in zwei Formen existiren kann, die leicht in einander umwandelbar sind. Die stabilere ist nach dem Gesagten anscheinend die niedrig schmelzende; auch entsteht sie ausschliesslich, wenn man den Phenolalkohol durch Verseifung seiner Diacetylverbindung darstellt. Ob die Isomerie in den Derivaten erhalten bleibt, soll demnächst festgestellt werden.

Erwähnt sei noch, dass beide Verbindungen durch Bromwasserstoff in das Bromid des Dibromanhydro-p-oxymesitylalkohols zurückverwandelt werden.

Ueber neue Umwandlungsproducte des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols;

von *K. Auwers* und *N. L. Sheldon*.

Die Thatsache, dass die alkaliiunlöslichen Bromderivate vom Typus des Pseudocumenoltribromids durch Kochen mit Säureanhydriden in Acidylverbindungen übergeführt werden, nöthigte, wie bereits mitgetheilt wurde, dazu, Formeln mit Hydroxylen für diese Bromverbindungen in Betracht zu ziehen. Es war die Aufgabe der nachstehenden Arbeit, die Berechtigung derartiger Formeln zu prüfen, sowie die Constitution jener Acidylverbindungen zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde eine eingehende Untersuchung der aus dem Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols erhältlichen Acetylverbindung ausgeführt, welche den Beweis erbrachte, dass diese Substanz als die Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids aufzufassen ist, und gleichzeitig ihre Entstehungsweise aufklärte.

Die bereits früher¹⁾ skizzierte Darstellung einer Reihe gemischter und ungemischter Diacidylverbindungen des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols auf verschiedenen Wegen ergab die Unzulänglichkeit der verschiedenen für das Tribromid etwa in Betracht kommenden hydroxylhaltigen Formeln.

Durch die Feststellung der gegenseitigen Beziehungen, die zwischen dem Tribromid, seiner Acetylverbindung und den Säureestern des Oxyalkohols bestehen, wurde erwiesen, dass die Verbindung

nicht existenzfähig ist und die für das Tribromid aufgestellte Oxydformel

wahrscheinlich gemacht.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, durch partielle Verseifung des Diacetylesterns des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols zu einer Monoacetylverbindung von der Formel

zu gelangen, die isomer ist mit dem Acetat, welches aus dem Tribromid durch Natriumacetat entsteht.

Weiter wurden bei Gelegenheit dieser Untersuchungen die eigenthümlichen bimolekularen Verbindungen entdeckt, die aus

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 744.

den Säurederivaten des Tribromids durch Einwirkung eines Moleküls Natriumalkoholat entstehen.

Endlich finden sich in dieser Arbeit noch einige Versuche über das alkalilösliche isomere Tribromid des Pseudocumenols.

Hinsichtlich der theoretischen Bedeutung der hier mitgetheilten Resultate sei auf die einleitende Abhandlung verwiesen. Einen Ueberblick über den Zusammenhang der einzelnen Verbindungen und ihre Schmelzpunkte giebt die nebenstehende Tabelle.

Experimenteller Theil.

Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids,

Kocht man das Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols (126°) mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Gemisch zweier Körper, die sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Eisessig unterscheiden. Um den schwerer löslichen, der die Acetylverbindung von der angegebenen Constitution darstellt, in guter Ausbeute zu erhalten, löst man das Bromhydrat in möglichst wenig heissem Essigsäureanhydrid und erhitzt mehrere Stunden zum Sieden. Beispielsweise wurde ein Gemisch von 20 g Bromhydrat und 25 ccm Essigsäureanhydrid fünf Stunden gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei weisser, glänzender Nadeln, die abgesaugt, mit Eisessig und Ligroin nachgewaschen und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisirt werden. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, um den Körper auf den constanten Schmelzp. 161° zu bringen. Die Ausbeute beträgt bis zu 85 pC. der Theorie.

Aus der Mutterlauge des Rohproductes scheidet sich auf Wasserzusatz eine Substanz aus, die unscharf unter 100° schmilzt und auch durch häufiges Umkrystallisiren aus verschiedenen

Lösungsmitteln nicht vollkommen gereinigt werden kann. Die Eigenschaften des Productes machen es wahrscheinlich, dass es wesentlich aus der Diacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols besteht, die in reinem Zustande bei 105—106° schmilzt. Hierfür spricht besonders der Umstand, dass die Substanz in essigsaurer Lösung durch Bromwasserstoffgas in die dreifach bromirte Acetylverbindung vom Schmelzp. 161° übergeführt wird.

Leitet man daher in die erwähnte Mutterlauge Bromwasserstoffgas ein, so kann man eine weitere Menge des Hauptproductes der Reaction gewinnen und die schon an sich gute Ausbeute nahezu quantitativ gestalten.

Die neue Acetylverbindung ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Ligroin.

- I. 0,1616 g gaben 0,1906 CO₂ und 0,0436 H₂O.²⁾
 II. 0,3205 g „ 0,3754 CO₂ „ 0,0766 H₂O.
 III. 0,1791 g „ nach Carius 0,2442 AgBr.²⁾
 IV. 0,1733 g „ „ „ 0,2369 AgBr.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ Br ₃ O ₂	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	31,81	32,16	31,94	—	—
H	2,65	2,99	2,65	—	—
Br	57,83	—	—	58,02	58,19

Im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial, dem Tribromid vom Schmelzp. 126°, lässt sich der Körper aus siedendem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren; erst bei andauerndem Kochen mit Alkohol findet eine allmähliche Umwandlung in andere Producte statt.

Rascher verläuft die Reaction, wenn man den Körper mit Alkohol im Rohre auf höhere Temperatur erhitzt:

2 g Acetylverbindung wurden mit 15 ccm absolutem Alkohol 12 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Beim Verdunsten der Lösung schied sich eine weisse Krystallmasse aus, die un-

²⁾ Diese Analysen wurden von Herrn Dr. R. Jacob ausgeführt.

scharf von 53—67° schmolz und aus einem alkalilöslichen und einem alkaliunlöslichen Theile bestand. Durch Behandlung mit kalter, verdünnter Natronlauge wurde das Gemisch getrennt; zurück blieb eine Substanz, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 64—66° schmolz; aus dem alkalischen Filtrat fällte Salzsäure einen Körper, der gleichfalls aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte und dann constant bei 86—87° schmolz.

Letztere Verbindung wurde unschwer als der Aethyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols,

erkannt, der bereits früher von Auwers und Marwedel³⁾ direct durch Behandlung des Tribromids mit Alkohol erhalten worden war. Der Vergleich zweier auf diesen verschiedenen Wegen gewonnener Präparate ergab deren völlige Uebereinstimmung.

Die alkaliunlösliche Substanz erwies sich bei der Analyse als die *Acetylverbindung* dieses Aethyläthers

0,2172 g gaben nach Carius 0,2132 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_3$	
Br	42,11	41,77

Zur Bestätigung wurde der Aethyläther zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, wobei die gleiche, bei 64—66° schmelzende Verbindung gewonnen wurde.

Auch konnte der Körper durch kurze Zeit währende Digestion mit alkoholischem Kali in den freien Aether vom Schmelzp. 86—87° zurückverwandelt werden.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2905.

Diese Acetylverbindung krystallisirt in feinen, weissen Nadelchen und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

Aus der Umwandlung der dreifach bromirten Acetylverbindung in diese beiden Substanzen ergibt sich die ihm oben beigelegte Constitutionsformel. Es findet bei der Reaction Austausch des Bromatoms in der Seitenkette gegen ein Aethoxyl statt, und der hierbei frei werdende Bromwasserstoff spaltet aus einem Theile des Reactionsproductes das Acetyl ab.

Verhalten des Tribromacetats gegen Anilin.

Im Einklange mit dem Ergebnisse des beschriebenen Versuches steht die Einwirkung von Anilin auf die dreifach gebromte Acetylverbindung.

Man kocht die Substanz in benzolischer Lösung mit zwei Molekülen Anilin einige Stunden auf dem Wasserbade, bis der allmählich entstehende Niederschlag von bromwasserstoffsauerm Anilin nicht mehr zunimmt, filtrirt und lässt das Filtrat auf einem grossen Uhrglase freiwillig verdunsten. Die hinterbleibende ölige Masse erstarrt beim Verreiben mit Alkohol und kann aus Ligoïn umkrystallisirt werden.

Die Verbindung krystallisirt in diamantglänzenden, flächenreichen Krystallen von octaëdrischem Habitus, schmilzt bei 120° und ist schwer löslich in Petroläther, mässig in Ligoïn und Alkohol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

0,1679 g gaben nach Carius 0,1460 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{17}NBr_2O_2$	
Br	37,47	37,00

Die Analyse beweist, dass ein Bromatom des Bromacetates gegen den Anilinrest ausgetauscht ist; der Körper ist demnach als eine Acetylverbindung des *Dibrom-p-oxypseudocumylanilins* von der Formel

aufzufassen. Thatsächlich wird die Verbindung durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Alkali verseift und in das entsprechende Anilinderivat vom Schmelzp. 134° übergeführt, das nach den Versuchen von Auwers und Marwedel (a. a. O.) aus dem Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxy pseudocumylalkohols und Anilin entsteht.

Verhalten des Tribromacetats gegen Alkalien.

Wässrige Natronlauge greift das Tribromacetat weder in der Kälte noch in der Hitze an; wenigstens kann es längere Zeit mit der Lauge gekocht werden, ohne wesentlich verändert zu werden.

Alkoholisches Alkali wirkt dagegen schon bei gelinder Wärme rasch ein. Verwendet man dabei zwei Moleküle Natron oder mehr auf ein Molekül der Acetylverbindung, so wird diese glatt in den oben erwähnten Aethyläther des Dibrom-p-oxy pseudocumylalkohols vom Schmelzp. $86 - 87^{\circ}$ verwandelt; es tritt also Verseifung und gleichzeitiger Ersatz des einen Bromatoms durch Aethoxyl ein.

Von der auf diesem Wege erhaltenen Aethoxylverbindung wurde, um ganz sicher zu gehen, eine Brombestimmung ausgeführt.

0,1599 g gaben nach Carius 0.1788 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{14}Br_2O_2$	
Br	47,33	47,57

Behandelt man dagegen das Tribromacetat mit genau der acquimolekularen Menge Natriumalkoholat, so wird ein neuer Körper gebildet.

Es wurden z. B. 5 g Tribromacetat in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,28 g Natrium auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Allmählich schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge nach Verlauf von etwa zwei Stunden nicht mehr zunahm. Die Substanz wurde abfiltrirt; aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Wasser noch eine geringe Menge des gleichen Körpers aus.

Die neue Verbindung kann aus heissem Ligroin, in dem sie mässig löslich ist, leicht in feinen, seidenglänzenden Nadeln vom constanten Schmelzp. 175° gewonnen werden. In Alkohol und Eisessig ist der Körper schwer löslich.

Bildungsweise und Bromgehalt lassen nicht daran zweifeln, dass die Substanz aus der dreifach bromirten Acetylverbindung durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff entstanden ist; die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen haben indessen bis jetzt nicht völlig stimmende Werthe geliefert, obwohl der Körper sicher vollkommen rein war.

- I. 0,1293 g gaben 0,1825 CO_2 und 0,0476 H_2O .
 II. 0,1081 g „ 0,1517 CO_2 „ 0,0386 H_2O .
 III. 0,0834 g „ 0,1163 CO_2 „ 0,0265 H_2O .
 IV. 0,1684 g „ nach Carius 0,1899 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{O}_4$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	39,52	38,50	38,27	38,04	—
H	2,99	4,09	3,97	3,53	—
Br	47,90	—	—	—	47,98

Die Schwerlöslichkeit des Körpers und sein hoher Schmelzpunkt sprechen dafür, dass die einfachste Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ verdoppelt werden muss; für das analoge Mesitolderivat ist dies zudem durch Molekulargewichtsbestimmungen direct nachgewiesen worden.

Wässriges Alkali lässt den Körper unverändert; alkoholisches verwandelt ihn beim Erwärmen rasch in den Aethyläther des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols vom Schmelzp. $86-87^{\circ}$.

Leitet man Bromwasserstoffgas in eine heisse essigsäure Lösung des Körpers $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{O}_4$, so scheidet sich nach einiger Zeit eine neue Verbindung in seidenglänzenden Nadeln aus, die noch schwerer löslich ist als jene. Der Schmelzpunkt liegt bei $217-220^{\circ}$.

Nach Analogien war zu vermuthen, dass der Bromwasserstoff verseifend gewirkt habe, also eine Substanz von der empirischen Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{O}_2$ entstanden sei. Zwei Brombestimmungen

haben Werthe geliefert, die annähernd, aber nicht genügend scharf auf diese Formel stimmen.

I. 0,1035 g gaben nach Carius 0,1367 AgBr.

II. 0,0958 g „ „ „ 0,1266 AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	54,80	56,20	56,23

Bemerkt sei noch, dass dieser Körper durch andauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in die Acetylverbindung vom Schmelzp. 175^0 zurückverwandelt wird, sondern eine schön krystallisirte Substanz liefert, die constant bei 204^0 schmilzt.

Alle die zuletzt genannten Körper sollen einer genauen Untersuchung unterworfen werden.

Diacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols,

Ein weiterer Beweis für die oben angenommene Constitution des Tribromacetats liegt in seiner Ueberführbarkeit in den Diacetylderivat des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols.

Diese Reaction findet statt, wenn man das Acetylderivat vom Schmelzp. 161^0 einige Stunden in essigsaurer Lösung mit Natriumacetat kocht, oder in benzolischer Lösung mit Silberacetat behandelt. Der letztere Weg ist vorzuziehen, da er das gewünschte Product leicht in einer Ausbeute von 90 pC. der Theorie und mehr liefert.

Man kocht zu diesem Zwecke eine benzolische Lösung des Tribromacetats mit etwas mehr als der aequimolekularen Menge trocknen Silberacetats, bis eine Probe des Silbersalzes nur noch spurenweise in Salpetersäure löslich ist, d. h. bis es fast vollständig in Bromsilber umgewandelt ist. Bei kleineren Mengen dauert dies etwa zwei Stunden. Man filtrirt dann, dampft das Filtrat ein und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn oder Alkohol um.

Derselbe Körper kann auch aus dem Acetat des Dibromanhydro-p-oxyseudocumylalkohols vom Schmelzp. 114° , das bei der Einwirkung von Natriumacetat auf das Tribromid entsteht, gewonnen werden. Man braucht dieses Acetat nur einige Stunden mit etwa der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid zu kochen, dann das Reactionsproduct in Wasser zu giessen und die ausgeschiedene Masse umzukrystallisiren. Auch in diesem Falle nähern sich die Ausbeuten der Theorie.

Die auf beiden Wegen dargestellten Producte stimmen in allen Eigenschaften überein. Die Substanz schmilzt bei $105-106^{\circ}$, bildet glänzende Nadeln und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, mässig in Alkohol, Aether und Ligroin.

I. 0,1401 g aus Acetat (161°) gaben nach Carius 0,1339 AgBr.

II. 0,1432 g „ „ (114°) „ „ „ 0,1382 AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}Br_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
Br	40,60	40,67	41,06

Von wässrigem Alkali wird die Substanz auch in der Siedehitze nur schwer angegriffen, alkoholische Lauge verseift sie dagegen beim Erwärmen sofort, wobei glatt der Dibrom-p-oxyseudocumylalkohol vom Schmelzp. 166° entsteht.

Lässt man nicht überschüssiges alkoholisches Natron, sondern genau ein Molekül Natriumalkoholat auf ein Molekül Diacetat in heisser alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht weder der genannte Oxyalkohol, noch eine Monoacetylverbindung, sondern das früher beschriebene Stilbenderivat

Der Schmelzpunkt dieser Substanz, der früher zu 232° angegeben worden ist, wurde neuerdings an ganz reinem Präparate bei 234° beobachtet.

Die Bildung dieser Verbindung erinnert an die Entstehung der gleichfalls bimolekularen Substanz, die aus dem Tribromacetat durch die aequimolekulare Menge Natriumalkoholat gebildet wird. Aber während jener Körper, der seiner empirischen Zusammensetzung nach gleichfalls ein Stilbenderivat sein könnte, durch überschüssiges alkoholisches Alkali in ein monomolekulares Derivat des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols verwandelt wird, ist die Verbindung vom Schmelzp. 234° ein echtes Stilbenderivat, das durch alkoholisches Kali keine Spaltung erleidet.

Brom wandelt die Diacetylverbindung je nach den Versuchsbedingungen in verschiedene Körper um.

1 g Substanz wurde in 5 ccm Eisessig gelöst, mit 2 ccm Brom versetzt und die Lösung in einem verschlossenen Glasgefäße einige Stunden ins Sonnenlicht gestellt. Als man darauf die Flüssigkeit in einer Schale verdunsten liess, erstarrte das Ganze allmählich zu einem Brei von Krystallen, die erst mit Alkohol verrieben und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhielt einen Körper in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzp. $181 - 182^{\circ}$, der sich als Dibrom-p-xylochinon,

erwies. Die essigsäure Bromlösung hatte also oxydirend gewirkt.

Wurde das gleiche Gemisch bei gewöhnlichem Tageslichte stehen gelassen, so schieden sich allmählich glänzende Nadeln aus der Flüssigkeit ab. Als die Abscheidung nach einigen Tagen ihr Ende erreicht hatte, wurde die Masse eingedunstet und das krystallinische Product aus Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung schmolz bei 161° und wurde anfangs für ein Bromadditionsproduct gehalten, später aber als die oben beschriebene Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids erkannt. Die Identität wurde durch einen Vergleich mit dem genannten Körper, sowie durch Umwandlung in das Aethoxyderivat ($86 - 87^{\circ}$)

und das Anilidoderivat (120°) festgestellt. Ausserdem wurde der Körper analysirt.

0,1290 g gaben nach Carius 0,1758 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{14}Br_4O_4$	
Br	57,76	57,99

Bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff an Stelle von Eisessig als Lösungsmittel wandelte Brom die Diacetylverbindung im Laufe einiger Tage in das Bromid des Dibromanhydro-*p*-oxypseudocumylalkohols vom Schmelzp. 126° um.

Aehnlich wirkt Bromwasserstoff ein. Leitet man das Gas bei gewöhnlicher Temperatur in eine concentrirte, essigsäure Lösung des Diacetats, so bildet sich allmählich ein dicker Krystallbrei, der aus dem Tribromacetat (161°) besteht. Erwärmt man dagegen die Lösung auf etwa 70° und leitet dann Bromwasserstoffgas ein, so geht die Reaction weiter; auch das zweite Acetyl wird verdrängt und das Tribromderivat (126°) wird gebildet.

Ebenso verläuft die Reaction, wenn man eine essigsäure Lösung des Tribromacetats mit einigen Cubikcentimetern concentrirter, wässriger Bromwasserstoffsäure oder concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch einige Zeit auf 70° bis 90° erwärmt. In allen Fällen wird das Tribromderivat in vorzüglicher Ausbeute gewonnen.

*Monoacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,*

Eine Monoacetylverbindung von der beistehenden Formel hoffte man aus dem Tribromacetat (161°) durch Ersatz des Bromatoms in der Seitenkette durch Hydroxyl darstellen zu können, indessen sind bis jetzt alle dahin zielenden Versuche gescheitert⁴⁾.

⁴⁾ Erst nach Abschluss dieser Arbeit ist diese Umwandlung gelungen.
Annalen der Chemie 301. Bd.

Es wurde daher versucht, das Bromatom zunächst durch Amid zu ersetzen und zu diesem Zwecke trocknes Ammoniakgas in eine benzolische Lösung des Tribromacetats erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Siedehitze eingeleitet; doch trat keine Reaction ein.

Ebensowenig konnte eine Umsetzung erzielt werden, als das Tribromacetat mit Natrium- oder Kaliumamid in benzolischer oder xylolischer Lösung mehrere Stunden gekocht wurde.

Alkoholisches Ammoniak wirkte allerdings ein, spaltete aber, wie vorauszusehen war, das Acetyl ab. Als z. B. 2 g Tribromacetat mit 10 ccm bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks acht Stunden im Rohre auf 100° erhitzt worden waren, erhielt man nach dem Verdunsten der Lösung ein bräunliches Reactionsproduct, das sich aus siedendem Xylol in diamantglänzenden Krystallen ausschied. Sein Schmelzp. 220°, seine sonstigen Eigenschaften und eine Analyse erwiesen, dass es identisch mit dem von Auwers und Hof⁵⁾ dargestellten tertiären Amin von der Formel $[C_6(CH_3)_2Br_2OHCH_2]_3N$ war.

0,0563 g gaben nach Carius 0,0708 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{27}H_{27}Br_6NO_3$	
Br	53,75	53,51

Versuche, den gewünschten Körper durch partielle Verseifung der Diacetylverbindung darzustellen, blieben auch meist erfolglos, doch gelang es schliesslich durch Kochen des Diacetats in wässrigem Aceton mit genau der äquimolekularen Menge Natronlauge die Reaction durchzuführen:

10 g Diacetylverbindung (105—106°) wurden in einem Gemisch von Aceton und Wasser gelöst, mit Natronlauge, die aus 0,5 g Natrium bereitet war, versetzt, und die Lösung unter Rückfluss bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, was nach sieben Stunden der Fall war. Man liess darauf in einer Schale den grössten Theil des Acetons verdunsten und verrieb die ausgeschiedene weisse Masse mit stark verdünnter Natron-

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1110.

lauge. Ein Theil ging in Lösung, anscheinend das bekannte Stilbenderivat vom Schmelzp. 234°; der Rückstand wurde nochmals mit Alkali verrieben, filtrirt, gewaschen, auf Thon getrocknet und mehrfach aus Ligroin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. In Folge der schwierigen und verlustreichen Reinigung war die Ausbeute an völlig reiner Substanz sehr gering, doch scheint es möglich zu sein, das Verfahren verbessern zu können.

Der Körper krystallisirt in kleinen, seidenglänzenden Nadelchen, schmilzt bei 120—121,5° und ist in den meisten Medien sehr leicht löslich, mässig in Ligroin.

0,0689 g gaben nach Carius 0,0736 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}Br_2O_3$	
Br	45,45	45,45

Von dem isomeren Acetat aus Tribromid und Natriumacetat, welches bei 114° schmilzt, ist der Körper bestimmt verschieden, denn abgesehen von allem Anderen schmilzt ein Gemisch beider Substanzen weit unter 100°.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Verbindung in das Diacetat (105—106°) zurückverwandelt.

Weitere Versuche mit dem Körper sind im Gange.

*Gemischte Säureester des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols.*

Digerirt man die benzolische Lösung des Tribromacetats (161°) mit der äquimolekularen Menge isobuttersauren Silbers — auf 3 g Acetat 1,4 g Silbersalz — so bildet sich eine *Acetylisobutyrylverbindung*,

die in analoger Weise gereinigt wird, wie die oben beschriebene Diacetylverbindung.

Aus Ligroin erhält man den Ester in kleinen, diamantglänzenden, theils rhombischen, theils sechseitigen Krystallen, die bei 79—80° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0,1586 g gaben nach Carius 0,1431 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{18}Br_2O_4$	
Br	37,91	38,38

Um die isomere Verbindung darzustellen, wurde zunächst das Tribromid (126°) in die

Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxyspseudocumylbromids,

übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden 6 g Tribromid mit 6 ccm Isobuttersäureanhydrid im Oelbade auf 145° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag gab, der auch nach dem Kochen mit Alkohol in Alkalien vollkommen unlöslich war, das heisst bis kein unverändertes Tribromid mehr vorhanden war. Die Flüssigkeit wurde darauf in Wasser gegossen, die ausgeschiedene, etwas zähe Masse mit wenig Alkohol angerieben, auf Thon getrocknet und aus Petroläther (Siedep. 35—70°) umkrystallisirt.

Der Körper bildet kurze, weisse Nadeln, schmilzt bei 113° und ist, abgesehen vom Petroläther, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Wässriges Alkali lässt ihn unverändert.

0,2107 g gaben nach Carius 0,2690 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}Br_3O_2$	
Br	54,17	54,34

Zur Ueberführung in die *Isobutyrylacetylverbindung*,

wurden 0,71 g Tribromisobutyrat in benzolischer Lösung mit 0,24 g essigsauerm Silber in bekannter Weise behandelt.

Der gemischte Ester krystallisirt aus Petroläther in kurzen, weissen Nadeln, hat den Schmelzp. 90—91° und ist wie die isomere Verbindung im Allgemeinen leicht löslich.

0,1664 g gaben nach Carius 0,1472 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$	
Br	37,91	37,64

Durch alkoholisches Kali werden die gemischten Ester ebenso wie die Diacetylverbindung in den Oxyalkohol vom Schmelzp. 166° verwandelt.

Das isomere Tribrompseudocumenol und seine Acetylverbindung.

Die Mutterlaugen, welche bei der Reinigung des Tribromderivats (126°) abfielen, hinterliessen beim Eindunsten eine dunkle, ölige Masse, die mit Krystallen durchsetzt war. Diese Krystalle, die hauptsächlich aus dem alkalilöslichen Isomeren des Tribromids bestanden, wurden nach Möglichkeit mechanisch von dem anhaftenden Oel getrennt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Trotz wiederholten Krystallisirens konnte der früher gefundene Schmelzp. 181° nicht erreicht werden; es schmolz die Substanz bei 175°. Um jeden Zweifel an der procentischen Zusammensetzung des Körpers auszuschliessen, wurde er nochmals vollkommen analysirt.

I. 0,2711 g gaben 0,2917 CO_2 und 0,0624 H_2O .

II. 0,1955 g „ nach Carius 0,2952 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}$	I.	II.
C	28,95	29,34	—
H	2,41	2,56	—
Br	64,34	—	64,26

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid lässt sich die Verbindung in normaler Weise in eine *Acetylverbindung* überführen, die aus Methylalkohol in flachen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 122—124° krystallisirt und sich leicht in den meisten Lösungsmitteln löst.

0,1113 g gaben nach Carius 0,1528 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{11}Br_3O_2$	
Br	57,83	58,41

Der Körper ist isomer mit der Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids vom Schmelzp. 161°, zeigt aber ein vollkommen abweichendes Verhalten. So wird z. B. jene Acetylverbindung durch alkoholisches Kali, wie erwähnt, in den Aethyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols umgewandelt, diese dagegen liefert bei der gleichen Behandlung das isomere Tribrompseudocumenol zurück, aus dem sie durch Acetylierung entstanden ist. Das zurückgewonnene Phenol schmolz scharf bei 180°.

Auf die Indifferenz der Bromatome des Körpers gegen Alkalien und Anilin, gleichfalls ein Unterschied von dem isomeren Acetat (161°), ist schon früher hingewiesen worden.

Bildung siebengliedriger stickstoffhaltiger Ringe;

von *Emil Fischer*.

(Eingelaufen am 5. Juli 1898.)

(Berichtigung.)

In der kürzlich erschienenen Abhandlung über unsymmetrische Phenylhydrazinverbindungen¹⁾ giebt Herr H. Rupe an, dass der erste stickstoffhaltige, siebengliedrige Ring durch Einwirkung von Phosgen auf o-Amidobenzylphenylhydrazin von

¹⁾ Diese Annalen **301**, 57.