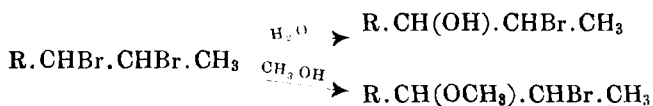


172. C. Hell und H. Bauer: Aromatische Propenverbindungen.
IV. Mittheilung: Isoeugenoläthyläther.

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Auf Grund früherer Untersuchungen des Einen von uns in Gemeinschaft mit von Günthert¹⁾, welche in neuester Zeit einer Neubearbeitung und Erweiterung unterzogen wurden, und über welche demnächst ausführlich berichtet werden wird, haben wir in unserer Mittheilung über *o*-Anethol²⁾ schon hervorgehoben, dass die Bromide derjenigen aromatischen Propenverbindungen, welche in *p*-Stellung zur Propengruppe eine Oxyalkylgruppe enthalten, mit Wasser und Alkohol in ähnlicher Weise reagiren, wie die diesen Phenoläthern zu Grunde liegenden Phenole. Vor einigen Monaten wurden nun von Zincke³⁾ Untersuchungen über das Verhalten der Bromide des Isoeugenols veröffentlicht — Untersuchungen, welche die schon von Auwers⁴⁾ ausgeführten ergänzen und erweitern. In Anbetracht dessen erschien es wünschenswerth, die Aether der Isoeugenoldibromide in der gleichen Richtung zu studiren, um zu sehen, in wie weit sich Analogien zwischen den freien Phenolen und ihren Aethern auffinden lassen.

Bei unseren Untersuchungen, welche wir mit dem Aethyläther des Isoeugenols, Monobrom- und Dibrom-Isoeugenols ausführten, ergab sich nun, dass die Bromide dieser Verbindungen im allgemeinen dieselbe Reactionsfähigkeit gegen Wasser und Alkohol zeigen, wie die Bromide des Isoeugenols selbst. Sie tauschen also bei der Einwirkung von wässriger Acetonlösung Brom gegen Hydroxyl, bei derjenigen von Methylalkohol Brom gegen Methoxyl aus.



Beim Isoeugenoläthylätherdibromid tritt allerdings bei der Einwirkung von wässriger Acetonlösung eine Ausnahme auf, indem dasselbe mit der Zeit zwei Bromatome an Wasser abgibt. Leider ist es nicht möglich, das Reactionsproduct in reiner Form zu erhalten, da dasselbe eine nicht fest werdende Schmiere ist. Die Abgabe von Brom konnte nur indirect durch Bestimmung des im Wasser enthaltenen Bromwasserstoffs ermittelt werden. Die Einwirkung von

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 193 [1896].

2) Diese Berichte 36, 1184 [1903]. 3) Ann. d. Chem. 329, 1 [1903].
Diese Berichte 35, 114 [1902].

Methylalkohol verläuft dagegen in der oben formulirten Art und Weise; es wird ein Brom gegen Methoxyl ausgetauscht.

Beim Monobrom- und Dibrom-Aethylisoeugenoldibromid erhält man sowohl bei der Einwirkung von Wasser als auch von Methylalkohol schön krystallisirende Verbindungen, welche sich als gebromte Propylalkohole resp. deren Methyläther nach der oben angeführten Formel erwiesen.

Zum Unterschied von den Zincke'schen Beobachtungen konnten dagegen beim Behandeln einer ätherischen Lösung der Bromide mit Natriumacetat keine chinonartigen Verbindungen isolirt werden; es war auch keine Gelbfärbung der ätherischen Lösung zu beobachten.

In unserer vorletzten Mittheilung¹⁾ haben wir schon erwähnt, dass alle Versuche, diese Reactionen durch eine Structurformel unter Anlehnung an die Zincke'sche Chinonformel auszudrücken, gezwungen erscheinen, umso mehr, als die Reactionsfähigkeit der Bromide durch die Anhäufung von Bromatomen im Kern wesentlich beeinflusst wird. Es zeigt sich dies deutlich schon am Dibromäthylisoeugenoldibromid welches bei gewöhnlicher Temperatur weder mit wässriger Acetonlösung noch mit Methylalkohol reagirt. Es ist ein mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade nöthig, um die Reaction auszuführen, sodass das Dibromid sogar aus Methylalkohol umkrystallisirt werden kann. Diese Erscheinung tritt noch deutlicher auf bei den Bromiden des Anethols, wie in nächster Zeit gezeigt werden wird. Es hat eben den Anschein, dass die Reactionsfähigkeit der Bromide aromatischer Propenverbindungen im wesentlichen beeinflusst wird durch die Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmter Elemente oder Radicale. Dies hat sich in auffallender Weise in dem Verhalten des Anisyl-phenyl-propens²⁾ gezeigt. Diese Verbindung sollte nach den seitherigen Erfahrungen ein Dibromid liefern, welches die bekannte Reactionsfähigkeit gegen Wasser und Alkohol zeigt; dies ist aber nicht der Fall: dieses Propen liefert ein Dibromid, das garnicht beständig ist, sondern sofort nach der Bildung unter Bromwasserstoffabspaltung in eine β -Brompropenverbindung übergeht.

Nach unseren seitherigen Untersuchungen kann man im allgemeinen drei Gruppen von aromatischen Propendibromiden unterscheiden:

Diejenigen der ersten Gruppe verhalten sich normal, d. h. sie sind beständig, lassen sich zum Theil unzersetzt destilliren und reagiren weder mit Wasser noch mit Alkohol. Hierher gehören die Bromide des Phenylpropens und des *o*-Anethols.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1184 [1903].

²⁾ Diese Berichte 37, 225 [1904].

Die Dibromide der zweiten Gruppe sind überhaupt nicht fassbar, sondern gehen unter Bromwasserstoffabspaltung in gebromte Propene über. Hierher gehören die Bromide des Diphenylpropens, des Phenyl-methyl-propens und des Anisyl-phenyl-propens.

Zu den Dibromiden der dritten Gruppe gehören diejenigen, welche zwar eine gewisse Beständigkeit besitzen, aber mit Wasser und Alkohol leicht reagiren. Solche Verbindungen haben wir in den verschiedenen Isoeugenoläthern und im Anethol.

Experimenteller Theil.

Isoeugenoläthyläther-dibromid.

Die Einwirkung von Wasser auf das nach der im letzten Hefte dieser »Berichte« auf S. 872 mitgetheilten Darstellungsweise erhaltene Dibromid wurde folgendermaassen ausgeführt: Das Dibromid wurde mit wässriger Acetonlösung in einem verschlossenen Gefässe mittels eines Thermostaten auf ca. 40° gehalten. Es wurde nun nach 2 Stunden, dann nach 6 Stunden und nach 20 Stunden der gebildete Bromwasserstoff dadurch bestimmt, dass man in gewogenen Mengen einer Halbmondschaale mit etwas Ammoniak zur Trockne eindampfte, den Rückstand mit Wasser und verdünnter Salpetersäure aufnahm, das gebildete Bromion mit Silberion als Bromsilber fällte und die Menge des Letzteren gravimetrisch bestimmte.

1.1825 g nach 2 Stdn. 0.6101 g AgBr = 0.264 g HBr = 22.32 pCt. —
0.938 g nach 6 Stdn. 0.6807 g AgBr = 0.2948 g HBr = 31.42 pCt. — 0.8833 g
nach 20 Stdn. 0.8780 g AgBr = 0.3929 g HBr = 44.47 pCt.

Berechnet für Bildung von 2 Mol. HBr = 46.02 pCt.

Die Einwirkung von Methylalkohol erfolgte in der Weise, dass man das Bromid in der Kälte in Methylalkohol löste, und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten liess. Hierbei hinterblieb ein aus mikroskopisch kleinen Krystallen bestehendes Product, welches sich wegen seiner leichten Löslichkeit in dem gebräuchlichen Lösungsmittel schwer reinigen liess. Schmp. 69—70°.

0.1676 g Sbst.: 0.3186 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 0.0912 g AgBr.

$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OCH_3).CHBr.CH_3.$

Ber. C 51.86, H 6.17, Br 26.47.

Gef. » 51.86, » 6.32, » 26.88.

Monobrom-äthylisoeugenol-dibromid.

Die Darstellung dieses Tribromids¹⁾ geschah nach der von Portmann²⁾ angegebenen Weise aus dem Monobromäthyleugenoldibromid,

¹⁾ Der Kürze halber bezeichnen wir die Dibromide der Mono- und Dibrom-Isoeugenols als Tri- und Tetra-Bromide.

²⁾ Dissertation Rostock 1897.

welchem mit Zinkstaub die beiden Bromatome der Seitenkette entzogen wurden. Das dadurch entstandene Monobromäthyleugenol lagert sich mit alkoholischem Kali leicht in das Monobromäthylisoeugenol um, welches begierig ein Mol. Brom addirt und das Monobromäthylisoeugenoldibromid liefert. Leider war es nicht möglich, diese Verbindung in krystallinischem Zustand zu erhalten. Es wurde deshalb das im Vacuum getrocknete Oel mit wässriger Acetonlösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Acetons war das Wasser mit einer Schicht von Krystallen bedeckt, welche, nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, farblosen Blättchen erhalten wurden. Diese Verbindung erwies sich als ein 2-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1- α -oxy- β -brompropylbenzol, $C_6H_5(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OH).CHBr.CH_3$. Schmp. 106—107°.

0.2367 g Sbst.: 0.3400 g AgO_2 , 0.0825 g H_2O . — 0.1817 g Sbst.: 0.1859 g AgBr. — 0.1157 g Sbst.: 0.1196 g AgBr.

Ber. C 39.13, H 4.35, Br 43.48.

Gef. » 39.18, » 4.18, » 43.54, 43.98.

Der Methyläther dieses Alkohols lässt sich leicht erhalten, wenn man das Monobromäthylisoeugenoldibromid in der Kälte in Methylalkohol löst und den Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Hierbei hinterblieb eine Krystallmasse, welche aus Alkohol in schönen, farblosen Krystallen erhalten werden konnte. Schmp. 63—64°.

0.237 g Sbst.: 0.3515 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.2813 g Sbst.: 0.2788 g AgBr.

$C_6H_2Br(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OCH_3).CHBr.CH_3$.

Ber. C 40.84, H 4.71, Br 41.88.

Gef. » 40.44, » 4.37, » 42.17.

Dibrom-äthylisoeugenol-dibromid.

Zur Darstellung des bis jetzt noch unbekanntes Dibromids des Dibromäthylisoeugenols benutzten wir den oben beschriebenen Weg, welcher zu dem Tribromid geführt hatte. Das Dibromäthyleugenol, welches der Eine von uns schon früher¹⁾ durch Behandeln des Dibromäthyleugenoldibromids mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung erhalten hatte, lagert sich leicht durch ca. 2-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das Dibromäthylisoeugenol um. Dieses Letztere bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, lange Nadeln, welche eine stark anhaftende, schwach-rosa Farbe zeigen. Sie sind in Alkohol, Petroläther, Benzol löslich. Schmp. 79.5°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2086 [1895].

0.2611 g Sbst.: 0.3879 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.2053 g Sbst.: 0.2216 g AgBr.

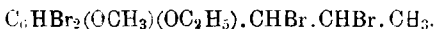


Ber. C 41.11, H 4.00, Br 45.71.

Gef. » 40.53, » 3.99, » 45.93.

Das so erhaltene Dibromäthylisoeugenol addirt leicht Brom; die Addition wurde in Chloroformlösung ausgeführt; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dickflüssiges Oel, welches beim Anreiben mit Petroläther erstarrte. Aus Petroläther umkrystallisirt, wurde das Tetrabromid in farblosen Krystallen vom Schmp. 70 — 71° erhalten.

0.2300 g Sbst.: 0.2415 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.3084 g Sbst.: 0.4571 g AgBr.

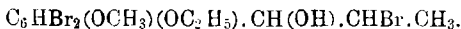


Ber. C 28.24, H 2.74, Br 62.74.

Gef. » 28.65, » 2.64, » 63.08.

Gegen Wasser zeigte sich das Tetrabromid in der Kälte beständig; erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade konnte eine Einwirkung erzielt werden. Das Reactionsproduct wurde aus Petroläther umkrystallisirt und in Form farbloser Krystalle erhalten. Schmp. 102 — 103°. Es ist ein 2,5-Dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-1- α -oxy- β -brompropyl-benzol.

0.3618 g Sbst.: 0.4197 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.3387 g Sbst.: 0.4279 g AgBr.

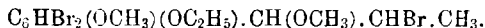


Ber. C 32.21, H 3.35, Br 53.69.

Gef. » 31.68, » 3.14, » 53.76.

Methylalkohol wirkt auf das Tetrabromid erst beim anhaltenden Kochen ein, dann bleibt aber beim Abdampfen desselben ein dickflüssiges Oel zurück, welches beim Anreiben mit Petroläther erstarrt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und bildet aus Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 63—64°.

0.2423 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.2930 g Sbst.: 0.3594 g AgBr.



Ber. C 33.84, H 3.69, Br 52.06.

Gef. » 33.42, » 3.83, » 52.20.

Stuttgart, März 1904. Laboratorium für allgemeine Chemie der königl. technischen Hochschule.