

Über das 5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron

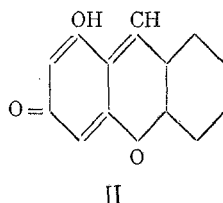
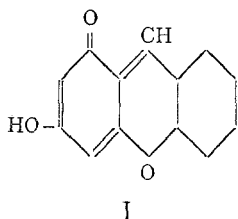
von

J. Liebschütz und F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Durch Kondensation von Phloroglucin und seinen beiden nächsten Homologen mit Salicylaldehyd erhielten H. Weidel und F. Wenzel¹ rot gefärbte Körper, die aus je einem Moleküle eines Phloroglucins und einem Moleküle Salicylaldehyd unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden waren und die mit Rücksicht auf ihre Zusammensetzung und intensive Färbung als Fluorone aufgefaßt wurden. Ein sicherer Beweis für diese Annahme ist in der vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeit nicht erbracht worden, indem die damals dargestellten Derivate es unentschieden lassen, ob die den Farbstoffcharakter der Produkte bedingende chinoide Bindung eine ortho- oder eine parachinoide ist, ob also dem roten Körper die Formel I oder II



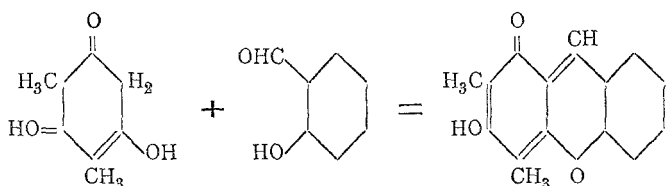
zugrunde liegt.

Um nun einerseits festzustellen, welcher der beiden Formeln die genannten Farbstoffe entsprechen und um andererseits die Reaktionsverhältnisse derartiger Atomkomplexe kennen zu

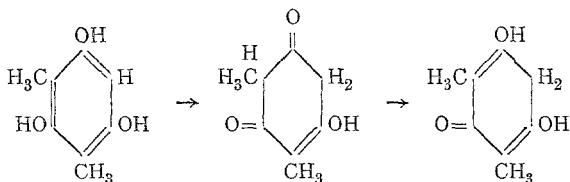
¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 62.

lernen, haben wir das Kondensationsprodukt aus Dimethylphloroglucin und Salicylaldehyd, welches in der oben zitierten Abhandlung — und zwar, wie bald gezeigt werden wird, mit Recht — als 5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron angesprochen wurde, einem genaueren Studium unterzogen, zumal die Krystallisationsfähigkeit der Derivate dieses Körpers immerhin einige Aussicht auf Erfolg gewährte.

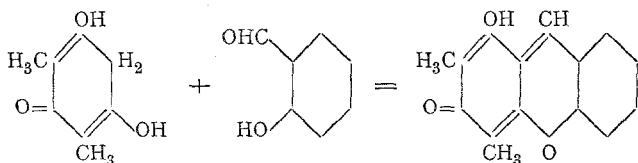
Mit Rücksicht auf die gebräuchlichen Vorstellungen von den Bindungsverhältnissen und Atomverschiebungen in einem Phloroglucinmoleküle war bei der Kondensation von Dimethylphloroglucin mit Salicylaldehyd die Bildung eines orthochinoiden Produktes viel wahrscheinlicher, da unter Lösung einer Doppelbindung und Verschiebung eines Wasserstoffatoms im Sinne der Gleichung



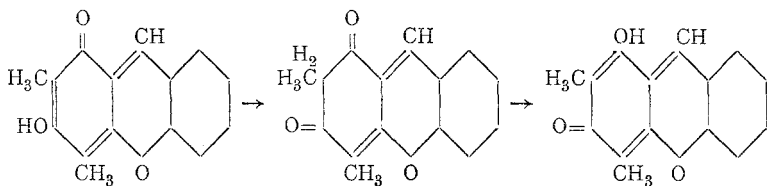
eine leichte Vereinigung der beiden Moleküle erfolgen kann, während für die Bildung eines Fluorons mit parachinoider Bindung notwendigerweise im Dimethylphloroglucin eine scheinbare Wanderung des Hydroxylwasserstoffes an das paraständige Kohlenstoffatom etwa in folgenden Phasen:



vor sich gehen muß, indem zunächst zwei Doppelbindungen aufgehen und eine neue sich bildet, ehe die Wasserabspaltung



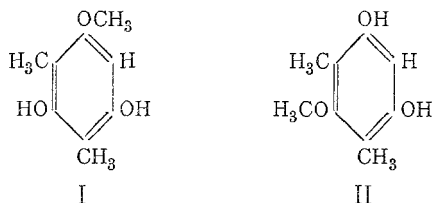
erfolgt, wenn nicht etwa das primär gebildete orthochoinoide Kondensationsprodukt unter Verschiebung einer Doppelbindung



in das para-choinoide Produkt übergeht.

Diese Verschiebung der Doppelbindung im Phloroglucinmoleküle kann übrigens nicht sonderlich auffallend erscheinen, zumal wir gleiches bei der Bildung der Chinone, Diphenochinone etc. anzunehmen gewöhnt sind und außerdem bei der Entstehung der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, wie Pylonin, Pararosanilin, Aurin usw. eine analoge Wanderung eines Hydroxylwasserstoffes in die *p*-Stellung eintritt.

Während also für die orthochoinoide Form des Dimethyl-oxyfluorons die leichte formelmäßige Bildung spricht, erscheint die para-choinoide Form durch zahlreiche Analogiefälle gestützt. Um eine sichere Entscheidung treffen zu können, haben wir versucht, statt des Dimethylphloroglucins dessen beide isomere Monomethyläther



in die Kondensation einzuführen, von denen nur der erste ein Fluoronderivat zu liefern vermag.

Von diesen beiden Äthern ist der erste (I) von Weidel und Wenzel¹ erhalten und in seiner Stellung von C. Bosse² bestimmt worden, während den zweiten (II) B. Graetz³ durch

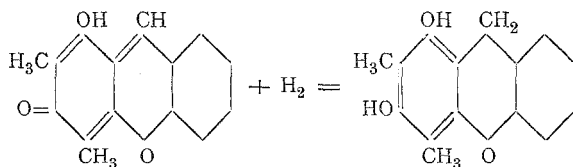
¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 244.

² Ebenda, XXI, 1021.

³ Ebenda, XXIII, 103.

Methylierung der Dimethylphloroglucincarbonsäure darstellte, woraus folgt, daß in diesem die Methoxylgruppe zwischen den beiden Methylen sich befindet. In der Tat trat beim Versetzen einer Lösung der äquivalenten Mengen von Äther I und Salicylaldehyd in Eisessig mit konzentrierter Salzsäure sofort eine intensive hellrote Färbung auf, während bei Verwendung des Äthers II die Lösung zunächst farblos bleibt und erst nach längerer Zeit karminrot wird, um schließlich einen tiefroten pulverigen Körper abzuscheiden. Ein krystallisiertes analysenreines Produkt konnte trotz vieler Bemühungen in keinem Falle erhalten werden; doch erscheint die Beweisführung dadurch keineswegs beeinträchtigt, da einerseits durch Behandlung des Dimethoxyfluorons mit Diazomethan ein methoxylhaltiger Sirup erhalten wurde, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem Kondensationsprodukte aus Äther I übereinstimmte und da andererseits nur dieses Kondensationsprodukt beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das Dimethoxyfluoron lieferte. Es erscheint demnach auf Grund dieser Beobachtungen die Annahme berechtigt, daß die Fluoronkondensation in der Parastellung zu der an der Kondensation beteiligten Methin-Gruppe ein freies Hydroxyl zur Voraussetzung hat, welches durch intramolekulare Umlagerung in den für die Fluorone charakteristischen paraständigen Carboxylsauerstoff übergeht.

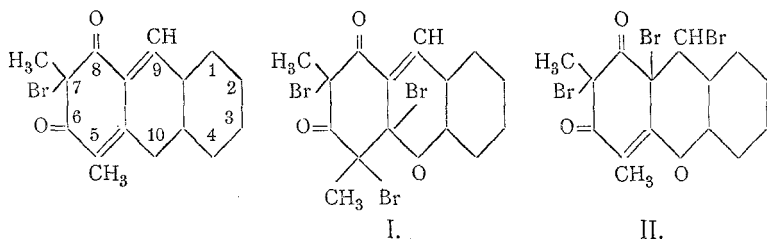
Bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln nimmt das Dimethoxyfluoron im Sinne der Gleichung



zwei Atome Wasserstoff auf und liefert die Leukoverbindung des Farbstoffes, welche nun zwei Hydroxyle enthält, wie durch die Existenz eines Diacetylderivates bewiesen wird.

Schließlich haben wir die Einwirkung von Brom auf das Kondensationsprodukt studiert, wobei wir interessante Reaktionsverhältnisse auffanden. Bei der Einwirkung von zwei Atomen Brom wird unter Bildung von Bromwasserstoff zunächst

ein Atom Wasserstoff durch Brom substituiert, indem ein Monobromderivat gebildet wird. Mit Rücksicht auf die leichte Bromierbarkeit des Phloroglucins war es von vornherein wahrscheinlich, daß der Eintritt des Broms im Phloroglucinreste erfolgt ist. Da ferner das Monobromprodukt in Alkalien unlöslich ist, muß das einzige vorhandene Hydroxyl bei der Bromierung mitgespielt haben, indem durch Substitution des Wasserstoffes im Hydroxyl entweder nach der Annahme von Benedict¹ ein Bromoxyl entstanden oder aber nach der Auffassung von Zincke² ein Ketobromid gebildet worden ist. Dieses Monobromderivat ist imstande, weitere 2 Atome Brom zu addieren und geht so in ein allerdings unbeständiges Tribromderivat über, welches ein sehr reaktionsfähiges Bromatom enthält, indem dieses bei der Einwirkung von Alkohol schon in der Kälte quantitativ gegen die Alkoxygruppe ausgetauscht wird. Auch für diese auffallende Erscheinung finden wir Analogiefälle in den Arbeiten von Auwers und seinen Schülern,³ welche gezeigt haben, daß in bromierten *p*- und *o*-Kresolen und namentlich in den Homologen derselben ein in der Methylgruppe befindliches Bromatom äußerst reaktionsfähig ist. Nun sind in unserem Monobromdimethoxyfluoron noch zwei Doppelbindungen vorhanden, von denen wir eine größere Fähigkeit zur Addition von Brom voraussetzen müssen, nämlich die Doppelbindung am Kohlenstoff 5 im Phloroglucinringe und die Doppelbindung am Kohlenstoff 9 des Mittelringes.



Unter der Annahme, daß die Addition an der Doppelbindung bei Kohlenstoff 5 erfolgt, würden wir ein Produkt (I)

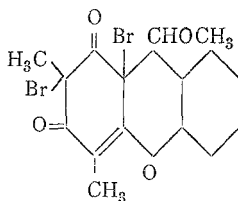
¹ Monatshefte für Chemie, I, 349.

² Annalen, 257, 133.

³ Annalen, 302, 76.

erhalten, welches an einem Kohlenstoffatom neben dem Sauerstoff ein Brom gebunden hat, für welche Kombination kein Analogiefall bekannt ist, wogegen die Addition an die Doppelbindung bei Kohlenstoff 9 einen Körper (II) entstehen läßt, in welchem das eine Bromatom in einer Weise an den Phloroglucinkern angelagert ist, wie man es für die Ketobromide bereits angenommen hat, während das zweite Bromatom die von Auwers geforderte Stellung in der Seitenkette einnimmt.

Unter der Voraussetzung von Formel II für das Tribromprodukt müßte dem durch Einwirkung von Methylalkohol aus demselben entstehenden Dibromäther die folgende Formel zukommen:



Experimenteller Teil.

Kondensation von 1,4,5-Trimethylphlorotriol mit Salicylaldehyd.

Beim Versetzen einer Lösung von 2 g 1,4,5-Trimethylphlorotriol (Äther I) und 1·6 g Salicylaldehyd in 10 cm^3 Eisessig mit 4 cm^3 konzentrierter Salzsäure trat sofort intensive Rotfärbung ein, ohne daß jedoch eine Ausscheidung von Kristallen erfolgt wäre. Um aus der Lösung einen festen Körper abzuscheiden, mußten wir selbe mit Wasser stark verdünnen. Nach dem Abfiltrieren hinterblieb eine hellrot gefärbte, harzige Masse, die sich aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkrystallisieren ließ, da sie sich immer wieder in Form eines glänzenden roten Lackes abschied. Derselbe war wohl in Methylalkohol, Alkohol, Äther und Benzol löslich, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Auffallenderweise löst sich das Produkt in Soda und ist dieser Lösung durch Schütteln mit Äther nicht völlig zu entziehen. Durch Neutralisation der Soda-lösung mit verdünnter H_2SO_4 fällt das Kondensationsprodukt

in Form eines amorphen, roten Pulvers aus. Analysenrein konnte die Substanz nicht erhalten werden, so daß bei den Methoxylbestimmungen stets ein beträchtliches Manko vorhanden war. Durch Erwärmen des Sirups mit konzentriertem HCl in Eisessiglösung schieden sich allmählich Krystallnadeln aus, welche methoxylfrei waren und nach Aussehen und Schmelzpunkt mit dem Dimethoxyfluoron identisch waren.

Kondensation des 1,5,6-Trimethylphlorotriols mit Salicylaldehyd.

Unter den gleichen Bedingungen, welche in vorbeschriebenem Falle eingehalten wurden, versuchten wir, 2 g des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers von Graetz mit 1·6 g Salicylaldehyd bei Gegenwart von Eisessig durch konzentrierte HCl zu kondensieren. Beim Versetzen mit konzentrierter HCl blieb die Mischung zunächst farblos und trat erst nach etwa einstündigem Stehen eine schwache Färbung auf, welche ein viel tieferes, blauerer Rot darstellte als in dem vorangeführten Falle. Nach mehreren Tagen hatte sich ein dunkelrotbraunes Pulver abgeschieden, welches beim Versetzen mit H₂O eine blaugraue Farbe annahm. Diese Substanz war leicht löslich in Methylalkohol, Essigäther, Chloroform, schied sich aus diesen Lösungsmitteln teils sirupös, teils amorph ab und konnte nur durch Fällen ihrer Lösung in Eisessig durch Wasser in Form eines amorphen Pulvers erhalten werden. Bei dem Versuche, die Substanz zu entmethylieren, erhielten wir einen braunen harzigen Körper, keineswegs aber Dimethoxyfluoron.

Methylierung des Dimethoxyfluorons mittels Diazomethan.

Das Dimethoxyfluoron gibt nach den Untersuchungen von Weidel und Wenzel beim Behandeln mit Jodmethyl und Kalü entsprechend seinem Phloroglucincharakter nicht einen echten, sondern einen Pseudoäther. Auch der Versuch der Ätherifizierung mittels Alkohols und Salzsäure blieb nach den Angaben derselben Autoren resultatlos. Wir versuchten nun, die Methylierung durch Diazomethan zu bewerkstelligen. Trägt man in die ätherische Lösung von Diazomethan den Farbstoff in kleinen Partien ein, so tritt unter Stickstoffentwicklung

Lösung ein. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Verdunsten seiner letzten Spuren im Vakuum hinterbleibt ein Öl, welches seinem Habitus nach wohl als identisch zu betrachten ist mit dem durch Kondensation des 1,4,5-Trimethylphlorotriols mit Salicylaldehyd entstehenden Produkt. Löslichkeitsverhältnisse und die Schwierigkeit, ein analysenreines Produkt zu erhalten, waren dieselben wie früher. Beim Kochen mit konzentrierter HCl erhielten wir aber wiederum rote Krystalle, die nach Aussehen und Schmelzpunkt als Dimethyloxyfluoron erkannt wurden.

Leukoverbindung des Dimethyloxyfluorons.

Die Reduktion des Farbstoffes zu seiner Leukoverbindung wurde mit Hilfe von Natriumamalgam in folgender Weise bewerkstelligt. In einer starkwandigen Stöpselflasche werden 3 g Dimethyloxyfluoron in zirka 150 cm^3 Wasser verteilt und unter Zusatz kleiner Partien zerstoßenen Natriumamalgams geschüttelt, bis Lösung und Entfärbung, beziehungsweise Verfärbung eintritt. Nach etwa halbstündigem Schütteln ist dies erreicht und wird dann die alkalische Lösung in einer Kohlen-säureatmosphäre in verdünnte Schwefelsäure, die mit einigen Tropfen schwefeliger Säure versetzt ist, hineinfltriert, wobei das Reduktionsprodukt sofort in weiß bis licht rosarot gefärbten Flocken ausfällt. Nach raschem Absaugen wird der Niederschlag, der sich an der Luft baldigst dunkel färbt, sofort aus Äther umkrystallisiert. Er löst sich darin leicht mit gelber Farbe auf und fällt aus dem Lösungsmittel beim Verdunsten in Form von hellrosaroten Krusten krystallisiert heraus. Aus Aceton konnte er in nahezu farblosen Krystallnadeln erhalten werden, die einen Schmelzpunkt von 185 bis 186° zeigen und ungemein hygroskopisch sind. Die Reinheit des Körpers erweist die Elementaranalyse.

0.2108 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0.5738 g Kohlensäure und 0.1124 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{15}H_{14}O_3$	$C_{15}H_{16}O_3$
C	74.24	74.38	73.77
H	5.93	5.78	6.55

Aus derselben geht ferner hervor, daß bei der Reduktion nur zwei Wasserstoffatome eingetreten sind, obwohl die Möglichkeit des Eintrittes von vier Wasserstoffatomen nicht von vornherein von der Hand zu weisen war.

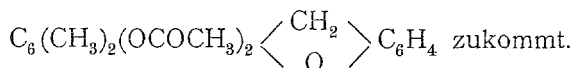
Auch die trockene Leukoverbindung ist sehr leicht oxydabel. Schon beim Stehen an der Luft verändert sie ihre Farbe und wird schließlich braunrot.

Um die Zahl der im Reduktionsprodukte enthaltenen Hydroxyle zu bestimmen, stellten wir ein

Acetylderivat

desselben dar.

50 g Essigsäureanhydrid wurden unter Zugabe von etwa 1 g geschmolzenem Natriumacetat zum Kochen erhitzt und nun 3 g der fein zerriebenen Leukoverbindung zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser. Das entstandene Acetylprodukt scheidet sich krystallinisch ab. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, wird es in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadelchen erhalten, die zwischen 117 und 118° schmelzen. Die nach der Methode des einen von uns ausgeführte Acetylbestimmung zeigt, daß durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zwei Hydroxylgruppen acetyliert werden, dem entstandenen Produkte also die Formel



0·2546 g Substanz (vakuumtrocken) verbrauchten nach dem Verseifen 15·5 cm³ $\frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend 0·08665 g Acetyl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	26·17	26·38

Auch die vorgenommene Elementaranalyse lieferte mit obiger Formel übereinstimmende Werte.

0·2041 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 0·5251 g Kohlensäure und 0·0942 g Wasser.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5$
C	70·16	69·94
H	5·13	5·52

Monobromprodukt.

Läßt man auf das Dimethoxyfluoron 2 Atome Brom einwirken, so entsteht neben HBr ein Monobromderivat. Die Bromierung wird am zweckmäßigsten bewirkt, indem das Kondensationsprodukt (2·25 g) fein zerrieben in H_2O suspendiert und mit einer Lösung von 2 Atomen Brom (1·5 g), welche durch Zugabe von KBr in wenig Wasser gelöst wurden, versetzt. Beim Zusammengeben der Lösungen tritt Verfärben und Zusammenballen des Niederschlages ein. Derselbe wird abfiltriert und getrocknet. Das Filtrat reagiert stark sauer und es konnte durch Titration der Gehalt an Bromwasserstoff bestimmt werden. Es ergab sich, daß genau die Hälfte des angewendeten Broms in Form von HBr in der Lösung vorhanden war, denn das Filtrat verbrauchte zu seiner Neutralisation $88·0 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend 0·704 g Br. Da 1·5 g angewendet wurden, war die im Filtrat zu erwartende Menge Brom = 0·750 g. Das ausgeschiedene Bromprodukt ist in Eisessig, Xylol, Essigäther sehr leicht, in Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich. Es wurde durch Auflösen in Xylol von geringen Mengen des unveränderten Kondensationsproduktes befreit, welches in Xylol nahezu unlöslich ist. Aus der heißen Xyllösung kristallisiert die Substanz in kleinen, hellroten, derben Kryställchen und kann aus Eisessig in prächtigen, durchsichtigen, granat-roten Prismen erhalten werden. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht konstatieren. Zwischen 170 bis 180° tritt Zersetzung ein, es steigen braunrote Dämpfe auf und die Substanz verkohlt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0·2225 g Substanz ergaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1335 g Bromsilber.
- II. 0·2268 g Substanz ergaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1302 g Bromsilber.
- III. 0·3067 g Substanz ergaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1799 g Bromsilber.

IV. 0·1990 g Substanz lieferten 0·4113 g Kohlensäure und 0·0529 g Wasser.

V. 0·1977 g Substanz lieferten 0·4107 g Kohlensäure und 0·0552 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3Br$
	I	II	III	IV	V	
C	—	—	—	56·41	56·65	56·42
H	—	—	—	2·95	3·10	3·45
Br	25·55	24·43	24·98	—	—	25·08

Aus den Analysenresultaten ist ersichtlich, daß ein Monobromprodukt vorliegt. Dasselbe ist in kalten Alkalien unlöslich, woraus wir schließen müssen, daß in demselben das einzige Hydroxyl des Kondensationsproduktes nicht mehr vorhanden ist, daß also wahrscheinlich das Wasserstoffatom dieses Hydroxyls direkt unter Bildung eines Bromoxylderivates oder nach Wanderung an den benachbarten Kohlenstoff unter Entstehung eines Ketobromides substituiert ist.

Bromierung des Monobromderivates des Dimethoxyfluorons.

Mit Rücksicht darauf, daß in dem Monobromderivat noch eine Doppelbindung von aliphatischem Charakter vorhanden ist, haben wir versucht, weitere 2 Bromatome zu addieren. Das Monobromprodukt nimmt Br auf, ohne daß Entwicklung von HBr eintritt. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte jedoch stets nur eine amorphe Masse erhalten werden, deren Bromgehalt annähernd dem für ein Tribromderivat geforderten entsprach, doch war es nicht möglich, ein analysenreines Produkt herzustellen, da der Körper Br langsam abgibt.

Dibrommethoxyderivat.

Bringt man das eben beschriebene Produkt mit absolutem Methylalkohol zusammen, so tritt plötzlich Farbenänderung ein, indem der dunkelrotbraune Körper hellgelb wird und unter Bildung von HBr ein methoxylhaltiger Körper entsteht. Zu seiner Darstellung suspendiert man 3 g Kondensationsprodukt

in absolutem Methylalkohol und fügt in einer Reibschale unter stetem Umrühren 5 bis 6 g Brom zu. Anfänglich entsteht ein dunkelrot gefärbter Körper, der bei weiterem Zusatz von Brom eine gelbe Farbe annimmt, dabei größtenteils in Lösung geht, um bald krystallisiert sich auszuscheiden, so daß die ganze Masse erstarrt, wenn nicht zu viel Methylalkohol angewendet wurde. Man saugt ab und krystallisiert aus wenig heißem Methylalkohol um, aus dem sich beim Erkalten hellgelbe, fast farblose, durchsichtige, tafelförmige Kryställchen abscheiden, die einen Schmelzpunkt von 117 bis 118° zeigen. Der Körper ist lichtempfindlich, indem er sich am Tageslichte unter Rotfärbung zersetzt. Die Analysen beweisen die angegebene Zusammensetzung.

I. 0·2080 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1163 g Jodsilber.

II. 0·2264 g Substanz gaben 0·1965 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{11}O_3Br_2OCH_3$
OCH ₃	7·37	—	7·21
Br	—	36·92	37·21

Der gleiche Körper konnte auch aus dem Monobromprodukt durch Addition von 2 Atomen Brom in Tetrachlorkohlenstoffsuspension und nachherige Behandlung mit Methylalkohol erhalten werden.

Mutatis mutandis gelangten wir zum

Dibromäthoxylderivat.

Statt der methylalkoholischen wurde die absolut äthylalkoholische Suspension angewendet. Der entstehende Dibromäthyläther scheidet sich aber nicht in fester Form ab, sondern bleibt infolge seiner leichteren Löslichkeit in Alkohol gelöst. Erst nach etwa 48stündigem Stehen fällt er in schönen, hellgelben, durchsichtigen, kleinen, regelmäßigen Sechsecken vom Schmelzpunkte 102 bis 104°. Man kann den Körper auch sofort aus der alkoholischen Lösung durch Fällen mit Wasser erhalten. Die ausgefällte harzige Masse wird durch einmaliges

Umkrystallisieren aus Alkohol in analysenreinem Zustande erhalten. Der Dibromäthyläther ist ebenso wie der Äthyläther lichtempfindlich. Bei langsamem Erkalten krystallisiert er in zu strahligen Kuchen vereinigten, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 99 bis 100°, die zur Analyse verwendet wurden.

I. 0·1993 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1058 g Jodsilber.

II. 0·1958 g Substanz gaben 0·1662 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{11}O_3Br_2OC_2H_5$
OC_2H_5	10·14	—	10·14
Br	—	36·10	36·03

Die beiden vorstehend beschriebenen Äther sind nun nicht mehr direkte Abkömmlinge der Fluorone, sondern sie leiten sich von einem substituierten und hydrierten Xanthydroly ab und sind daher als Dibromdiketodimethyltetrahydroxanthydrolymonomethyl-, respektive -äthyläther zu bezeichnen.

Daß die Bildung derselben das intermediär entstehende Tribromprodukt zur Voraussetzung hat, ist auf Grund der bereits zitierten Arbeiten von Auwers ohne Zweifel anzunehmen. Unsere Versuche, das Tribromprodukt zu isolieren, scheiterten jedoch, wie bereits erwähnt, an der großen Lichtempfindlichkeit und Zersetzlichkeit desselben. Auch die Regenerierung des Tribromproduktes aus den Dibromäthern durch Behandeln derselben mit Brom und Bromwasserstoffsäure, wie sie Auwers¹ bei den von ihm untersuchten Substanzen gelungen war, führte nicht völlig zu dem erwünschten Ziele. Der bei dieser Behandlung erhaltene Körper enthielt allerdings kein durch Jodwasserstoffsäure abspaltbares Methyl, doch blieb auch in diesem Falle der Bromgehalt um 3 bis 4% unter dem für ein Tribromprodukt erforderlichen zurück.

¹ Annalen, 302, 107.