

Zur Darstellung des

8-Oxy-1-äthylchinolons

wurde das wasserfreie Natriumsalz des 8-Oxychinolins mit Jodäthyl und Xylol auf dem Wasserbade erwärmt, das entstandene, bereits von Claus und Mohl beschriebene 8-Aethoxylchinolinjodäthylat in das 8-Aethoxy-1-Aethyl-2-Chinolon verwandelt und aus Letzterem mit Jodwasserstoffsäure die Methoxylgruppe abgespalten. Dieses Oxychinolon ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Kohlenwasserstoffen sehr schwer löslich; es sublimirt und schmilzt bei 202—203°.

Mit Bromwasserstoffsäure geht die Abspaltung der Alkoxye in allen Fällen ebenfalls im offenen Gefässe vor sich, doch muss etwa eine Stunde gekocht werden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unsern besten Dank für das in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte 6-Oxychinolin und Chinanisol auszusprechen.
Genf, Universitätslaboratorium.

229. Fritz Ephraim: Ueber Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. F. Ephraim.)

Anlässlich einer Untersuchung über Doppelhalogenide des Vanadins, welche demnächst a. a. O. veröffentlicht werden wird, habe ich eine Reihe interessanter Gesetzmässigkeiten aufgefunden, welche der Verallgemeinerung auf sämmtliche Halogendoppelsalze fähig zu sein scheinen. Ueber die Constitution der ausserordentlich mannigfaltigen Halogendoppelverbindungen ist bereits vielfach gearbeitet worden, besonders haben Remsen und Werner werthvolle Vorschläge für ihre Formulierung gemacht, und der Letztere¹⁾ sowie Pfeiffer²⁾ haben durch ihre ausführlichen Literaturzusammenstellungen die Arbeit auf diesem Gebiete in dankenswerthester Weise erleichtert. Pfeiffer macht auch bereits auf gewisse auffällige Regelmässigkeiten bei derartigen Verbindungen aufmerksam, ohne aber eine Erklärung dieser Gesetzmässigkeiten zu versuchen. Schliesslich sei erwähnt, dass Wells³⁾ noch in jüngster Zeit nachgewiesen hat, dass die Werthigkeit des nega-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 158.

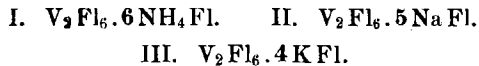
²⁾ Habilitationsschrift, Müller, Werder & Cie., Zürich 1902.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 245.

tiven Metalls keinen Einfluss auf die Zusammensetzung dieser Doppelsalztypen hat, also gezeigt hat, dass in gewisser Hinsicht keine Gesetzmässigkeiten vorhanden sind.

Das Gesetz, welches ich nun, von den Vanadindoppelfluoriden ausgehend, bestätigt fand, besagt, dass die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze abhängig ist von dem Atomgewicht, also wohl von der räumlichen Grösse der Atome, aus welchen sich das Doppelsalzmolekül zusammensetzt, und zwar erkennt man deutlich den Einfluss der Atomgrösse 1. des positiveren, 2. des negativeren Metalls, 3. des Halogens.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes werde zunächst für die Doppelverbindungen des Vanadinesquifluorides, V_2F_6 , erörtert: Durch Zugabe überschüssigen Metallfluorids zu einer Lösung von V_2F_6 erhält man unter allen Umständen nur die folgenden Doppelsalze, und niemals solche mit einem höheren Gehalt an Alkali-fluorid:



Die entsprechenden Schwermetallverbindungen haben die dem Kaliumsalz analoge Formel¹⁾.

Ammonium, mit dem kleinen Mol.-Gew. 18, tritt also sechsmal, Natrium, mit dem etwas grösseren Atomgew. 23, nur fünfmal, und Kalium, sowie die Schwermetalle mit noch höherem Atomgewicht, nur viermal an das Centralmolekül V_2F_6 heran. Ausdrücklich sei nochmals betont, dass alle Bemühungen, ein Natriumdoppelsalz mit sechs sowie ein Kalium- oder Schwermetall-Doppelsalz mit sechs oder auch nur mit fünf Mol. Metallfluorid darzustellen, vergeblich sind. Bei diesen Salzen wächst also die Zahl der positiven Metallhalogenmoleküle, welche an das negative Metallhalogen herantreten, mit der Abnahme des Atomgewichts des positiven Metalls.

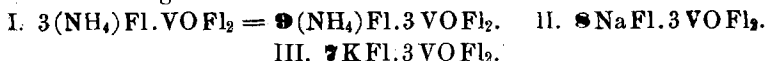
Es wird nun gezeigt werden, dass dieses Gesetz nicht nur für die Vanadinesquifluoriddoppelverbindungen, sondern für alle Halogendoppelverbindungen gültig ist. Die wenigen, in der Litteratur vorhandenen, widersprechenden Angaben leiten sich entweder aus einer noch lückenhaften Kenntniss dieser Doppelverbindungen her, oder sind in einigen wenigen Fällen auf irrthümliche Beobachtung zurückzuführen.

Die Salze I–III stellen also die höchste Additionsstufe von Metallfluorid an V_2F_6 dar. Salze, welche weniger Metallfluorid enthalten, sind

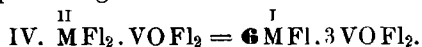
¹⁾ Vanadindoppelfluoride vergl. hauptsächlich Petersen: Journ. für prakt. Chem. 40, 44, 194, 271. Baker: Journ. Chem. Soc. 33, 383. Piccini und Giorgis: Att. dei Linc. 5, 592; Gazz. chim. It. 22, 1.

elbst verständlich auch denkbar, da die Theorie ja nur eine obere Grenze für die Zusammensetzung der Doppelhalogenide zieht. Die Existenz von Salzen mit weniger Alkalifluorid, z. B. von der Formel $2\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{V}_2\text{Fl}_6$ oder $4\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{V}_2\text{Fl}_6$, dargestellt durch Krystallisirenlassen berechneter Mengen von NH_4Fl und V_2Fl_6 , wird demnach von der Theorie garnicht berührt.

Sehr klar zeigt sich die Gesetzmässigkeit bei den Doppelfluoriden des vierwerthigen Vanadins, die sich fast ausschliesslich von dem Oxyfluorid, VOFl_2 , ableiten. Durch Behandeln von Vanadintetrafluoridlösung mit überschüssigen Metallfluoriden entstehen die folgenden Verbindungen:



Die Zusammensetzung der, allerdings auf etwas andere Weise dargestellten höchsten Additionsproducte von ZnFl_2 , CdFl_2 und anderen Schwermetallen, die also ein noch höheres Atomgewicht haben als Kalium, entspricht sogar der Formel:



Diese Salze sind von Petersen, sowie von Piccini und Giorgis¹⁾ auf's Gründlichste untersucht, und ihre Zusammensetzung kann nicht in Zweifel gezogen werden. Eine Constitutionsformel wird man für dieselben nicht mit Sicherheit aufstellen können, aber ihre complicirte Zusammensetzung wird wahrscheinlich, wenn wir sie vom Standpunkte unseres Gesetzes aus ansehen: Die Anzahl der eingetretenen Metallfluoridmoleküle ist auch hier unverkennbar abhängig vom Atomgewicht des positiven Metalles. — Ebenso wenig wie bei den Sesquifluoridverbindungen widerspricht natürlich bei den Tetrafluoridverbindungen die Existenz einiger Verbindungen mit weniger Metallfluorid dem Gesetz.

Bei den Doppelfluoriden des fünfwerthigen Vanadins finden wir den Satz in derselben Weise bestätigt. Man kennt u. a. Doppelverbindungen, welche sich vom Vanadindioxyfluorid, VO_2Fl , ableiten, und es hat sich bei deren Untersuchung herausgestellt, dass zwar ein Ammoniumsalz der Formel $3\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ erhalten werden kann, dass es aber unmöglich ist, ein Kaliumsalz mit mehr als zwei Mol. KFl darzustellen. Die Schwermetallsalze schliessen sich, wie nach dem Gesagten zu erwarten, nicht dem Typus des Ammonium-, sondern dem des Kalium-Salzes an.

So sieht man also bei den Doppelfluoriden aller drei Oxydationsstufen des Vanadins, dass die Anzahl der positiven Componenten, welche höchstensfalls einzutreten vermag, von dem Atomgewicht des positiven Metalles abhängig ist.

¹⁾ loc. cit.

Es ist am einleuchtendsten, den Grund für diese Gesetzmässigkeit in räumlichen Verhältnissen zu suchen, und es wird demnächst über Versuche berichtet werden, welche an der Richtigkeit dieser Auffassung kaum einen Zweifel lassen. Derartige sterische Hinderungen müssen natürlich am besten bei denjenigen Metallen beobachtet werden können, welche eine hohe Valenz haben, und daher am meisten Fluormetall um sich gruppieren können. Es kommen also für diese Ueberlegung die fünfwerthigen Metalle in erster Linie in Betracht, es sei aber nochmals hervorgehoben, dass sich, wenigstens meines Wissens, auch bei den Doppelsalzen der Metalle niederer Valenz nirgends ein unerklärbarer Widerspruch mit dieser Anschauung findet.

Die Fluoride des fünfwerthigen Arsens und Antimons sind noch wenig untersucht. Besser kennen wir die Fluorverbindungen von Niob und Tantal. Obgleich auch hier verhältnissmässig wenig Material vorliegt, ergibt sich doch schon eine ausreichende Bestätigung des obigen Satzes:

Von Niob existirt nämlich ein Ammoniumsalz der Formel $3(\text{NH}_4)\text{Fl.NbOFl}_3$, welches umkrystallisirbar und durchaus beständig ist. Das analoge Kaliumsalz, 3KFl.NbOFl_3 , ist allerdings auch bekannt, aber es zerfällt sehr leicht, z. B. beim Umkrystallisiren, in KFl und 2KFl.NbOFl_3 . Die Doppelfluoride mit Metallcomponenten höheren Atomgewichts, z. B. Zink und Kupfer, sind dagegen überhaupt nur in der Form $\text{Zn}[\text{Cu}]\text{Fl}_2.\text{NbOFl}_3$ erhältlich¹⁾.

Von Tantal schliesslich ist z. B. ein Natrium- und ein Ammonium-Salz der Formel $3\text{Na}[\text{NH}_4]\text{Fl.TaFl}_3$ bekannt, während das höchstsubstituirte Kaliumsalz ein Mol. Fluoralkali weniger, d. h. die Formel 2KFl.TaFl_3 , hat. Also auch hier eine deutliche Abhängigkeit der Zusammensetzung von dem Atomgewicht der positiven Metallcomponente!

Es fragt sich nun, ob nicht auch die Atomgrösse des negativen Metalls einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Doppelhalogenide ausübt. Zur Entscheidung dieser Frage sind bisher die Beispiele äusserst knapp. Dennoch scheint sie bejaht werden zu können. Während nämlich beim Vanadin (Atomgewicht 51.2) nur das Ammoniumsalz, $3\text{NH}_4\text{Fl.VO}_2\text{Fl}$, bekannt ist, welches aber schon beim Erhitzen seiner Lösung ein Mol. NH_4Fl abspaltet, und die K-, Zn-, Cu- etc.-Salze dieses Typus nicht mehr existenzfähig sind, ist dies Verhältniss bei den Oxyfluoriden des Niob etwas verschoben. Hier ist auch das Kaliumsalz mit 3 Mol. KFl noch gerade existenzfähig, die Cu-, Zn- etc.-Salze aber sind nicht darstellbar. Man könnte den Grund hierfür in dem grösseren Atomgewicht des Niobs (93.7) suchen,

¹⁾ Marignac, Ann. chim. phys. [4] 8, 36.

denn es leuchtet ein, dass ein grösseres Centralatom den herantretenden Metallfluoridmolekülen mehr Platz bietet. — Die oben erwähnten Tantalsalze können hier nicht zum directen Vergleich herangezogen werden, da sie ja keine Oxytrifluoride, sondern Pentafluoride sind. —

Es liegt nun die Frage nahe, ob nicht auch die Grösse des Halogenatoms auf die Zusammensetzung der Doppelsalze von Einfluss ist, d. h. ob sich vielleicht bei Eintritt von Chlor, Brom oder gar Jod, anstatt des Fluors die Anzahl der günstigsten Falles an das negative Centralatom herantretenden positiven Metallhalogenide verringert.

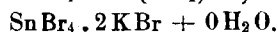
Dies ist in der That der Fall, sodass die Theorie vom Einfluss der sterischen Verhältnisse auf die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze auch hierin eine bemerkenswerthe Bestätigung findet.

Pfeiffer¹⁾ hat, wie erwähnt, kürzlich von anderen Gesichtspunkten aus, eine Zusammenstellung der Brom- und Jod-Doppelsalze veröffentlicht und eine Reihe von Gesetzmässigkeiten aufgefunden; er hat dieselben aber nicht in der hier angedeuteten Weise erklärt. In dieser Zusammenstellung ist hervorgehoben, dass zahlreiche

Doppelsalze des Typus $\overset{\text{III}}{\text{MCl}_3} \cdot \overset{\text{I}}{3\text{MCl}}$ existiren, in denen also an alle drei Chloratome des Centralkörpers $\overset{\text{III}}{\text{MCl}_3}$, — nach der Anschauung Remsen's — ein Molekül Alkalichlorid angelagert ist. Dagegen sind nur drei derartige Bromide und nur zwei Jodide bekannt. Ebenso

sind bei den Salzen der zweiwerthigen Metalle vom Typus $\overset{\text{II}}{\text{MHal}_2} \cdot \overset{\text{I}}{4\text{MHal}}$ Jodide überhaupt nicht bekannt, wohl aber Bromide und Chloride. Der Grund hierfür kann in den sterischen Verhältnissen gesucht werden; das weniger umfangreiche Chloratom kann sich offenbar in grösserer Menge um das Centralatom gruppiren, als das sehr umfangreiche Jodatome.

Noch auf eine andere Gesetzmässigkeit sei hingewiesen, welche aus der Pfeiffer'schen Zusammenstellung hervorgeht. Auch die Menge der direct an Metall gebundenen Wassermoleküle ist abhängig von der Grösse des Atomgewichtes des positiven Metalles. Man betrachte z. B. die folgenden, der Liste Pfeiffer's beliebig entnommenen Reihen:



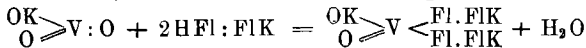
u. s. w., u. s. w.

¹⁾ Zeitschrift für anorg. Chem. 31, 191.

Je kleiner das Atomgewicht des Alkalimetalls in diesen drei Reihen ist, um so grösser ist der Wassergehalt des Salzes. Vermag z. B. das Lithiumdoppelsalz des Kupferbromids sechs Mol. Wasser zu binden, so krystallisirt das Ammoniumsalz nur mit zwei Mol. Wasser, und das Cäsiumsalz ist sogar wasserfrei. Als einzige Ausnahme findet sich in der Litteratur ein Salz, $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{NaJ} + 6\text{H}_2\text{O}$, welches das analoge Lithiumsalz um zwei Mol. Krystallwasser übertrifft. Sodann findet sich noch eine weitere, aber nur scheinbare Unregelmässigkeit durchgehends: der Wassergehalt der Ammoniumsalze rangirt nicht, wie es das Atomgewicht des Ammoniums verlangen sollte, zwischen den der Lithium- und Natrium-Salze, sondern zwischen den der Natrium- und Kalium-Salze; da aber das Ammonium ein Atom-complex, und deshalb vielleicht von grösserer Raumerfüllung ist als das Natriumatom, so wird durch diese Anormalität die Auffassung über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Doppelsalze von der Raumerfüllung der Componenten nicht widerlegt. Im Gegentheil scheint diese Thatsache die Theorie noch zu stützen.

Selbstverständlich wurden zahlreiche Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die fehlenden Verbindungen nicht bloss zufällig bisher unbekannt geblieben sind. Da dieselben alle das erwartete Resultat hatten, so mögen sie hier nicht einzeln beschrieben werden; nur als Beispiel sollen die vergeblichen Versuche geschildert werden, ein dem Ammoniumsalz $3\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ analoges Kaliumsalz darzustellen, bei denen regelmässig die Verbindung $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ erhalten wurde.

Giebt man concentrirte Lösungen von 1 Mol.-Gew. KVO_3 und 2 Mol.-Gew. $\text{HFl} \cdot \text{FlK}$ zusammen, so müsste nach der Gleichung:



$3\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ gebildet werden; statt dessen fallen unter Erwärmung sofort Krystalle des Salzes $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ aus.

0.2362 g Sbst.: 0.0556 g V.

$2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$. Ber. V 23.47. Gef. V 23.54.

Da nun das Salz $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ beim Umkrystallisiren aus Wasser in die Verbindung $3\text{KFl} \cdot 2\text{VO}_2\text{Fl}$ übergeht, also Fluorkalium verliert, wurde versucht, bei Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses von Fluorkalium ein höher substituirtes Doppelsalz darzustellen. Aber selbst aus ganz concentrirten Fluorkaliumlösungen konnte niemals ein Salz der Formel $3\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ erhalten werden, sondern es krystallisirte immer die Verbindung $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$. Aus Fluorkaliumlösung ist übrigens, wie ich fand, nicht nur das durch Wasser zersetzliche Salz $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ unverändert umkrystallisirbar (Anal. I u. II), sondern es ist auch das Salz $3\text{KFl} \cdot 2\text{VO}_2\text{Fl}$ in $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ überführbar (Anal. III). Auch beim Eingiessen von $3\text{KFl} \cdot 2\text{VO}_2\text{Fl}$ in überschüssige Baryumchloridlösung erhält man eine — bisher unbekannte — Baryumverbindung $\text{BaFl}_2 \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$, welche, da sie theoretisches Interesse bietet, in anderem Zusammenhange beschrieben werden soll.

Ferner wurde versucht, durch Umsetzung einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalses $3(\text{NH}_4)\text{Fl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ mit einer gleichen Lösung von KFl das Kaliumsals $3\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ darzustellen. Es fällt dabei sofort ein fast weisser Niederschlag aus, welcher gleichfalls nur aus $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ besteht (Anal. IV).

Noch auf andere Weise wurde die Darstellung des Salzes mit 3KFl versucht. Wie an anderer Stelle beschrieben werden wird, löst sich Vanadinsäure in geschmolzenem, überschüssigem Fluorkalium fast momentan auf. Die Schmelze ergiebt beim Umkrystallisiren wieder nur das Salz $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$. Immerhin war es möglich, dass sich zunächst auf diesem trocknen Wege das Salz $3\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ bildet, welches dann durch das Umkrystallisiren Zersetzung erleidet. Um dies zu ermitteln, wurde die Schmelze zerstossen und mit sehr wenig kaltem Wasser so lange stehen gelassen, bis sie vollständig zu Pulver zerfallen war. Dies Pulver, welches aus mikroskopischen Nadelchen bestand und fast ganz weiss war, wurde auf Thon von der Mutterlauge befreit. Aber auch diese Substanz war nichts anderes als das Salz $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ (Anal. VII).

Ein Salz $3\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ scheint also nicht darstellbar zu sein.

I. 0.2006 g Sbst.: 0.0464 g V. — II. 0.2430 g Sbst.: 0.1960 g K_2SO_4 . — III. 0.1934 g Sbst.: 0.0451 g V. — IV. 0.1290 g Sbst.: 0.0802 g V. — V. 0.2171 g Sbst.: 0.0504 g V. — VI. 0.1056 g Sbst.: 0.0838 g K_2SO_4 . — VII. 0.1669 g Sbst.: 0.0392 g V.

$2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$. Ber. V 23.47.

Gef. » I. 23.13, III. 23.32, IV. 23.41, V. 23.22, VII. 23.48, Ber. K 35.75.

Gef. » II. 36.16, VI. 35.61.

Die Farbe des Salzes $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ variirt, je nach der Darstellungsweise, zwischen fast weiss und intensiv gelb. Alle früheren Autoren bezeichneten das Salz als gelb. Sehr wahrscheinlich ist jedoch die Farbe des reinen Salzes weiss; da es sich aber bei Gegenwart von Wasser immer, wenn auch nur spurenweise, in KFl und das mit sehr intensiv gelber Farbe lösliche Salz $3\text{KFl} \cdot 2\text{VO}_2\text{Fl}$ spaltet, ein Ausschluss von Wasser aber bei keiner der Darstellungsweisen möglich ist, so wird das Salz immer mit einem mehr oder weniger gelben Schimmer erhalten. Seine Lösung in Wasser ist auch wegen dieser Zerlegung intensiv gelb, in Fluorkalium löst es sich aber farblos, da ja in dieser Lösung alles $3\text{KFl} \cdot 2\text{VO}_2\text{Fl}$ in $2\text{KFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ übergeführt wird. Je mehr Fluorkalium die Lösung enthält, um so weniger gefärbt krystallisirt das Salz daraus aus.

Wenn die Zusammensetzung dieser Salze wirklich vom Atomgewicht des darin enthaltenen Metalles abhängig ist, so muss Lithium ein sehr beständiges, dreifach substituirtes Salz $3\text{LiFl} \cdot \text{VO}_2\text{Fl}$ liefern. Leider wurde die Darstellung einer derartigen Verbindung durch die bekannte Unlöslichkeit des Fluorlithiums in Wasser unmöglich gemacht.

Neutralisirt man eine Lösung von Vanadinsäure in Flusssäure mit Lithiumcarbonat, so scheidet sich sehr bald unter Gelbfärbung der Lösung Lithiumfluorid aus. Filtrirt man davon ab, so hinterbleibt beim Verdunsten der

Lösung nur dieselbe braune Verbindung, welche Petersen durch Abdampfen einer flusssäuren Lösung von Vanadinsäure beobachtet hat.

Aus der Schmelze von Fluorlithium und Vanadinsäure konnte ebenso wenig ein wohldefinierter Körper erhalten werden.

Versetzt man schliesslich eine Lösung von $3(\text{NH}_4)\text{Fl} \cdot \text{VO}_2 \cdot \text{Fl}$ mit Lithiumchlorid, so bleibt dieselbe zunächst klar gelb, scheidet aber nach einiger Zeit Lithiumfluorid aus. Auf diese Reaction wird a. a. O. noch zurückgekommen werden.

Die Untersuchung über den sterischen Einfluss der Componenten auf die Beständigkeit und Existenzfähigkeit der Halogendoppelsalze wird fortgesetzt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

230. C. Hell und H. Bauer: Ueber aromatische Propenverbindungen.

[II. Mittheilung: Ueber *o*-Anethol.]

(Eingegangen am 4. April 1903.)

In der letzten Mittheilung¹⁾ haben wir die bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die verschiedenen Bromide des *p*-Anethols, Isoeugenols und Isosafrols bei früheren Untersuchungen gemachten Erfahrungen genau beschrieben und zugleich die von uns ausgeführte Untersuchung einer derartigen Einwirkung auf das Dibromid des Phenylpropens mitgetheilt. Aus dieser Zusammenstellung hat sich ergeben, dass die Bromide der drei genannten ungesättigten Phenoläther bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat gebromte Propyläther, $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, liefern, welche erst beim Erhitzen unter Alkoholabspaltung in die β -Brompropenylverbindungen, $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_3$, übergehen. Weiterhin geben dieselben bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat Propenyläther, $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, welche durch die hydrolytische Wirkung von verdünnten Säuren sich in Ketone umwandeln. Eine Einschränkung erfährt diese Reaction dadurch, dass die Tendenz zur Bildung der gebromten Propyläther durch die Vermehrung der Anzahl der Bromatome im Benzolkern zurückgedrängt wird und dafür die Bildung von β -Brompropenylverbindungen bevorzugt wird.

Beim Phenylpropendibromid hat sich die Bildung eines derartigen Aethers nicht nachweisen lassen. Es wurde bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat ohne Zwischenproduct die β -Brompropenylverbindung erhalten, während bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat eine weitergehende Bromwasserstoffabspaltung nicht

¹⁾ Diese Berichte 36, 206 [1903].