

Hr. Professor Classen die Formel TiO_3 zugeschrieben hat, anstelle, welche sich auf dessen Existenz im freien Zustande beziehen, die aber nichts mit der eleganten Trennungsmethode des Titans vom Eisen zu thun haben, die in der Abhandlung, gegen welche diese Bemerkungen gerichtet sind, vorgeschlagen wurde.

Es genügt mir, vorläufig hervorgehoben zu haben, dass aus meinen Arbeiten über diesen Gegenstand nicht nur hervorgeht, dass dem Titansuperoxyd die Formel TiO_3 zukommt, sondern dass durch dieselben auch dessen wahres Verhalten bis zu einem gewissen Grade festgestellt wird.

Roma. Istituto Chimico, den 23. März 1888.

246. Edgar von Boyen: Ueber Derivate des Bromeugenols.

(Eingegangen am 14. März.)

Das von Hell und Chasanowitz ¹⁾ zuerst dargestellte Dibrom-eugenoldibromid, C_6HBr_2 $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \end{matrix}$, zeigt mit seinen Derivaten Eigen-

thümlichkeiten, welche möglicherweise Schlüsse auf die Reactionsfähigkeit anderer höher constituirter Phenole ziehen lassen. In diesem gut krystallisirenden Körper, von dem man über 100 pCt. des angewandten Eugenols erhält, lässt sich nicht wie in anderen Phenolen der Hydroxylwasserstoff durch Metalle ersetzen. Kaustische Alkalien wirken leicht ein, bilden aber keine Salze, sondern Producte, deren Constitution bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Lässt man Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Dibromeugenoldibromids einwirken, so bildet sich ein sehr schwer löslicher, flockiger, gelblich gefärbter Niederschlag, der, aus Phenol mit Alkohol gefällt, auf ein durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff entstandenes Lacton schliessen lässt. Mit Kalilauge bilden sich dagegen zwei Producte, von denen das eine dem durch Ammoniak erhaltenen entspricht, das andere dagegen durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem zuerst gebildeten Lacton entstanden zu sein scheint. Beide Producte sind nur sehr schwierig von einander zu trennen. Die Analyse des letzteren ergab einen um 3.2 pCt. höheren Bromgehalt als der Formel entspräche, weil es mir nur annähernd gelang, beide sich kaum

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 823.

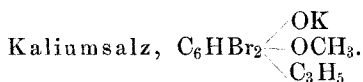
unterscheidende Körper von einander zu trennen, auch zeigte die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nur annähernde Werthe.

Schafft man im Dibromeugenoldibromid die zwei addirten Bromatome, die höchst wahrscheinlich an der Allylgruppe gelagert sind, durch Reduction der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub fort, so erhält man das ebenfalls von C. Hell und Chasanowitz dargestellte

Dibromeugenol $C_6HBr_2 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{cases}$. Dieser Körper bildet mit kaustischen

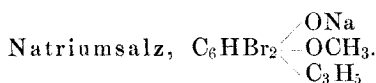
Alkalien, in denen er sich glatt auflöst, Salze, welche in glänzenden Schüppchen krystallisiren.

Dargestellt wurden das



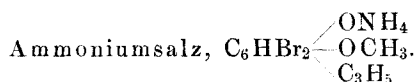
Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	44.4	44.4 pCt.
K	11.0	10.8 »



Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	46.3	46.5 pCt.
Na	6.5	6.6 »



Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	47.2	47.3 pCt.
N	4.3	4.1 »

Ueber concentrirte Schwefelsäure gestellt, wurde das Ammoniumsalz unter Ammoniakabspaltung in das Dibromeugenol zurückgeführt.

Basisches Bleisalz: $(C_{10}H_9Br_2O_2)_2Pb(C_{10}H_9Br_2O_2)PbOH$.

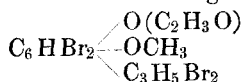
Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	34.3	34.4 pCt.
Pb	29.6	29.7 »

Es ist unlöslich und färbt sich beim Aufbewahren citronengelb.

Durch Säurechloride lässt sich der Hydroxylwasserstoff sowohl im Dibromeugenoldibromid wie im Dibromeugenol leicht ersetzen.

Acetylesther des Dibromeugenoldibromids,

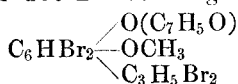


krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, aus Aether in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 91°. Löslich in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Mit kaustischen Alkalien wird er zerlegt.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	61.0	61.0 pCt.
C	27.4	27.5 »
N	2.5	2.3 »

Benzoylesther des Dibromeugenoldibromids,

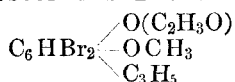


in Alkohol und Aether schwer löslich, leichter in Eisessig und Benzol, Aus Ligroin vom Siedepunkt 90° krystallisirt er in büschelförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt 113°

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	54.6	54.8 pCt.
C	34.7	34.8 »
H	2.5	2.4 »

Acetylesther des Dibromeugenols,



krystallisirt aus Aether in grossen, wasserhellen Prismen des hexagonalen Systems, aus Alkohol in seidenglänzenden, gruppirten Prismen. Schmelzpunkt 66°

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	43.8	43.9 pCt.
C	39.3	39.5 »
H	3.6	3.3 »

Die Versuche, aus dem Dibromeugenol sowie aus dessen Dibromid und ihren Estern fassbare Nitroproducte darzustellen, schlugen sämmtlich fehl. Trotz Anwendung der verschiedensten Nitrirungs- und Reinigungsmethoden erhielt ich immer nur röthlich gefärbte, harzige Massen, deren Bromgehalt niemals auf einheitliche Körper schliessen liess. Dasselbe gilt von den Oxydationsversuchen mit sehr ver-

dünnter Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat. Die Reactionsproducte waren schwer definirbare, mehr oder minder gefärbte, harzige Massen.

Zu günstigeren Resultaten gelangte ich bei der Aetherificirung der Hydroxylgruppe durch Alkyle. Sehr leicht liess sich aus dem Kalium-

salz des Dibromeugenols der Methylester, $C_6HBr_2 \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \nearrow OCH_3 \\ \searrow C_3H_5 \end{matrix}$, durch

Kochen mit Methyljodid darstellen. Das Product erstarrte erst nach zweitägigem Stehen zu strahlenförmigen Krystallgebilden. Der Schmelzpunkt des Esters muss sehr niedrig liegen, da die Krystalle schon in der warmen Hand zusammenflossen. Oxydirte ich den Dibromeugenolmethylester mit Chromsäuregemisch oder besser mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung, so wurde die Allylgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt und es resultirte eine Dibromprotokatechu-

dimethyläthersäure, $C_6HBr_2 \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \nearrow OCH_3 \\ \searrow COOH \end{matrix}$ Dieselbe ist in Wasser schwer

löslich, krystallisirt daraus in silberglänzenden Schüppchen. In Alkohol, Eisessig, hochsiedendem Ligoïn leicht löslich, etwas schwerer in Aether. Aus Eisessig krystallisirt sie in kleinen Wärcchen, aus hochsiedendem Ligoïn in feinen glänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182^0 , ihr Erstarrungspunkt 3—4 Grade unterhalb dieser Temperatur. Charakteristisch ist die Eigenschaft der Säure, mit salpetersaurem Silberoxyd beim Erhitzen zu verpuffen, wobei rothbraune Bromdämpfe sichtbar werden. Da bei der Oxydation des Esters noch ein anderer, nicht näher untersuchter Körper zu entstehen scheint, so bot die absolute Reindarstellung der Säure anfangs einige Schwierigkeiten. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich in Wasser; die der Erdalkalien wurden ohne Erfolg dargestellt. Blei giebt ein aus heissem Wasser krystallisirendes Salz. Das Silbersalz ist unter dem Mikroskop betrachtet ebenfalls krystallinisch, doch wenig beständig und wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Ein selten schönes Salz bildet Zink mit der Säure, welches die Eigenthümlichkeit zeigt, in kaltem wie in heissem Wasser gleich löslich zu sein. Beim allmählichen Abdampfen seiner wässrigen Lösung krystallisirt es aus derselben in der Siedhitze in silberglänzenden strahligen Krystallcomplexen.

Analyse der Säure:

	Gefunden	Berechnet
Br	46.8	47.0 pCt.
C	31.8	31.7 »
H	2.4	2.3 »

Analyse des Silbersalzes:

	Gefunden	Berechnet
Ag	23.2	24.2 pCt.

Analyse des Zinksalzes:

	Gefunden	Berechnet
Zn	8.6	8.7 pCt.

Die aus den angeführten Daten sich ergebenden Thatsachen will ich zum Schluss einer Kritik unterwerfen:

Das im Kern gebromte Eugenol ist nur darstellbar, wenn gleichzeitig die Seitenketten Brom addiren. Alle Versuche, auf directem Wege durch Bromirung zu einem Dibromeugenol zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Das Dibromeugenoldibromid besitzt wie das Dibromeugenol die Hydroxylgruppe als Seitenkette, ist also ein Phenol. Dasselbe bildet indessen keine Salze wie das Dibromeugenol, sondern wird durch Alkalien in amorphe Producte übergeführt, die ich vorläufig als Ketone auffasse. Entzieht man nun dem Dibromeugenoldibromid die beiden addirten Bromatome der Seitenkette, so wird dadurch das entstehende Dibromeugenol befähigt Salze zu bilden. Das Brom in der Seitenkette ist es also, welches die Salzbildung des Eugenols durch kaustische Alkalien verhindert, indem es durch Abspaltung von Bromwasserstoff zuerst den Wasserstoff der Hydroxylgruppe und dann bei weiterer Einwirkung des Alkalis den Wasserstoff der Allylgruppe entnimmt.

Die Hydroxylgruppe, die bekanntermaassen in den Phenolen die Oxydationsfähigkeit verhindert, bietet dasselbe Hinderniss auch bei dem gebromten Eugenol. Selbst eine Befestigung der Hydroxylgruppe durch Säureradiale leistet der Oxydation keinen genügenden Widerstand. Sowie aber Esterificirungen durch Alkyle stattfinden, wird die Substanz widerstandsfähiger und verträgt die Oxydation gut.

Was die Bedingungen zur Nitrirung des gebromten Eugenols anbetrifft, so fehlt es mir bis jetzt noch an den erforderlichen Daten, um Schlussfolgerungen zu ziehen.

Stuttgart, Laboratorium der Technischen Hochschule.

Erlangen, Universitätslaboratorium.