

Tabelle über Schmelzpunkt, Form und Farbe der Condensationsproducte der Benzaldehyd-phenyl-jodiniumjodide.

m-Verbindungen				p-Verbindungen		
Verbindung	Schmp.	Form	Farbe	Schmp.	Form	Farbe
Semicarbazone	204°	kleine Säulen	weiss	212°	Nadeln	weiss
Phenylhydrazone	156°	kleine Krystalle	gelb	144°	kleine Krystalle	gelb
Benzidine	228—229°	Blättchen	gelb	oberhalb 360°	Blättchen	gelb

Freiburg i. B., den 20. März 1905.

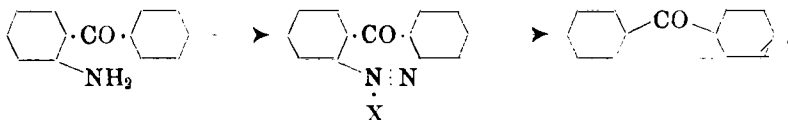
259. Otto Diels und Felix Bunzl: Ueber Versuche zur Synthese von Fluoren-Abkömmlingen.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem I. chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1905.)

Für die synthetische Gewinnung von Fluorenabkömmlingen kommen zwei Methoden in Betracht: Die eine beruht auf der Ueberführung geeigneter Diphensäurederivate in solche des Fluorenon durch Kohlensäureabspaltung¹⁾, die andere dagegen basirt auf dem Uebergang von *o*-Aminobenzophenon in Diphenylketon durch Diazotirung und geeignete Eliminirung der Diazogruppe²⁾:

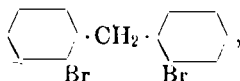


Beide Methoden haben unseres Wissens keine ausgedehntere Verwendung gefunden, was theils in der verhältnissmässig schwierigen Beschaffung der Ausgangsmaterialien, theils in dem mitunter wenig glatten Verlauf der Synthesen seine Erklärung findet.

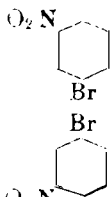
1) Vergl. z. B. diese Berichte 6, 187 [1873].

2) Vergl. diese Berichte 27, 2727, 3363, 3485 [1894].

Ein aussichtsreicherer Weg schien sich uns in der Darstellung solcher Diphenylmethanderivate zu bieten, welche zwei in *o*-Stellung zur Methylengruppe befindliche Bromatome enthalten:



denn in einer derartigen Verbindung mussten die Halogenatome voraussichtlich leicht eliminirbar sein und dadurch die Fluorensynthese sich verhältnissmässig einfach gestalten. — Zur Verwirklichung dieses Gedankens haben wir verschiedene Wege eingeschlagen: zunächst beabsichtigten wir, durch geeignete Condensation von 1.2-Dibrom-4-nitrobenzol mit Natriummalonester den Di-[2-brom-4-nitrophenyl]-malonester, darzustellen. Wir stützten uns hierbei auf Versuche von Heckmann¹⁾ und Richter²⁾, denen die Condensation von 2.4-Dinitrobenzol mit Malonester zum Di-[2.4-Dinitrophenyl]-essigester gelungen war.



Allein unsere Versuche ergaben ein anderes Resultat: Sowohl Natriummalonester, wie Natracetessigester kommen als solche nicht zur Wirkung, und das einzige fassbare Reactionsproduct ist aufzufassen als: 1-Aethoxy-2-brom-4-nitrobenzol. Dass bei dieser Reaction das zur Nitrogruppe in Stellung 4, und nicht das in Stellung 3 stehende Bromatom durch den Oxäthylrest ersetzt worden ist, war von vornherein wahrscheinlich und liess sich ohne Schwierigkeit beweisen. Denn bei der Verseifung des von uns dargestellten Phenoläthers entsteht ein Bromnitrophenol, welches mit einem von Brunk³⁾ bei der Bromirung von *p*-Nitrophenol gewonnenen Producte identisch ist. Das Letztere hatte Städel⁴⁾ in den entsprechenden Aethyläther verwandelt, der mit unserer Verbindung ebenfalls völlige Uebereinstimmung zeigt. Hierdurch ist gleichzeitig für die Constitution der von Brunk und Städel untersuchten Verbindungen der directe Beweis erbracht. —

Nachdem sich dieser Weg für unsere Zwecke als ungangbar erwiesen hatte, versuchten wir, mittels Formaldehydsynthese zu einem geeigneten Diphenylmethanderivate zu gelangen. Die Hauptschwierigkeit liegt hierbei in der Auswahl des Ausgangsmaterials. Da durch den Eintritt von Halogen in aromatische Verbindungen die Condensationsfähigkeit mit Formaldehyd sehr herabgemindert wird, häufig sogar ganz verschwindet, so musste eine Substanz gewählt werden,

¹⁾ Ann. d. Chem. **220**, 137 [1883].

²⁾ Diese Berichte **21**, 2471 [1888].

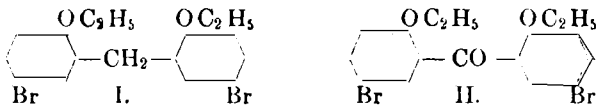
³⁾ Zeitschr. für Chemie 1867, 204.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **217**, 67 [1883].

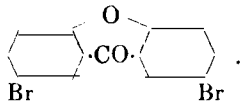
welche gleichzeitig eine die Reaction stark begünstigende Gruppe enthält. Von den in Betracht kommenden Verbindungen entschieden wir uns für das *p*-Bromphenetol, wegen seiner leichten Zugänglichkeit, und weil es — wie das Experiment lehrte — mit Formaldehyd völlig glatt und einheitlich reagirt.

Freilich liess sich a priori keine Entscheidung darüber treffen, in welchem Sinne die Condensation zwischen *p*-Bromphenetol und Formaldehyd verlaufen würde. Wir wissen zwar, dass die Hydroxylgruppe den Rest des Formaldehyds in die *p*-Stellung dirigirt, und dass bei Condensationen von Nitrokörpern mit Formaldehyd der Letztere in der *m*-Stelle eingreift. Wie aber der Reactionsverlauf bei einer Verbindung vom Typus des *p*-Bromphenetols sein würde, wo zwei in ihrer Wirkung gänzlich verschiedene Gruppen in *p*-Stellung zu einander stehen, darüber konnte nur der Versuch entscheiden.

Es hat sich herausgestellt, dass im vorliegenden Falle die Methylengruppe in die *o*-Stellung zur Aethoxygruppe tritt. Das Reactionsproduct ist demnach als 2.2'-Diäthoxy-5-5'-dibromdiphenylmethan (I)



aufzufassen. Der Beweis hierfür liess sich auf folgendem Wege erbringen: Bei der Oxydation des eben erwähnten Diphenylmethanderivates entsteht glatt das 2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrombenzophenon (II), welches bei der Verseifung in eine Verbindung übergeht, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach als saurer Aethyläther des 2.2'-Dioxy-5.5'-dibrombenzophenons erscheint. Sie verliert bei kurzem Erwärmen mit alkoholischem Alkali ein Molekül Alkohol und verwandelt sich dabei in das längst bekannte 2.7-Dibromxanthon¹⁾:



Hieraus folgt ohne weiteres die Nachbarstellung der Aethoxygruppen zum Carbonyl.

Bei der Verseifung des 2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrombenzophenons wurden Beobachtungen gemacht, deren völlige Aufklärung wir uns für eine spätere Publication vorbehalten, auf die wir aber gleichwohl bereits heute hinweisen wollen.

Die Verseifung haben wir sowohl mit Salzsäure im Rohr wie mit Aluminiumchlorid durchgeführt und erhielten in beiden Fällen

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 43, 193 [1883]; Ann. d. Chem. 254, 284 [1889].

dasselbe Reactionsproduct: der empirischen Zusammensetzung nach einen sauren Aethyläther des 2.2'-Dioxy-5.5'-dibrombenzophenons. Dieser Auffassung scheinen uns nun Darstellung und Eigenschaften der Verbindung zu widersprechen. Dass aus einem neutralen Aether eines zweiwerthigen Phenols bei der Verseifung mit Säuren nur die eine Aethergruppe verseift wird, lässt sich häufig beobachten, und ebenso kann durch geeignete Behandlung mit Aluminiumchlorid die Reaction bisweilen bei einem sauren Phenoläther festgehalten werden.

Dass aber — wie im vorliegenden Falle — auch bei energischer Behandlung mit Aluminiumchlorid in dem völlig symmetrischen 2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrombenzophenon stets nur eine Aethergruppe verseift werden und die andere völlig intact bleiben sollte, erscheint nicht sehr plausibel. Hierzu kommt, dass der vermeintliche, saure Aether ein Kaliumsalz bildet, welches nur bei Gegenwart überschüssigen Alkalis oder in indifferenten Lösungsmitteln beständig ist, durch Wasser aber sofort wieder hydrolytische Spaltung erleidet.

Berücksichtigt man ferner, dass die fragliche Verbindung sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali bereits in wenigen Minuten in 2.7-Dibromxanthon umwandeln lässt, so wird man zu der Vermuthung gedrängt, dass möglicherweise bereits das Verseifungsproduct den Xanthonring enthält.

Wir enthalten uns vorläufig der Erörterungen über diesen Punkt und werden die Frage auf experimenteller Basis zur Entscheidung bringen.

Schliesslich sei noch in aller Kürze über weitere Versuche zur Fluorensynthese berichtet: Wir haben *o*-Brombenzoylchlorid mit *m*-Bromanisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit einander zur Reaction gebracht und unter den Reactionsproducten eine Verbindung in sehr geringer Menge isoliren können, welche nach der Analyse als Aethoxydibrombenzophenon aufzufassen ist. Hierbei ist offenbar der Brombenzoylrest in die *p*-Stellung zur Aethoxygruppe getreten, denn bei der Behandlung des Productes mit Kupferpulver lässt sich das Brom sehr leicht herausnehmen. Ob unter diesen Bedingungen das entsprechende Derivat des Fluorenonen entsteht, konnten wir wegen Materialmangel vorläufig nicht feststellen.

Weitere Versuche, die hierüber entscheiden werden, sind im Gange.

4-Nitro-2-brom-phenetol, $C_6H_3Br(OC_2H_5).NO_2$.

1. Aus Natriummalonsäureester.

2.25 g Natrium (2 Mol.) werden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 7.5 g Malonsäureester (1 Mol.) versetzt und bis zur begin-

nenden Krystallisation abgekühlt. Sodann fügt man zu dem Gemisch eine Lösung von 25 g 4-Nitro-1,2-dibrombenzol (dargestellt nach der von Hosäus¹⁾ angegebenen Methode) in 25 ccm warmem, absolutem Alkohol hinzu und kocht 6 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten versetzt man mit Aether und filtrirt vom gebildeten Bromnatrium ab. Der Aether wird abdestillirt und hinterlässt einen Rückstand, der sich nach längerem Stehen in eine bräunliche Krystallmasse verwandelt. Diese wird aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, wobei man den Körper in feinen, fast weissen Nadeln erhält. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt 3 g. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.2049 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 760 mm). — 0.2026 g Sbst.: 0.1549 g AgBr.

C₈H₈O₃NBr. Ber. C 39.02, H 3.28, N 5.73, Br 32.52.
Gef. » 38.79, » 3.35, » 5.75, » 32.53.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 99°.

Der Schmelzpunkt sowie die Analyse ergeben die sichere Identität des Körpers mit dem von Städel²⁾ ganz kurz beschriebenen Monobrom-*p*-nitrophenetol, welches er aus Monobrom-*p*-nitrophenolkalium durch Erhitzen mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° darstellte; dasselbe ist daher als *o*-Brom-*p*-nitrophenetol anzusprechen.

2. Aus Natrium-acetessigsäureester.

In besserer Ausbeute erhält man obigen Körper, wenn man unter sonst genau gleichen Bedingungen Acetessigester an die Stelle des Malonsäureesters setzt (ein Mol. = 6.4 g). Die Ausbeute beträgt dann 5 g. Dieselbe lässt sich aber auf das dreifache steigern (d. i. 71 pCt. der Theorie) bei Anwendung von 3 At. Natrium in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. Acetessigester und 2 Mol. des ebenfalls in Alkohol gelösten 1,2-Dibrom-4-nitrobenzols. Ganz eigenthümlich ist die Rolle, welche der Malonsäure- bzw. Acetessig-Ester bei den vorstehenden Reactionen spielt, da bei Einwirkung von reinem Natriumäthylat ein Ersatz des Halogens durch die Aethoxygruppe nur unter ganz bestimmten Bedingungen zu bewerkstelligen ist. Beim directen Kochen der alkoholischen Lösung des 4-Nitro-1,2-dibrombenzols mit Natriumäthylat färbt sich die Lösung momentan ganz dunkelroth, unter vollständiger Verharzung der ganzen Reactionsmasse.

Der Austausch des Halogens gegen die Aethoxygruppe bei Abwesenheit des Acetessigesters gelingt nur, wenn man die absolut-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 14, 324 [1893].

²⁾ Ann. d. Chem. 217, 67 [1883].

alkoholische Lösung des Bromkörpers mit der berechneten Menge einer 5-proc. Natriumäthylatlösung zusammen ca. 6 Stunden auf 40° erwärmt, oder wenn man zu einer kochenden Lösung des Dibromkörpers 5-proc. Natriumäthylatlösung ganz langsam und allmählich zutropfen lässt, und nachdem alles eingetragen, das Kochen sofort unterbricht. Aber auch in diesem Falle ist der gebildete Phenoläther immer mit grösseren Mengen eines gefärbten Azokörpers verunreinigt, von dem er sich nur schwer trennen lässt, und die Ausbeuten stehen hinter den bei Anwesenheit von Acetessigester erreichten weit zurück.

4-Nitro-2-brom-phenol.

Um den Charakter der erhaltenen Verbindung als Phenoläther ganz sicher zu stellen, haben wir sie der Verseifung unterworfen.

4 g 4-Nitro-2-bromphenetol werden in 25 ccm Wasser suspendirt und 50 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fügt man nochmals dieselbe Menge Schwefelsäure hinzu und erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, welche Operation ungefähr 4 Stunden in Anspruch nimmt. Die Lösung wird auf Eisstückchen gegossen, wobei sich das Phenol als fester Körper ausscheidet. Der Letztere wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute an Rohproduct 3½ g. Zur Analyse wurde die Substanz aus Chloroform umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1885 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0316 g H₂O. — 0.2128 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 751 mm). — 0.1994 g Sbst.: 0.1713 g AgBr.

C₆H₄O₃NBr. Ber. C 33.02, H 1.88, N 6.42, Br 36.69.

Gef. • 33.31, » 1.92. » 6.53, » 36.55.

Die Substanz schmilzt bei 113 - 114°. Sie krystallisirt aus Chloroform in schönen Nadeln, riecht phenolartig und wirkt, in Wasser suspendirt, stark tingirend. Sie bildet ein gelbes Kalium- und Natrium-Salz, welche beide in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die Analyse, sowie die angegebenen Eigenschaften und seine Darstellung aus dem entsprechenden Phenetol erweisen den Körper als 4-Nitro-2-brom-phenol. Von Brunck¹⁾ wurde ein Monobrom-*p*-nitrophenol durch Bromiren vom *p*-Nitrophenol dargestellt und beschrieben; Stadel²⁾ hat dieses in das oben beschriebene Phenetol übergeführt, es ist daher ebenfalls als 2-Brom-4-nitrophenol anzusprechen.

Brunck giebt den Schmelzpunkt des Körpers zu 102° an, während wir ihn bei 114° gefunden haben, welche Divergenz wohl auf eine Unreinheit des Brunck'schen Präparates zurückzuführen sein wird.

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1867, 204.

²⁾ Ann. d. Chem. 217, 67 [1883].

2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrom-diphenylmethan,
 $C_2H_5O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br \cdot OC_2H_5$.

In 200 ccm mittels eines Kältegemisches auf -10° , abgekühlter concentrirter Schwefelsäure werden 50 g (2 Mol) reines *p*-Bromphenetol (nach der von Michaelis¹⁾ angegebenen Methode dargestellt) gelöst, und durch einen Tropftrichter unter gutem Umrühren ganz allmählich 9.7 g einer käuflichen 40-proc. Formaldehydlösung (1 Mol.), die zuvor mit der gleichen Menge Wasser versetzt ist, hinzugegeben. Jeder einfallende Tropfen bringt eine Trübung und Abscheidung des festen Reactionsproductes hervor, verbunden mit einem bedeutenden Steigen der Temperatur; dieselbe darf während der ganzen Operation 0° nicht übersteigen, da sonst hochmolekulare Producte entstehen, welche die Ausbeute auf ein Minimum herabdrücken können. Nachdem aller Formaldehyd eingetragen ist, erneuert man die Kältemischung und lässt über Nacht stehen. Am Morgen wird das Reactionsgemisch auf Eisstückchen gegossen, nach kurzer Zeit abgesaugt, hierauf mit Wasser gut ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu eine quantitative; aus 50 g *p*-Bromphenetol erhält man 55 g Rohproduct. Zur Reinigung wird es aus der 10-fachen Menge kochenden Eisessigs umkrystallisirt, aus dem es in harten, wohlausgebildeten, weissen Prismen herauskommt. Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals aus viel Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1721 g Sbst.: 0.3085 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 0.1594 g Ag Br.

$C_{17}H_{18}O_2Br_2$. Ber. C 49.25, H 4.34, Br 38.64.
 Gef. » 48.89, » 4.39, » 38.50.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Körper bei 143° .

Die Substanz ist in Wasser, sowie kaltem Eisessig und Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in Essigester und Aceton; dagegen wird sie von den letzteren beiden Lösungsmitteln in der Wärme leicht, etwas schwieriger von heissem Alkohol und Eisessig aufgenommen. Von Benzol und Schwefelkohlenstoff wird sie bereits in der Kälte leicht gelöst.

2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrom-benzophenon,
 $C_2H_5O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot OC_2H_5$.

25 g 2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibromdiphenylmethan werden in 200 ccm Eisessig suspendirt, und 25 g Chromsäureanhydrid, in wenig Wasser gelöst, hinzugefügt. Meistens erwärmt sich das Gemenge von selbst, sonst bedarf es nur ganz kurzen Erwärmens, um den Eintritt der Reaction herbeizuführen, welcher deutlich durch plötzliches Aufkochen und Umschlag der braunen Farbe der Lösung in grün gekennzeichnet ist. Zur Vollendung der Reaction wird 14 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt. Die klare Lösung wird hernach einfach abgegossen, wobei das gebildete Keton nach ca. einer

¹⁾ Diese Berichte 27, 258 [1894].

Stunde herauskrystallisirt Nachdem die Abscheidung beendet ist, saugt man ab, wäscht mit 50-proc. Essigsäure und Wasser nach und erhält so ein noch schwach gefärbtes, in dicken, glänzenden Blättchen krystallisirendes Rohproduct, das fast ganz rein ist. Die Ausbeute beträgt 62 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt, woraus er ebenfalls in breiten Schuppen herauskommt, und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.1565 g Sbst.: 0.2714 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.2071 g Sbst.: 0.1834 g AgBr.

C₁₇H₁₆O₃Br₂. Ber. C 47.66, H 3.73, Br 37.38.

Gef. » 47.30, » 3.83, » 37.68.

Die Verbindung schmilzt zwischen 99° und 100°. — In Wasser unlöslich, ist sie in der Kälte schwer löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, während sie in der Wärme von den genannten Solventien ziemlich leicht aufgenommen wird, ebenso von Benzol und Chloroform.

Phenylhydrazon des 2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrombenzophenons.

2 g Keton werden in möglichst wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, und 1 g Phenylhydrazin, in 2 ccm 50-proc. Essigsäure gelöst, hinzugefügt. Die Lösung wird 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydrazon in feinen Krystallen aus; zur Analyse wurde es aus Essigester umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1951 g Sbst.: 0.3792 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 765 mm). — 0.2001 g Sbst.: 0.1456 g AgBr.

C₂₃H₂₂O₃N₂Br₂. Ber. C 53.28, H 4.24, N 5.40, Br 30.88.

Gef. » 53.01, » 4.50, » 5.33, » 30.96.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert die Substanz bei 130° und schmilzt bei 133°.

Sie ist in der Kälte in Aether und Chloroform leicht, in Essigester schwer löslich, in der Wärme in Alkohol sehr schwer, in Essigester ziemlich leicht löslich.

Verbindung C₁₅H₁₂O₃Br₂, erhalten durch Verseifung des 2.2'-Diäthoxy-5.5'-dibrombenzophenons.

1. Verseifung mit Salzsäure.

2.5 g Keton werden mit 12¹/₂ ccm concentrirter Salzsäure im Einschlußrohr 5 Stunden auf 160—170° erhitzt.

Die zähe, braungefärbte Reactionsmasse wird mit verdünnter Sodälösung behandelt, bis sie fest geworden ist, dann mit Wasser herausgespült und auf Thon getrocknet. Zur Reinigung wird dieses Rohproduct in wenig Aether gelöst, mit Thierkohle geschüttelt, der Aether verdampft und der gelbgefärbte, krystallinische Rückstand zweimal

aus siedendem Methylalkohol umgelöst. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1808 g Sbst.: 0.2965 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1733 g Sbst.: 0.0502 g H₂O. — 0.2026 g Sbst.: 0.1903 g Ag Br.

C₁₅H₁₂O₃Br₂. Ber. C 45.00, H 3.00, Br 40.00.
Gef. » 41.72, » 2.72, 3.25, » 39.99.

Der Körper schmilzt bei 114°.

2. Verseifung mit Aluminiumchlorid.

10 g Keton werden pulverisirt und mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid im Porzellanmörser verrieben. Das Gemenge wird im Schwefelsäurebade so lange auf 130–140° erhitzt, bis kein entweichendes Chloräthyl mehr nachzuweisen ist. Die Reaction ist in ca. 1½ Stunden beendet. Die röthlich-gelb gefärbte Aluminium-Doppelverbindung wird mit Eis und wenig Salzsäure zersetzt, das feste Reactionsproduct abgesaugt und auf Thon gebracht. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig zeigt es sofort den Schmp. 114° und stimmt auch in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem bei der Verseifung mit Salzsäure erhaltenen Körper überein.

In Wasser unlöslich, ist die Substanz in der Kälte in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich, schwieriger in Holzgeist, Alkohol, Essigester und Eisessig, während sie in der Wärme von den genannten Solventien ziemlich leicht aufgenommen wird.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Verbindung gegen Alkalien. In wenig Wasser suspendirt und mit einigen Tropfen 30-procentiger Kalilauge versetzt, bildet sich ein gelbes Kaliumsalz, das auf weiteren Zusatz von Wasser wieder zerfällt. Am besten gelingt die Darstellung dieses unbeständigen Salzes in alkoholisch-wässrigem Alkali in folgender Weise:

1 g des Körpers vom Schmp. 114° wird in 5 ccm Wasser suspendirt, dazu 5 ccm absoluter Alkohol und 1½ ccm einer 33-procentigen Kalilauge hinzugefügt und schliesslich das Ganze schwach erwärmt, bis eben klare Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das schön gefärbte Salz in schuppenförmigen Blättchen aus. Es wurde zur Analyse aus trockenem Benzol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1620 g Sbst.: 0.1309 g AgBr. — 0.2666 g Sbst.: 0.0515 g K₂SO₄.

C₁₅H₁₁O₃Br₂K + H₂O. Ber. Br 35.07, K 8.55.
Gef. » 34.36, » 8.67.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz gegen 100°.

Ueberführung der Verbindung C₁₅H₁₂O₃Br₂ in 2,7-Dibrom-xanthon.

Man suspendirt 2 g des Körpers vom Schmp. 114° in 10 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 3 ccm 33-procentiger Kalilauge. Wird

dieses Gemisch zum Sieden erhitzt, so beginnt alsbald die Abscheidung eines krystallinischen Körpers, welche nach etwa einer Stunde beendigt ist. Das Reactionsproduct wurde abgesaugt, aus sehr siedendem Alkohol umgelöst und zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.1782 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0271 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 0.2163 g AgBr.

C₁₃H₆O₂Br₂. Ber. C 44.06, H 1.41, Br 45.19.
Gef. » 44.11, » 1.70, » 45.63.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung scharf bei 213°. Sie ist in der Kälte bereits leicht löslich in Benzol, in der Wärme in Eisessig, während sie von Alkohol auch in der Wärme nur sehr schwer aufgenommen wird. Die Analyse, der Schmelzpunkt, sowie die beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse ergeben die sichere Identität des Körpers mit dem in der Literatur zuerst von Perkin jun.¹⁾ und später von Graebe²⁾ genau beschriebenen 2.7-Dibromxanthon.

m-Brom-phenol.

Wurster und Noelting³⁾, sowie Fittig und Mager⁴⁾ beschreiben diese Verbindung und ihre Darstellung aus *m*-Bromanilin. Doch sind ihre Angaben sehr lückenhaft und zur Darstellung von etwas erheblicheren Mengen gänzlich ungeeignet.

Dagegen hat sich folgendes Verfahren als brauchbar erwiesen, das zwar hinsichtlich der Ausbeute ebenfalls nicht sehr befriedigende Resultate giebt, aber dafür die Arbeit mit grösseren Mengen auf einmal mühelos gestattet.

200 g *m*-Bromanilin werden in 2 L Holzgeist gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt. Hierauf fügt man zuerst ganz allmählich und tropfenweise, nachdem die erste Hälfte eingetragen rascher, 130 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu. Das sich zuerst ausscheidende Sulfat geht auf Zusatz der zweiten Hälfte der Säure in Lösung. Zu dieser klaren Lösung werden 152 g Amylnitrit auf einmal hinzugegeben. Bereits nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung des Diazosulfates in glänzenden Blättchen, welche nach etwa einer Stunde beendet ist. Die Temperatur soll hierbei 25° nicht übersteigen, und man muss nöthigenfalls etwas mit Eiswasser kühlen. Das Diazosalz wird abgesaugt, mit etwas Alkohol und Aether gewaschen und dann sofort in 3 L Wasser gelöst.

Die wässrige Lösung wird filtrirt und dann 5 Stunden auf einer Temperatur von 40—45° gehalten. Nach dieser Zeit ist die Stickstoffentwicklung fast vollkommen beendet, und das gebildete Phenol befindet sich als Oel am Boden des Gefässes, freilich immer mit bedeutenden Mengen Harz vermenget.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 43, 193 [1883]. ²⁾ Ann. d. Chem. 254, 284 [1889].

³⁾ Diese Berichte 7, 905 [1874].

⁴⁾ Diese Berichte 7, 1777 [1874]; 8, 364 [1875].

Eine glatte Reinigung gelingt nur, wenn man die wässrige Lösung vom Oel trennt und beide für sich verarbeitet. Erstere wird mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert: das Oel dagegen wird mit auf 160° überhitztem Wasserdampf destillirt.

Das Phenol geht innerhalb ganz kurzer Zeit mit den Dämpfen über, und es genügt, auf 200 g angewandten *m*-Bromanilins etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ L des Destillates aufzufangen. Das Destillat wird ebenfalls ausgeäthert, die ätherischen Lösungen vereinigt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Phenol nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Es geht bei 12 mm Druck constant zwischen 135° und 140° als farbloses Oel über. Die Ausbeute beträgt 44 g, d. i. 22 pCt. der Theorie.

m-Brom-anisol.

44 g *m*-Bromphenol werden in 35.6 ccm 30-procentiger Natronlauge und 65 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man allmählich unter gutem Umschütteln 38.4 g Dimethylsulfat hinzu. Nachdem alles eingetragen ist, schüttelt man bis zur neutralen Reaction der Lösung auf der Schüttelmaschine. Der gebildete Methyläther scheidet sich als braungefärbtes Oel am Boden des Kolbens aus.

Er wird nach dem Erkalten ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Aether abdestillirt und der Methyläther bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Derselbe ging bei 752 mm zwischen 209° und 212° als farbloses Oel über und wurde zur Analyse nochmals fractionirt, wobei er constant zwischen 210° und 211° überdestillirte. Die Reinausbeute beträgt 35 g, d. i. 73 pCt. der Theorie.

0.2013 g Sbst.: 0.3313 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.2040 g Sbst.: 0.2039 g Ag Br.

C₇H₇O Br. Ber. C 44.94, H 3.74, Br 42.72.

Gef. » 44.89, » 3.77, » 42.55.

Einwirkung von *o*-Brom-benzoylchlorid auf *m*-Brom-anisol.

17 g *m*-Bromanisol (1 Mol.) und 20 g *o*-Brombenzoylchlorid (1 Mol.) werden in 60 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung allmählich unter Umschütteln 25 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaction tritt unter Erwärmung des Gemenges ein, und es scheidet sich eine Doppelverbindung der entstehenden Körper mit Aluminiumchlorid am Boden des Gefäßes aus. Nachdem alles hinzugefügt ist, lässt man das Reactionsgemenge eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt dann kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten giesst man die obere rotgefärbte Schwefelkohlenstoffschicht ab, wäscht mit wenig Schwefelkohlenstoff nach und zersetzt die Doppelverbindung unter guter Kühlung mit Eis und wenig verdünnter Salzsäure. Hierauf wird ausge-

äthert und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, das sich nach und nach zu einem dicken Syrup verdickt, aber nicht zum Erstarren zu bringen ist. Es wird daher mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei sich nach längerem Stehen eine ganz geringe Menge von Krystallen (A) ausscheidet, die abgesaugt werden. Zur Analyse wurde der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1640 g Sbst.: 0.2725 g CO₂, 0.0349 g H₂O. — 0.2168 g Sbst.: 0.2214 g AgBr.

C₁₄H₁₀O₂Br₂. Ber. C 45.43, H 2.70, Br 43.24.
Gef. » 45.32, » 2.39, » 43.46.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 121°. In Wasser unlöslich, ist sie in der Kälte in Aether, Essigester, Holzgeist, Alkohol und Eisessig schwer löslich, während sie von den genannten Solventien in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen wird.

Nach dem Absaugen der Krystalle (A) hat man eine alkoholische Lösung des zweiten Reactionsproductes, verunreinigt mit geringen Mengen des eben beschriebenen Ketons, von dem es nur sehr schwer zu trennen ist. Der Alkohol wird abgedunstet, das hinterbleibende, dickflüssige Oel wiederum in Aether gelöst und mit einer 40-procentigen Natriumbisulfidlösung 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Man hebt die ätherische Schicht ab und fractionirt nach dem Abdestilliren des Aethers das Oel im Vacuum aus einem Metallbade.

Es geht bei 11 mm Druck constant zwischen 305° und 310° über. Zur Analyse wurde es noch zweimal fractionirt, ohne dass sich der Siedepunkt geändert hätte.

0.1707 g Sbst.: 0.2985 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.3017 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.2094 g Sbst.: 0.2045 g AgBr.

C₁₅H₁₂O₂Br₂. Ber. C 46.87, H 3.38, Br 41.66.
Gef. » 47.69, 48.09, » 2.69, 2.97, » 41.56.

Der Körper erstarrt bei längerem Stehen im Vacuum zu kleinen, warzenförmigen Krystallen. Er riecht deutlich phenolartig und ist auch in verdünntem Alkali löslich. Aus der alkalischen Lösung wird er beim Ansäuern wieder gefällt. Das Product ist seiner Zusammensetzung nach vielleicht als Dimethyl-dibrom-oxy-benzophenon anzusprechen. Beide Verbindungen reagiren mit Kupferpulver beim Erhitzen auf ca. 280—320° unter Abspaltung von Kupferbromür, welches nachgewiesen wurde. Doch konnten die Versuche aus Mangel an Material nur mit ganz geringen Mengen angestellt werden, und es ist nicht gelungen,

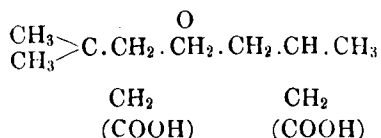
die entstandenen Producte zu reinigen und zur Analyse zu bringen. Eine qualitative Probe auf Halogen ergab ein negatives Resultat. Es scheint also in der That Verknüpfung der beiden Benzolreste unter Abspaltung des Halogens und Bildung von Floorenabkömmlingen eingetreten zu sein.

260. Hans Rupe und Paul Schlochoff:

Ueber Oxyde aus Methyl-heptenon.

(Eingegangen am 29. März 1905.)

Die Versuche, das erste Abbau-Product der Cineolsäure, die Cinensäure, synthetisch darzustellen, (siehe die folgende Abhandlung). liessen es wünschenswerth erscheinen, auch die einfachste, aliphatische Stammsubstanz des Cineols und der Cineolsäure kennen zu lernen. Als diese kann man die Verbindung:



auffassen (durch die punktirten Linien sind die beiden CH_2 - und die beiden Carboxyl-Gruppen wiedergegeben, durch welche daraus Cineol bzw. Cineolsäure wird). Dieses Oxyd ist bereits von Wallach¹⁾ dargestellt worden, er erhielt es durch mehrstündiges Kochen von Methyl-heptenol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$, mit verdünnter Schwefelsäure. Wir bereiteten es aus dem noch unbekanntem Glykol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure im Dampfstrom. Das Oxyd giebt, mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, ein Additionsproduct (Oxoniumverbindung), das jedoch nur bei Gegenwart von überschüssigem Bromwasserstoff beständig ist, an der Luft sofort sich zersetzt und deswegen leider nicht analysirt werden konnte. Wir stellten deshalb ein höheres Homologes dieses Oxydes dar, ausgehend von dem schon von Barbier²⁾ beschriebenen Dimethyl-heptenol: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, das wir in das entsprechende Glykol verwandelten: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Das daraus mit Schwefelsäure erhaltene Oxyd liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff ein weit beständigeres Additionsproduct, das

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 275, 171.

²⁾ Barbier, Bull. soc. chim. [3] 21, 348 [1899].