in dieser Substanz weniger fest gebunden ist als die anderen Halogene in den analogen Verbindungen, und dass hierauf die mangelhafte Bildung des Acetats zurückzuführen ist.

Um dies aufzuklären, habe ich durch einige quantitative Versuche die Mengen von Halogenwasserstoff bestimmt, die aus dem Dibrom-*p*-oxypseudocumyl-Chlorid, -Bromid und -Jodid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter gleichen Bedingungen abgespalten werden.

Zu diesem Zweck wurden gewogene Mengen Substanz mit den gleichen Quantitäten Essigsäureanhydrid — die Menge Anhydrid wechselte in den einzelnen Versuchsreihen — in einem mit Rückflusskühler versehenen weiten Reagensglase gleich lange gekocht. Der Kühler war mit Waschflaschen verbunden, die mit halogenfreier Natronlauge gefüllt waren. Durch den ganzen Apparat wurde dann während des Kochens ein trockner Luftstrom gesaugt oder gepresst, der den abgespaltenen Halogenwasserstoff mit sich in die vorgelegte Lauge führte. Nach Beendigung des Versuches wurde in gewöhnlicher Weise die Menge des absorbirten Halogens bestimmt.

Es ergab sich, dass die Quantität des angewandten Essigsäureanhydrids keinen wesentlichen Einfluss auf die Abspaltung von Halogenwasserstoff ausübt, wohl aber die Natur des Halogens, denn es wurden durchschnittlich — in runden Zahlen — aus dem Chlorid 50 pCt. des Chlors, aus dem Bromid etwa 20 pCt. des Broms und beim Jodid nur ungefähr 5 pCt. des Jods der Seitenkette herausgenommen.

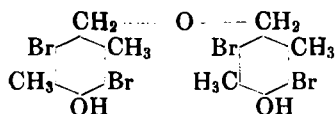
Thatsächlich ist also das Chlor in diesen Verbindungen am lockersten, das Jod am festesten gebunden, und dementsprechend die Beständigkeit der Verbindungen sehr verschieden.

Die Ergebnisse dieser Versuche machten es wünschenswerth, auch das noch nicht bekannte Dibrom-*p*-oxypseudocumylfluorid und sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid kennen zu lernen. Es gelang mir aber trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht, diesen Körper zu erhalten.

Ein Versuch diene als Beispiel:

Als äquimolekulare Mengen von Pseudocumenoltribromid und Fluorsilber in benzolischer Lösung, bezw. Suspension zusammengebracht wurden, trat sofort eine Reaction ein, wie an der deutlichen Erwärmung wahrzunehmen war. Zur Vollendung der Umsetzung musste das Gemisch mindestens zwei Tage auf der Maschine geschüttelt werden. Hierbei entwich regelmässig, so oft der Versuch auch wiederholt wurde, ein stechend riechendes Gas, das an seiner ätzenden Wirkung auf Glas als Fluorwasserstoff erkannt wurde. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein Körper, der an seinem Schmp.,

255°, und sonstigen Eigenschaften als der bereits bekannte Aether des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols von der Formel

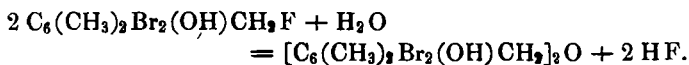


erkannt wurde. Die Identität wurde ausserdem durch eine Brombestimmung festgestellt.

0.1624 g Sbst.: 0.2010 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br}_4$. Ber. Br 53.15. Gef. Br 52.66.

Dieser Körper bildete sich stets, auch wenn absolut wasserfreies Benzol angewendet wurde. Es war, wie es scheint, das so schwierig aus dem Fluorsilber vollständig zu entfernende Krystallwasser mit in Reaction getreten nach der Gleichung:



Man kann daraus wohl schliessen, dass das gesuchte Fluorid noch weniger beständig ist, als die anderen Haloide.

Die losere Bindung des Chloratoms in dem Dibrompseudocumylchlorid bewirkt, dass, entgegen der sonstigen allgemeinen Erfahrung, manche Umsetzungen mit dieser Substanz leichter erzielt werden können als mit dem entsprechenden Bromid und Jodid. Besonders tritt dies dem Natriummalonsäureester gegenüber hervor. Ich hatte auf verschiedenen Wegen versucht, das Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid mit Malonsäureester zu combiniren, doch ohne Erfolg. Als ich jedoch, angeregt durch die mitgetheilten Beobachtungen, die Versuche mit dem Chlorid wiederholte, trat die gewünschte Umsetzung sofort in glatter Weise ein.

Um ganz sicher zu gehen, dass das Misslingen der früheren Versuche nur der Verwendung des Bromids zuzuschreiben war, versuchte ich später nochmals des Oefteren, das nun bekannte Condensationsproduct aus dem Bromid zu erhalten, doch wiederum erfolglos.

Zur Darstellung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylmalonsäureesters, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, werden 1.6 g Malonsäureester auf dem Wasserbade in benzolischer Lösung mit 0.23 g granulirtem Natrium bis zur vollständigen Bildung des Malonsäureesternatriums erhitzt und dann mit einer benzolischen Lösung von 3.4 g Dibrom-*p*-oxypseudocumylchlorid versetzt. Es tritt sofort eine heftige Reaction ein, und die Flüssigkeit färbt sich stark gelb. Man erhitzt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, verdünnt nach dem Erkalten mit Aether, fügt soviel Wasser hinzu, bis das ausgeschiedene Chlornatrium gelöst ist, nimmt das Condensationsproduct in Aether auf und trocknet die Lösung über geschmolzenem Glaubersalz.

Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers bleibt der Ester in Form plattenförmiger Krystalle zurück, die zunächst aus Eisessig, dann aus Ligroin umkrystallisirt werden. Der reine Körper schmilzt bei 92—93° und stellt feine, weisse, glänzende Blättchen dar, die leicht löslich sind in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, warmem Eisessig und Ligroin, schwerer in Aether und Petroläther.

0.2788 g Sbst.: 0.4326 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 0.0892 g AgBr.

C₁₆H₂₀O₅Br₂. Ber. C 42.48, H 4.42, Br 35.40.

Gef. » 42.33, » 4.80, » 35.57.

Die Verbindung löst sich in Alkali glatt ohne Zersetzung auf; lässt man aber die Lösung über Nacht stehen, so wird der Ester verseift, und auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die freie Dibrom-*p*-oxypseudocumylmalonsäure in fast reinem Zustand aus. Diese Verbindung ist in Eisessig sehr leicht löslich; von den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln wird sie dagegen nicht oder nur spurenweise aufgenommen. Zur Reinigung wurde sie deshalb in Ammoniak gelöst und im Filtrat durch Säuren wieder ausgefällt.

0.0626⁷g Sbst.: 0.0600 g AgBr.

C₁₂H₁₂O₅Br₂. Ber. Br 40.40. Gef. Br. 40.79.

Um diese Verbindung in die Dibrom-*p*-oxypseudocumyl-essigsäure, C₆(CH₃)₂Br₂(OH).CH₂.CH₂.CO₂H, überzuführen, erhitzt man sie im Oelbade auf etwa 175°, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Die erkaltete, zerkleinerte Schmelze löst sich leicht in Ammoniak; Mineralsäure fällt daraus die genannte Säure als weisses Pulver. Aus viel Benzol kann die Substanz umkrystallisirt werden und schmilzt dann constant bei 170—171°. Sie bildet gelblich-weisse Nadelchen, die sich leicht in Alkohol und Eisessig lösen, schwerer in heissem Benzol, sehr schwer in heissem Ligroin.

0.2070⁷g Sbst.: 0.2766 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.2058 g Sbst.: 0.2746 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.1644 g AgBr.

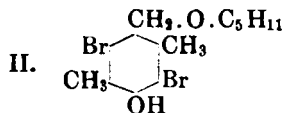
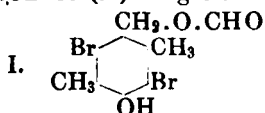
C₁₁H₁₂O₃Br₂. Ber. C 37.51, H 3.41, Br 45.45.

Gef. » 36.44, 36.39, » 3.87, 3.57, » 45.48.

Die beiden beschriebenen Säuren werden auch durch kochendes Alkali nicht verändert.

Weitere Versuche stellte ich an, um zu prüfen, ob das chemische Verhalten der Ester und Aether des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols von der Grösse der eingeführten Radicale abhängig ist.

Es wurden zu diesem Zweck das Dibrom-*p*-oxypseudocumylformiat (I) und der Amyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols (II) dargestellt:



Es ergab sich, dass sich beide Verbindungen durchaus den bekannten analogen Substanzen anschliessen. So ist das Formiat unlöslich in Alkali, liefert, mit Methylalkohol gekocht, den Methyläther des zugehörigen Oxyalkohols vom Schmp. 92°, mit Aethylalkohol den entsprechenden Aethyläther vom Schmp. 84—86° und wird durch wässriges Aceton in das bekannte, bei 232—234° schmelzende Stilbenderivat, $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2(\text{OH})\text{CH}]_3$, umgewandelt¹⁾.

Gewonnen wird das Formiat durch kurzes Kochen von Pseudocumenoltribromid mit Natriumformiat in Ameisensäurer Lösung. Aus Ligroin oder Ameisensäure scheidet es sich in feinen, weissen Nadelchen aus, die bei 150—152° schmelzen. In Chloroform ist die Verbindung sehr leicht löslich, in Benzol, Xylol und Aether leicht, in Ameisensäure schwer, noch schwerer in Ligroin und Petroläther.

0.0488 g Subst.: 0.0540 g AgBr. — 0.2206 g Subst.: 0.2464 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$. Ber. Br 47.34. Gef. Br 47.09, 47.52.

Der Amyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols lässt sich leicht und ohne viel Nebenproducte darstellen, wenn man möglichst reine Reagentien anwendet. Kocht man das Pseudocumenoltribromid kurze Zeit mit Amylalkohol und lässt dann den Alkohol bei Zimmertemperatur verdunsten, so scheiden sich schöne, rhombische Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther rein sind und constant bei 84.5° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Xylol, Eisessig, Amylalkohol und Chloroform, schwer in Petroläther und Ligroin.

Sein chemisches Verhalten entspricht durchaus dem der schon bekannten analogen Aether.

0.2556 g Subst.: 0.2532 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.15.

Schliesslich wurde noch festgestellt, dass auch absoluter, nach Möglichkeit von Wasser befreiter Alkohol des Pseudocumenoltribromid mit derselben Leichtigkeit in den bei 86° schmelzenden Aethyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols verwandelt wie gewöhnlicher Alkohol, der Wassergehalt des Alkohols also bei der Reaction keine Rolle spielt.

Dagegen greift alkoholfreier Essigsäureester das Bromid nicht an.

Für die Anregung und die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit sage ich Hrn. Prof. Dr. K. Auwers meinen innigsten Dank.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Genaueres über diese und andere Versuche siehe O. Stephani: Untersuchungen über Pseudophenole. Inaug.-Diss., Heidelberg 1901.