

## Chem. Ber. 37, 1542-1560 (1904)

## 239. Paul Hoering: Zur Kenntniss des Anethols.

(Eingegangen am 5. April 1904.)

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde vor längerer Zeit in dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt und damals nebst einer Untersuchung über die höheren Bromide des Isosafrols, über welche ich demnächst kurz berichten werde, als Dissertation<sup>1)</sup> gedruckt.

Die damals gewonnenen Resultate, auf welche Hell<sup>2)</sup> bereits einmal hingewiesen hat, wurden seither einer Neubearbeitung und Erweiterung in anderer Richtung unterzogen, und ich glaube, mit der Veröffentlichung derselben einiges zur Kenntniss der Reactionen aromatischer Propenverbindungen beizutragen.

In den Arbeiten von Hell und seinen Schülern<sup>3)</sup>, von Wallach und Pond<sup>4)</sup>, von Pond, Erb und Ford<sup>5)</sup>, sowie von Pond und Siegfried<sup>6)</sup> haben diese Verbindungen eine ausführliche Bearbeitung erfahren. Die Bromderivate<sup>7)</sup> derselben zeigen ein ausserordentlich

<sup>1)</sup> Dissertation, Rostock 1897.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 206 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2088 [1895]; 29, 683 [1896]; 36, 204, 1184 [1903]; 37, 225, 230 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 2714 [1895].    <sup>5)</sup> Chem. Centralblatt 1902, I, 1162.

<sup>6)</sup> Chem. Centralblatt 1903, I, 969.

<sup>7)</sup> Während ich diese Arbeit für den Druck vorbereite, erscheint in dem letzten Hefte dieser »Berichte« (S. 1128) eine Publication von Hell, worin er eine Eintheilung der Dibromide aromatischer Propenverbindungen in drei Gruppen vornimmt. Zu zweien davon sind auch die Bromderivate des Anethols zu zählen.

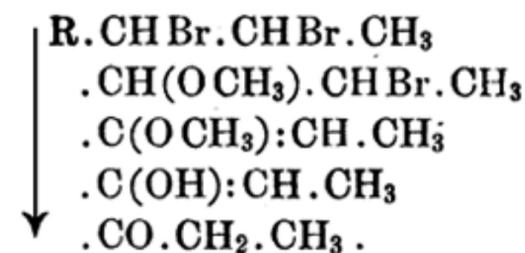
verschiedenes Verhalten gegen gewisse Agentien, wie z. B. Wasser, Alkohol, Natriumalkoholat, was an den Derivaten des Anethols besonders augenscheinlich wird.

Das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Bromatom,  $R.CH^{\alpha}Br.CH^{\beta}Br.CH_3$ , wird in den meisten Fällen leicht ausgetauscht; bei weiterer energischer Einwirkung tritt auch das  $\beta$ -Bromatom mit einem Wasserstoffatom der Propenylgruppe als Bromwasserstoff aus. In anderen Fällen, wie z. B. bei dem hier beschriebenen Dibromanetholdibromid,  $CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_3$ , wird durch Natriumäthylat sofort ein Molekül Bromwasserstoff abgespalten; das entstehende  $\beta$ -Brompropenyl-derivat verhält sich dann gegen weitere Einwirkung von Alkoholat ziemlich indifferent.

Eine Erklärung dieser auffälligen Erscheinung mag sich in erster Linie auf die verschiedene Beeinflussung des Reactionsverlaufes durch die Substituenten im Kerne zurückführen lassen.

Der Verlauf der Reaction von Methylalkohol (als Beispiel) auf die Propendibromidgruppe wurde bisher von allen Autoren übereinstimmend in folgender Weise wiedergegeben:

Die zunächst entstehende  $\alpha$ -Methoxylverbindung spaltet ein Molekül Bromwasserstoff ab, wird dann zum Alkohol verseift und zum Keton umgelagert:



Aus den von Pond, Erb und Ford<sup>1)</sup> gemachten Angaben scheint hervor zu gehen, dass das Monobromanetholdibromid mit Alkohol die Methoxylverbindung leichter bildet als das Anetholdibromid. Das Dibromanetholdibromid<sup>2)</sup> dagegen, welches im Folgenden beschrieben wird, zeigt auch bei 24-stündigem Kochen mit Alkohol keine Reaction, spaltet aber beim Behandeln mit Natriumäthylat ein Molekül Bromwasserstoff ab:



Dieses unregelmässige Verhalten des Dibromanetholdibromids ist wohl kaum allein durch die verschiedene Zahl der im Benzolkerne befindlichen Bromatome erklärbar; denn, wenn das Monobromanetholdibromid leichter mit Alkohol reagirt als das Anetholdibromid, so ist

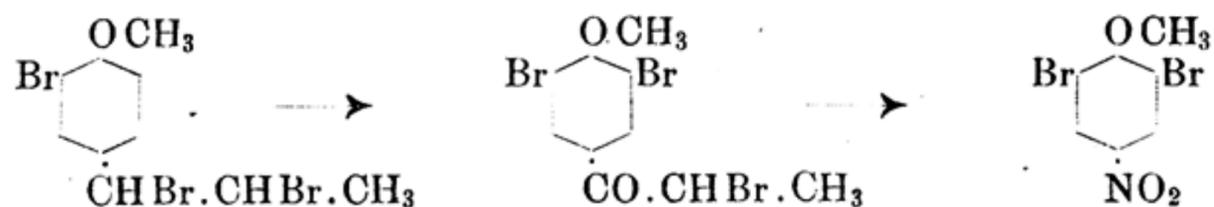
<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1902, I, 1162.

<sup>2)</sup> Ueber das Verhalten einer isomeren Verbindung siehe Hell und v. Günthert, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 193—210.

für das Dibromanetholdibromid ein noch leichter Reaktionsverlauf als wahrscheinlich anzunehmen.

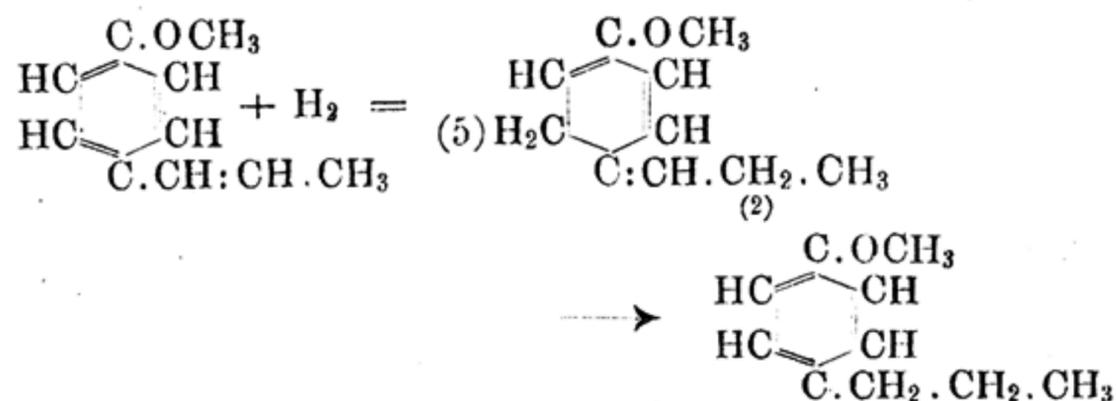
Das widersprechende Resultat, sowie eine andere, ganz eigenthümliche Beobachtung bestimmten mich, nach einer befriedigenderen Erklärung zu suchen.

Das Monobromanetholdibromid bildet unter gewissen Operationsbedingungen, nämlich bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure ohne Austritt von Brom, ein Keton, das zwei Bromatome im Benzolkerne enthält und dementsprechend auch in Dibromnitroanisol direct überführbar ist:



Von dem Monobromanetholdibromid gelangte ich also unter diesen Bedingungen zu dem 1- $\beta$ -Brompropanoyl-4-methoxy-3.5-dibrombenzol.

Semmler<sup>1)</sup> hat die leichte Reducirbarkeit der Propenylverbindungen, welche die Doppelbindung in  $\alpha$ -Stellung zum Benzolkerne enthalten, in der Weise zu erklären versucht, dass er im Sinne der Thiele'schen Anschauungsweise<sup>2)</sup> annimmt, die Anlagerung von Wasserstoff finde, wie dies bei conjugirten Doppelbindungen der Fall ist, in 2.5-Stellung statt, und hierauf erfolge erst Umlagerung zu einem Benzolderivat:



Befindet sich nämlich die Doppelbindung in  $\beta$ -Stellung, so erfolgt die Reduction überhaupt nicht, wie z. B. bei Eugenol und Safrol oder dem von Semmler untersuchten Limonen und Terpinolen.

Klages<sup>3)</sup> meint, auf Grund seiner Beobachtungen sich dieser Ansicht nicht anschliessen zu können und verweist sogar besonders auf die bei Addition von Brom an  $\alpha$ -Propenyl-derivate beobachteten Resultate<sup>4)</sup>. Aber die dort ausgesprochene Meinung, dass bisher bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1034 [1903].

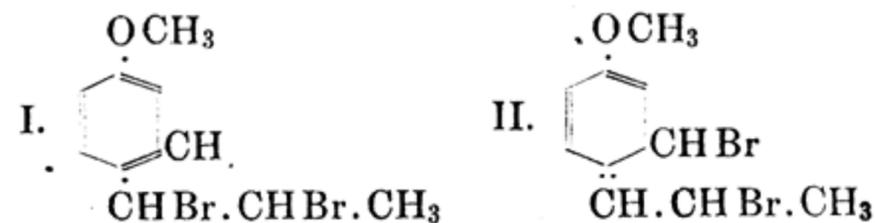
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 306, 87—142.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 3584 [1903].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 3586, Ann. 1 [1903].

der Addition von Brom, die analog der des Wasserstoffes verläuft, keine Derivate bekannt geworden sind, welche die der Doppelbindung entsprechenden Bromatome anders als in der Seitenkette enthalten, dürfte vielleicht durch die oben angeführten Thatsachen nunmehr eine Abschwächung gefunden haben.

Ich halte es sehr wohl für wahrscheinlich, dass die Addition von Brom unter gewissen Umständen in der von Semmler für Wasserstoff angegebenen Art erfolgen kann, und dass die Anetholdibromide neben der bisherigen (stabilen) Form I auch in einer labilen Pseudoform II,

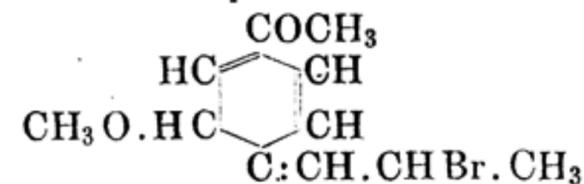


unter Umständen zu reagiren im Stande sind.

Dadurch wird nicht nur das merkwürdige Verhalten dieser Dibromide — die bald als ölige Schmierer, bald durch die geringsten äusseren Einflüsse in prächtige Krystalle übergehend als feste Körper auftreten — erklärt, sondern auch die grosse Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit der beiden Bromatome augenscheinlicher. Vor allem findet aber die Bildung eines im Kerne dibromirten Ketons und eines ebensolchen Nitroanisols aus Monobromanetholdibromid eine Erklärung.

Das unregelmässige Verhalten des Dibromanetholdibromids gegen Alkohol und Natriumalkoholat kann dann in der Weise erklärt werden, dass in Folge der starken Abstossung, welche die beiden bereits im Kerne befindlichen Bromatome auf ein weiteres, in den Kern tretendes, elektrochemisch gleichartiges Atom üben, die Addition von Brom hier nur an der Doppelbindung der Seitenkette erfolgt und deshalb bei Einwirkung alkalischer Agentien die Abspaltung von Bromwasserstoff ausserordentlich leicht stattfindet.

Von den bisher veröffentlichten Versuchsergebnissen spricht nichts gegen derartige Annahmen; denn wenn auch die Bildung von Methoxyverbindungen aus Alkohol und Bromderivaten des Anethols oder analoger Verbindungen bisher immer nach der zu Anfang citirten Reactionsgleichung wiedergegeben wurde, so liegen doch noch keine Beweise für die Constitution dieser Zwischenglieder vor, und es steht der Annahme nichts entgegen, denselben unter gewissen Umständen eine obiger Constitutionsformel entsprechende Formel zu geben.



Diesbezügliche Versuche sind noch im Gange.

Dass in der That bei der Addition von Brom an aromatische Verbindungen, welche eine Propenylgruppe enthalten, durchgreifende Bindungsverschiebungen vor sich gehen, beweist z. B. auch die Bildung eines in Alkalien unlöslichen Bromids aus Eugenol oder Isoeugenol<sup>1)</sup> bei Addition eines Moleküles Brom, welche Verbindungen ja nach den Untersuchungen Zincke's eine Ketogruppe enthalten<sup>2)</sup>.

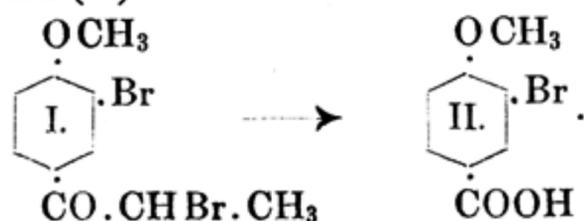
Im allgemeinen scheint die Reaction im Sinne der gewöhnlichen Dibromidformel bevorzugt zu werden, wie dies ja auch in der Oxydation von Monobromanetholdibromid mit Chromsäure in Eisessig zu 1- $\beta$ -Brompropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol und weiterhin zu Monobromanissäure einen Ausdruck findet.

### Experimenteller Theil.

Das zu der Darstellung der im Folgenden untersuchten Brom-

derivate verwendete Anethol, , wurde aus Fenchelöl hergestellt.

Dieses wurde von Schimmel & Co. bezogen und zunächst einer genauen Untersuchung auf Isoanethol unterworfen, da das Vorhandensein dieses Körpers leicht zu einer Trübung der Versuchsergebnisse hätte führen können. Diese Untersuchung wurde durch die Arbeiten von Hell<sup>3)</sup> und seinen Schülern wesentlich erleichtert. Das aus Isoanethol bei Bromirung besonders leicht erhältliche und durch Oxydation charakterisierbare Monobromisoanetholdibromid konnte nicht nachgewiesen werden. Es entstand ausschliesslich Monobromanetholdibromid, dessen Schmelzpunkt allerdings bei 112.5° gefunden wurde, während Hell und Gärtner 108° angeben. Die Identität dieses Körpers wurde aber durch Ueberführung in das entsprechende Keton vom Schmp. 99°, 1- $\beta$ -Brompropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol (I) und in Monobromanissäure (II) mit Chromsäure und Eisessig nachgewiesen.



<sup>1)</sup> Hell, diese Berichte 28, 2088 [1895]; Zincke und Hahn, Ann. d. Chem. 329, 1.

<sup>2)</sup> Diese Bildung von Pseudobromiden dürfte vielleicht in ähnlicher Weise erklärt werden können.

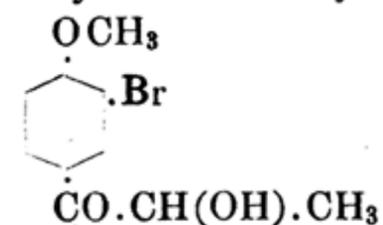
<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 344 [1896].

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die von Breuninger bereits studirte Einwirkung von Kalium-Acetat und -Benzoat auf dieses Keton neuerdings untersucht. Während Breuninger jedoch neben unverändertem Keton nur Bromanissäure erhielt, gelang es mir, die Benzoyl- und Acetyl-Ester des entsprechenden Ketonalkohols darzustellen. Dagegen gelang die Isolirung des auch von Breuninger schon gesuchten Ketonalkohols selbst nicht.

Die betreffenden Versuche mögen hier zunächst Platz finden.

Derivate des

1- $\beta$ -Oxypropanoyl-4-methoxy-3-brombenzols,



Breuninger fand bei Versuchen, diesen Alkohol aus der zugehörigen Bromverbindung (I) darzustellen, dass alkoholisches Kali ebenso wie Kaliumpermanganat das Keton sofort in Bromanissäure und Essigsäure überführt.

Auch mir glückte es nicht, trotz aller Vorsichtsmaassregeln, dieses Keton-Alkohols habhaft zu werden, da sich stets Bromanissäure bildete, sowohl bei Einwirkung von alkoholischer oder wässriger Kalihydratlösung auf das Keton als auch von Barythydrat. Dagegen gelang die Darstellung seines Acetyl- und Benzoyl-Esters.

Breuninger<sup>1)</sup>, der Kaliumacetat in alkoholischer Lösung auf das gebromte Keton einwirken liess, erhielt neben unverändertem Keton geringe Mengen von Bromanissäure. Einen anderen Körper konnte er bei dieser Reaction nicht beobachten. Demnach wirkte Kaliumacetat in der gleichen Weise wie Kaliumhydroxyd, Barythydrat und Kaliumpermanganat ein. Diese Versuche wurden von mir nachgeprüft, indem ich auf 10 g Keton die berechnete Menge Kaliumacetat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler einwirken liess. Es schied sich hierbei bald Bromkalium ab, und nach 3-stündigem Sieden wurde der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, wobei farblose Krystalle zurückblieben, die mit Wasser ausgelaugt wurden, damit das Bromkalium vollständig entfernt würde.

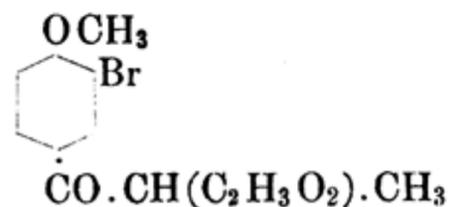
Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich sehr schöne, feine, nadelförmige, farblose Krystalle, die seidenartigen Glanz besaßen und sehr voluminös waren. Sie lösten sich leicht in Aether, Petroläther und Chloroform, in Wasser, Säuren und Alkalien waren sie unlöslich. Schmp. 87°.

<sup>1)</sup> Dissertation, Erlangen.

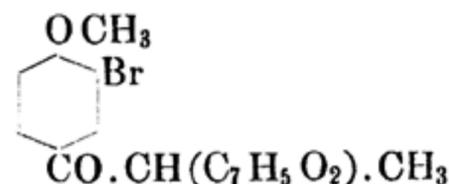
0.1203 g Sbst.: 0.2100 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.0965 g Sbst.: 0.0606 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 47.84, H 4.31, Br 26.57.  
Gef. » 47.60, » 4.40, » 26.44.

Diese Zusammensetzung stimmt auf das Acetat des Ketonalkohols (1-β-Acetoxypropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol),



Die Einwirkung von benzoësaurem Kalium auf das Keton wurde in gleicher Weise vorgenommen. Der Benzoylester des Ketonalkohols stimmt in seinem Verhalten mit dem Acetylester überein. Schmp. 116°. (1-β-Benzoyloxypropanoyl-4-methoxy-3-brombenzol),



0.1850 g Sbst.: 0.3798 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O. — 0.2112 g Sbst.: 0.1083 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 56.19, H 4.13, Br 22.03.  
Gef. » 55.99, » 4.30, » 21.83.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Keton des Monobromanetholdibromids.

Die Reaction wurde in der Weise ausgeführt, dass das Keton zunächst in der Kälte in überschüssiger, concentrirter Salpetersäure gelöst wurde, wobei langsam eine Reaction eintrat, die durch Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade vollendet wurde. Das durch Umkrystallisation aus heissem Ligroin gereinigte Reactionsproduct krystallisirt in schwach gelb gefärbten, prismatischen Nadeln in sternförmiger Anordnung. Schmp. 92°.

0.1950 g Sbst.: 0.23595 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O. — 0.2500 g Sbst.: 0.2574 g AgBr. — 0.2450 g Sbst.: 7.7 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>HBr<sub>2</sub>. Ber. C 32.70, H 2.46, N 3.82, Br 43.58.  
Gef. » 33.00, » 2.73, » 3.60, » 43.81.

Es kommt dem Körper daher die Zusammensetzung einer Mononitroverbindung zu, und er besitzt die Constitution eines 1-β-Brompropanoyl-3-brom-4-methoxy-nitrobenzols.

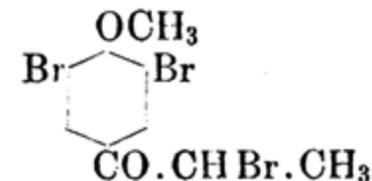
Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Monobromanetholdibromid.

Die Reaction wurde in gleicher Weise, wie soeben beschrieben, ausgeführt. Sie verlief ausserordentlich heftig. Das Reactionsproduct wurde aus heissem Ligroin umkrystallisirt und erwies sich, wie Schmelzpunkt und Analyse ergab, als identisch mit dem aus p-β-Brompropenyldibromanisol erhaltenen Keton, das weiter unten eingehend beschrieben wird.

0.2437 g Sbst.: 0.2668 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 0.1129 g Sbst.: 0.1582 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 29.92, H 2.24, Br 59.95.  
Gef. » 29.86, » 2.26, » 59.62.

Diese merkwürdige Reaction, auf die schon in der Einleitung verwiesen wurde, führt vom Monobromanetholdibromid zum 1-β-Brompropanoyl-4-methoxy-3.5-dibrombenzol,



Es tritt wohl unter dem Einfluss der Säure zunächst eine Umlagerung und hierauf Oxydation zum Keton ein. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde das entstandene Keton in Dibromanissäure übergeführt, welche durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurde.

Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 gelang es, das Dibromanetholdibromid direct in Dibromnitranisol<sup>1)</sup> überzuführen. Schmp. 123°. Aus 5 g Dibromanetholdibromid wurden 3 g Dibromnitranisol erhalten.

0.1958 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. N 4.50. Gef. N 4.78.

Darstellung des Dibromanetholdibromids.

Hell und v. Günthert<sup>2)</sup> beschrieben zuerst ein Dibromanetholdibromid in zwei Modificationen (Schmp. 113° und 89°), das sie aus Monobromanetholdibromid und Brom erhielten. Da ihre Methode äusserst unbefriedigende Resultate ergab, versuchte Breuninger<sup>3)</sup>, dieselbe zu verbessern, ohne jedoch wesentlich günstigere Erfolge zu erzielen.

Bei meinen Versuchen, grössere Mengen dieses Materials darzustellen, erhielt ich selbst aus 100 g Monobromanetholdibromid nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, Ref. 253 [1884]; Gaz. chim. ital. 14, 9.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 193—210.

<sup>3)</sup> Dissertation, Erlangen.

geringe Mengen der Modification des Dibromanetholdibromids vom Schmp. 89°, neben unverändertem Ausgangsmaterial und nicht weiter zu reinigenden, harzigen Schmierem. Ich verliess daher diese äusserst umständliche und zeitraubende Herstellungsweise.

Da nun Brom auf Monobromanetholdibromid äusserst träge einwirkt, dagegen bei Ueberführung von Anethol in diese Tribromverbindung eine lebhaft Reaction unter bedeutender Wärmeentbindung stattfindet, versuchte ich, Anethol direct in Brom einzutragen.

Das Anethol wurde aus einem Scheidetrichter tropfenweise in etwas mehr als die theoretische Menge Brom, die sich in einem mit Rückflusskühlung versehenen Kolben befand, unter zeitweiligem Hin- und Her-Bewegen des Kolbens einfließen gelassen.

Es fand hierbei energische Einwirkung statt, nach deren Beendigung die Masse bald erstarrte und nun einen festen, krystallinischen Kuchen darstellte, von dem man das überschüssige Brom entfernen und zur nächsten Bromirung verwenden konnte. Den Kuchen zerkleinerte ich und liess ihn nun einige Tage unter dem Abzug stehen, wobei bräunliche, feste Stücke resultirten. Dieselben wurden in möglichst wenig Petroläther durch Erhitzen am Rückflusskühler gelöst, wobei sich beim Erkalten eine filzartige Krystallmasse abschied; dieselbe wurde mit etwas Petroläther ausgewaschen und noch zwei Mal aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Es wurden hierbei äusserst feine, nadelförmige, farblose Krystalle von sehr voluminöser Beschaffenheit erhalten. Sie sind geruchlos, lösen sich in Aether, Petroläther, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Schmp. 112°. Da Breuninger für das Dibromanetholdibromid den Schmp. 113° angiebt, so war ich zuerst der Meinung, es läge dieser Körper vor. Bei einer näheren Untersuchung zeigte es sich aber, dass ich ein Pseudoketobromid erhalten hatte, das weiter unten näher beschrieben wird.

Bei der Untersuchung der Lauge fand ich, dass darin ein Tetrabromid enthalten war. Ich goss die noch von Brom braun gefärbte Lauge in flache Krystallisirschalen, wo sich beim Verdunsten des Petroläthers grosse Krystalle ausschieden. Dieselben wurden mit etwas Alkohol gewaschen und aus Petroläther umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmp. 101.5° zeigten. Sie erreichten eine ausserordentliche Grösse und waren gut ausgebildet.

In Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Alkohol waren sie leicht löslich, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2152 g Sbst.: 0.2020 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 0.1738 g AgBr.

Die Formel für das Dibromanetholdibromid verlangt:

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 25.71, H 2.14, Br 68.66.

Gef. » 25.60, » 2.20, » 68.60.

Die Ausbeute an Dibromanetholdibromid nach dem von mir angegebenen Verfahren konnte bis auf 60 pCt. der Theorie gebracht

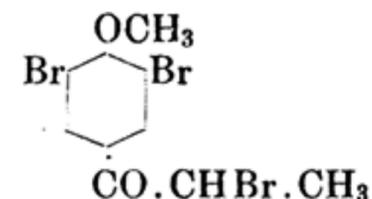
werden. Am günstigsten gestaltete sie sich bei raschem Einfließen des Anethols in das Brom, etwa 3 Tropfen in 2 Secunden, oder wenn man auf 200° erwärmtes Anethol rasch in das Brom einfließen liess<sup>1)</sup>.

Eine Ausbeute von 35 pCt. der theoretischen Menge an Pseudoketobromid konnte erhalten werden, wenn man das Anethol langsam in das Brom eintrug; um Erwärmung und das damit verbundene Entweichen des Bromwasserstoffes zu verhindern.

Zur Reinigung des nach Verjagung des unverbrauchten Broms (was durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder durch Ueberleiten eines Luftstromes geschehen kann) zurückbleibenden, rasch erstarrenden Reaktionsgemisches kann man dieses auch zunächst mit Alkohol oder Ligroin zur Entfernung der gebildeten Harze anreiben oder mehrmals aus Aether umkrystallisiren. Auf diese Weise erhält man rasch ein reines Product.

#### Constitutionsbeweis für das Dibromanetholdibromid vom Schmp. 101.5°.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 auf das Dibromanetholdibromid führte zu dem bereits erwähnten Keton von der Formel:



Wurde das Dibromanetholdibromid dagegen mit verdünnter Salpetersäure 2 Tage lang unter Rückfluss gekocht, so resultirten neben diesem Keton bereits Dibromanisäure vom Schmp. 207°, in welcher den Bromatomen die Stellung 3:5 zukommt. Fast quantitativ wird diese Säure gebildet, wenn man das Dibromanetholdibromid mit wässriger Permanganatlösung oder mit Chromsäureeisessig oxydirt. Eine Brombestimmung ergab:

0.2059 g Sbst.: 0.2051 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.69.

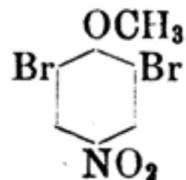
Ebenso unzweifelhaft wurde die Stellung der Bromatome zur Methoxylgruppe im Dibromanetholdibromid durch directe Ueberführung desselben in 2.6-Dibrom-4-nitroanisol nachgewiesen.

5 g Dibromanetholdibromid wurden in 20 g rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) gelöst. Die Reaction musste durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden. Das Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen,

<sup>1)</sup> Dasselbe Dibromanetholdibromid wird auch sehr leicht in etwa 40 pCt. Ausbeute erhalten, wenn man Anetholdibromid in überschüssiges Brom einträgt.

die sich abscheidende, feste Masse mit Ammoniumcarbonat behandelt, wobei nur eine geringe Menge in Lösung ging, und hierauf aus Alkohol-Aether (1:2) umkrystallisirt.

Das so erhaltene Dibromnitroanisol ist identisch mit dem von Balbiano<sup>1)</sup> dargestellten vom Schmp. 123<sup>o</sup>, dem folgende Constitution zukommt:



Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1917 g Subst.: 7.3 ccm N (17<sup>o</sup>, 744 mm).

$C_7H_5O_3NBr_2$ . Ber. N 4.5. Gef. N 4.35.

Die Stellung der Bromatome in der Propylgruppe wird weiter unten bewiesen werden.

Einwirkung von Alkohol auf das Dibromanetholdibromid (Schmp. 101.5<sup>o</sup>).

Sowohl absoluter Aethylalkohol als auch absoluter Methylalkohol blieben selbst nach 24-stündigem Kochen ohne Wirkung auf das Dibromanetholdibromid. Aus dem Alkohol krystallisirte beim Verdunsten desselben vollkommen unverändertes Ausgangsproduct. Dieses Verhalten ist gänzlich verschieden von dem des Monobromanetholdibromids gegen Alkohol. Die verschiedene Anzahl der im Kerne befindlichen Bromatome dürfte wohl kaum eine genügende Erklärung dafür bieten, worauf im theoretischen Theile bereits eingegangen wurde.

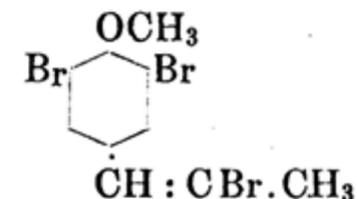
Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibromanetholdibromid (Schmp. 101.5<sup>o</sup>).

Auf ein Mol.-Gew. dieses Körpers liess ich zuerst ein Mol.-Gew. Natriumäthylat einwirken, indem ich 0.25 g Natrium in wasserfreiem Alkohol auflöste und 5.0 g des Tetrabromids eintrug. Es wurde am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war, wobei eine Abscheidung vom Bromnatrium beobachtet werden konnte. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt, mit Wasser mehrmals gewaschen und der ätherische Auszug mit Chlorcalcium entwässert. Der Aether hinterliess grosse Krystalle, die sehr leicht in Alkohol, Petroläther, Chloroform, Benzol und Aether löslich waren und mehrmals aus Petroläther umkrystallisirt wurden. (Schmp. 58<sup>o</sup>.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, Ref. 253 [1884]; Gaz. chim. ital. 14, 9.

0.2001 g Subst.: 0.2295 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O. — 0.1892 g Subst.: 0.2766 g AgBr.

Diese Zahlen stimmen nun auf die Formel:



Dass sich nicht ein Körper von der Formel  $R.CBr:CH.CH_3$  gebildet hat, wird bei der Oxydation des Ketons bewiesen werden.

$C_{10}H_9OBr_3$ . Ber. C 31.16, H 2.33, Br 62.33.

Gef. » 31.25, » 2.44, » 62.27.

Hat sich obige Verbindung gebildet, so besteht in der in *p*-Stellung befindlichen Propenylgruppe zwischen den ersten beiden Kohlenstoffatomen doppelte Bindung, und es müssen sich demnach noch zwei Bromatome anlagern können. Ich löste daher 2 g des Körpers in reinem Aether auf und brachte in die Lösung die berechnete Menge Brom. Es fand dies bei lebhafter Addition statt unter Erwärmung und ohne jegliche Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein klares, fast farbloses Oel zurück, das im Vacuumexsiccator getrocknet wurde und hierbei keinerlei Neigung zeigte, fest zu werden. Da weder aus Aether, Chloroform, Petroläther noch Eisessig Krystalle erhalten werden konnten, so versuchte ich, einen Theil in wasserfreiem Alkohol zu lösen. Als ich zu diesem Zwecke etwas auf dem Wasserbade erwärmte, erstarrte das ungelöste Oel plötzlich krystallinisch und bildete feine, farblose Nadeln<sup>1)</sup>. Beim Umkrystallisiren aus Petroläther wurden schöne, durchsichtige Krystalle erhalten. Sie lösten sich leicht in Aether, Alkohol, Petroläther, Chloroform und Benzol, waren unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. (Schmp. 92<sup>o</sup>.)

0.1953 g Subst.: 0.3299 g AgBr.

Ber. Br 73.39. Gef. Br 73.13.

Dieses Ergebniss entspricht der Formel  $C_9H_6(OCH_3)Br_5$  (Tri-brompropyl-4-methoxy-3.5-dibrombenzol).

Verhalten des 1- $\beta$ -Brompropenyl-4-methoxy-3.5-dibrombenzol.

Diese Verbindung zeigt ein sehr eigenthümliches Verhalten, je nachdem sie aus Petroläther und Aether oder aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

<sup>1)</sup> Dieser Vorgang dürfte vielleicht mit einer molekularen Umlagerung im Zusammenhange stehen.

Die aus Aether sowie Petroläther erhaltenen Krystalle waren compact, sehr gross, farblos und durchsichtig, während die aus heissem Alkohol ausgeschiedenen zusammengesetzte Conglomerate bildeten von weissem, undurchsichtigem, porzellanartigem Aussehen. Als ich nun die aus Petroläther, Aether sowie Alkohol erhaltenen Krystalle je für sich in einem Glasschälchen trocknete und zu diesem Zweck in einen Vacuum-Schwefelsäureexsiccator brachte, bemerkte ich nach etwa 8 Tagen, dass die aus Alkohol erhaltenen Krystalle ihren Glanz verloren hatten und einzelne kleine Stückchen am Rand des flachen Schälchens feucht und zum Theil zerflossen waren. Allmählich verflüssigten sich die Krystalle vom Rande her, sodass schliesslich ein klares, farbloses, schwach, aber angenehm riechendes Oel erhalten wurde von hohem Lichtbrechungsvermögen. Dasselbe fing bald an, vom Rande her zu erstarren, sodass nach einigen Tagen eine warzenförmige, amorphe Masse entstanden war. Doch zeigte jetzt der vorher farblose Körper ein undurchsichtiges, schwach gelblich-grünes Aussehen. Er löste sich leicht in Alkohol und schied sich beim Erkalten sofort in weissen, voluminösen Nadeln aus (die aus Aether und Petroläther erhaltenen Krystalle veränderten sich dagegen auch nach längerem Stehen nicht). Im Dunkeln bemerkte ich zufällig einen starken Lichtschimmer, der von dem Becherglas ausging, in dem ich umkrystallisirt hatte. Diese Phosphoreszenz war so bedeutend, dass die Helligkeit genügte, um die Taschenuhr abzulesen, sowie die allernächste Umgebung zu erhellen.

Der Körper wurde nun noch einmal in Alkohol und dann in Petroläther umkrystallisirt, wobei sich feine, nadelförmige, geruchlose Krystalle abschieden, die farblos waren. Unter dem Mikroskope zeigten sich diese feinen Nadelchen aus einer Menge leistenförmiger Kryställchen zusammengesetzt und besaßen lebhaftere Doppelbrechung. Der Schmelzpunkt lag bei  $101^{\circ}$ , während er vorher bei  $58^{\circ}$  gelegen war. Es musste demnach durch das Zerfliessen eine chemische Veränderung vor sich gegangen sein. Daher wurden nun neuerdings 5 g der  $\beta$ -Brompropenylverbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt war, in denselben Exsiccator gebracht und zwar auf einer tarirten Glasschale. Ich fand nun bis zum Zerfliessen eine Gewichtszunahme von 0.04 g; als aber das Oel anfang, fest zu werden, stieg das Gewicht bis zum völligen Trocknen noch um 0.15 g. Demnach war eine blosse Umlagerung ausgeschlossen, da eine Gewichtszunahme von beinahe 4 pCt. stattgefunden hatte. Ein Controllversuch ergab für 1.0493 g des  $p$ - $\beta$ -Brompropenyldibromanisols eine Gewichtszunahme von 0.0346 g. Diese wurde hauptsächlich wieder während des Festwerdens beobachtet. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2267 g Sbst.: 0.2472 g  $\text{CO}_2$ , 0.0486 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1761 g Sbst.: 0.2476 g AgBr.

Nach dieser Analyse konnte die Gewichtszunahme nur durch Aufnahme von Wasser oder Sauerstoff erfolgt sein, wobei sich im ersten Falle ein  $p$ - $\beta$ -Brompropylolanisol gebildet hätte, im zweiten

aber ein Keton; doch konnte hier die Analyse allein nicht Aufschluss geben, wie aus der procentigen Zusammensetzung ersichtlich ist.

Ber. für das Keton . . . C 29.92, H 2.24, Br 59.95.

Ber. für den Alkohol . . . » 29.77, » 2.72, » 59.55.

Gef. (Durchschnittszahlen) » 29.79, » 2.32, » 59.72.

Wenn auch die Analysen, die mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurden, sehr gut auf das Keton stimmten, so konnte hier nur die Oxydation sowie Bromeinwirkung entscheiden, ob hier ein Alkohol oder Keton vorlag.

Die Oxydation wurde in Chromsäure in Eisessiglösung ausgeführt, sodass 3 Atome Sauerstoff einwirken konnten. Ich erhitzte nun längere Zeit am Rückflusskühler und versetzte hierauf die Lösung mit der 6-fachen Menge destillirten Wassers. Es wurde hierbei ein weisser, fester Körper erhalten, der, aus Alkohol zwei Mal umkrystallisirt, die gleiche Krystallform sowie denselben Schmelzpunkt zeigte.

0.0904 g Sbst.: 0.1269 g AgBr = 59.74 pCt. Br.

Es wurde somit bei der Oxydation der Körper nicht verändert, ein Beweis, dass hier ein Keton vorlag und kein Alkohol.

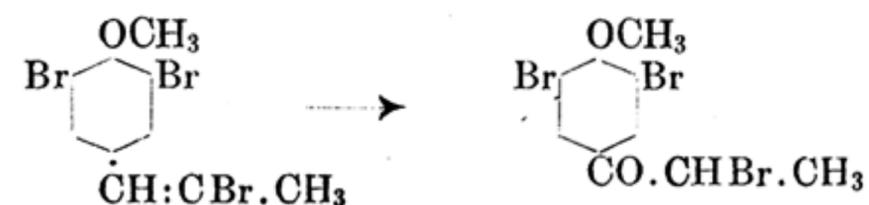
#### Bromeinwirkung.

Ferner wurden noch 2 g des Ketons in reinem Aether gelöst und ein Mol.-Gewicht Brom zugesetzt, wobei weder Addition noch Substitution beobachtet werden konnte. Beim Verdunsten des Aethers und Broms blieben schöne, farblose Nadeln zurück, die, aus Petroläther umkrystallisirt, den gleichen Schmelzpunkt wie vorher zeigten. Eine Brombestimmung bestätigte es, dass hier der unveränderte Körper vorlag.

0.1401 g Sbst.: 0.1982 g AgBr.

Ber. für Keton Br 59.95. Gef. Br 59.85.

Hiermit war also bewiesen, dass sich beim Zerfliessen von 1- $\beta$ -Brompropenyl-4-methoxy-3,5-dibrombenzol durch Sauerstoffaufnahme das Keton gebildet hatte.



Für ein Atom Sauerstoff sollte die Gewichtszunahme theoretisch 4.16 pCt. betragen, was mit der gefundenen Zahl 4.26 pCt. in genügender Uebereinstimmung steht.

Es hatte sich gezeigt, dass nur die aus Alkohol erhaltenen Krystalle der Propenylverbindung zerflossen, während die aus Aether und Petroläther unverändert blieben. Als aus diesem Grunde Controllversuche angestellt wur-

den, und zwar in einem anderen Exsiccator, der mit reiner Schwefelsäure gefüllt war, zerfloß auch die aus Alkohol gewonnenen Krystalle nicht mehr. Zur Erforschung des Grundes wurden nun mehrere Proben unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt:

Hierbei machte ich nun die Beobachtung, dass alle auch nach wochenlangem Stehen vollständig unverändert blieben, nur die Probe in dem zuerst benützten Exsiccator zerfloß und wandelte sich in das Keton um. Da ich diesen Schwefelsäureexsiccator, der zum Evacuieren mittels der Wasserstrahlpumpenpumpe eingerichtet war, öfters dazu benutzt hatte, Körper, die in ätherischer Lösung bromirt waren, von den letzten Resten von Aether zu befreien, worin man noch etwas überschüssiges Brom sowie Bromwasserstoff enthalten war, wusste die Schwefelsäure des fraglichen Exsiccators auch Bromwasserstoff und Brom absorbirt haben.

Um zu sehen ob diesem Umstande die Oxydation zuzuschreiben war, brachte ich in einen mit reiner Schwefelsäure gefüllten Exsiccator etwas Bromwasserstoff. Hierbei wurde nun beobachtet, dass sich die Krystalle schon am nächsten Tage verflüssigten und bald zum Keton erstarrten.

Weiter fand ich, dass die aus Alkohol gewonnenen Krystalle deshalb leichter flossen, weil sie voluminöse Conglomerate bildeten, während die Aether- und Petroläther grösser und compacter waren und daher schwerer angreifbar. Wurden sie zerrieben und auf die angegebene Weise behandelt, so liessen sie sich in das Keton überführen.

Vergleicht man diese Resultate mit den von Hell und Hollenberg bei der Anetholdibromid- und Monobromanetholdibromid erhaltenen, so ergeben sich interessante Unterschiede in Bezug auf den Verlauf der Wirkung des Natriumäthylats.

Während in den bromärmeren Verbindungen durch das Natriumäthylat der Ersatz des in  $\alpha$ -Stellung befindlichen Bromatoms durch die Aethoxygruppe stattfindet, dann weiterhin die Abspaltung des in  $\beta$ -Stellung befindlichen Broms als Bromwasserstoff eintritt, findet bei dem bromreichen Dibromanetholdibromid die Abspaltung von Bromwasserstoff statt und es entsteht ein  $\beta$ -Brompropenyl-derivat. Dieses wird bei Gegenwart von Bromwasserstoff als Katalysator in eigenartiger Weise durch den Luftsauerstoff zu einem bromhaltigen Keton oxydirt.

Wenn man das frisch dargestellte Keton aus Alkohol-Aether oder Petroläther umkrystallisiert, so scheiden sich rasch feine, blendend-weiße Kryställchen aus, die ein auffallend starkes Leuchten zeigen. Ein kurzes Erwärmen der Flüssigkeit erhöhte die Lichtabgabe bedeutend; ebenso zeigten die trocknen Krystalle bei Handwärme starke Phosphoreszenz, doch nicht so stark wie die eben umkrystallisirten. Behufsfeststellung, ob es sich hier um eine Ausstrahlung von absorbirtem Licht oder von eigenem Leuchten handelte, wurde etwas von

diesem Keton in einem Dunkelzimmer hergestellt. Es zeigte aber die gleichen Lichterscheinungen. Im Spectrum zeigte das Licht eine grüne Linie, auch wirkten die Strahlen auf photographische Platten ein. Eine Einwirkung der von der Substanz ausgesandten Strahlen auf ein Elektroskop konnte nicht beobachtet werden. Bei längerem Aufbewahren verlor das Keton die Eigenschaft, zu leuchten, ebenso beim Erwärmen mit Chromsäure. Diese Lichterscheinungen sind wohl nach der Eilhard-Wiedemann'schen Terminologie<sup>1)</sup> als Chemilumineszenz zu bezeichnen. Es liegt die Annahme nahe, dass dieselben sowohl mit dem Oxydationsvorgange im Zusammenhange stehen, als auch durch die Umlagerung eines als Zwischenproduct anzunehmenden Alkohols in das Keton bewirkt werden. Eine analoge Umlagerung findet ja beispielsweise, wie von Pond, Erb und Ford<sup>2)</sup> beobachtet, bei der Bildung des  $p$ - $\beta$ -Brompropanoyl-monobromanisols aus Monobromanetholdibromid statt. Lumineszenzerscheinungen wurden bei solchen Vorgängen z. B. von Lenard und Wolf<sup>3)</sup>, Bronislaw Radizewski<sup>4)</sup>, Armstrong und Lowry und Crookes<sup>5)</sup> beobachtet. Die Intensität derselben erhöht sich durch Krystallisationsvorgänge, Reiben der Krystalle und mit der Temperatur, was auch in dem hier vorliegenden Falle beobachtet wurde. Es ist somit als Begleiterscheinung der Chemilumineszenz Krystallo-, Tribo- und Thermo-Lumineszenz vorhanden.

#### Oxydation des 1- $\beta$ -Brompropenyl-4-methoxy-3.5-dibrombenzols.

Nachdem sich die leichte Oxydirbarkeit dieser Verbindung durch den Luftsauerstoff erwiesen hatte, war es von Interesse festzustellen, wie ein anderes Oxydationsmittel einwirkt. Es wurde hierzu Chromsäure, in Eisessig gelöst, verwendet und am Rückflusskühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Lösung in Wasser eingetragen, wobei sich ein Niederschlag bildete, der durch Absaugen und Auswaschen gereinigt wurde.

Er löste sich leicht in Aether, Alkohol, kaustischen, sowie kohlen-sauren Alkalien, in Letzteren unter Kohlensäureentwicklung. Der Niederschlag wurde nun durch Auflösen in Sodalösung und Ausfällen durch verdünnte Schwefelsäure gereinigt, wobei sich voluminöse, weisse Flocken ausschieden, die nach dem Absaugen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert wurden (Schmp. 207°).

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik 34, 449 [1888].    <sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1902 I, 1162.

<sup>3)</sup> Ann. d. Physik 34, 918—925 [1888].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 70, 321 [1887]; ebenda 13, 1742 [1880].

<sup>5)</sup> Chem. Centralblatt 1903, II, 1159.

0.1670 g Sbst.: 0.2009 g AgBr. — 0.1671 g Sbst.: 0.1885 g CO<sub>2</sub>, 0.0315 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 30.96, H 1.90, Br 51.61.  
Gef. » 30.71, » 2.08, » 51.05.

Demnach hatte sich Dibromanissäure gebildet.

Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Natrium auf Dibromanetholdibromid.

Zuerst liess ich ein Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 1 Mol.-Gew. des Tetrabromids einwirken, indem ich 0.85 g Natrium in wasserfreiem Alkohol zu Natriumäthylat auflöste und 17 g Dibromanetholdibromid zufügte.

Ich erhielt auf die schon angegebene Weise 13.5 g der  $\beta$ -Brompropenylverbindung, auf die ich nun ein zweites Mol. Natriumäthylat einwirken liess. Hierbei wurde Natrium im Ueberschuss angewandt und am Rückflusskühler erhitzt. Die Einwirkung ging sehr langsam vor sich, indem sich erst nach 4-stündigem Erhitzen etwas Bromnatrium abschied. Ich liess daher weitere 4 Stunden einwirken, destillirte dann den Alkohol ab, nahm das zurückbleibende Oel im Aether auf und schüttelte mehrere Male mit Wasser aus. Der Aether wurde nun nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestillirt, wobei ein röthliches Oel zurückblieb, das einen eigenthümlichen Geruch besass und sich im Vacuum destilliren liess. (Der wässrige Auszug wurde angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, doch hinterliess der Aether keinen Rückstand.) Der Hauptantheil des erhaltenen Oeles ging unter 20 mm Druck bei 208—211° über und bei einer Rectification unter einem Druck von 18 mm bei 200—205°. Ich erhielt hierbei ein ziemlich leicht bewegliches Oel, das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Da es keine Neigung zeigte, fest zu werden, wurde es analysirt.

0.1289 g Sbst.: 0.1800 g AgBr. — 0.1527 g Sbst.: 0.1797 g CO<sub>2</sub>, 0.0367 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O. Ber. C 39.44, H 2.62, Br 52.63.  
Gef. » 32.09, » 2.66, » 59.34.  
Ausgangsmaterial » 31.16, » 2.33, » 62.33.

Demnach hatte das zweite Molekül Natriumäthylat sehr wenig eingewirkt, was sich auch daraus ergab, dass sich nach einigen Wochen Krystalle abschieden, die den Schmp. 58° zeigten und sich als die unveränderte  $\beta$ -Brompropenylverbindung erwiesen.

Pseudo-*p*-dibrompropyl-dibromphenol  
(Pseudotetrabrompropylphenol).

Bei der Bromirung des Anethols in überschüssigem Brom wurde, wie schon erwähnt, neben dem Dibromanetholdibromid eine Substanz vom Schmp. 112—113° erhalten. Die Analysen derselben wiesen auf:

0.2207 g Sbst.: 0.0415 g H<sub>2</sub>O, 0.1962 g CO<sub>2</sub>. — 0.2055 g Sbst.: 0.3424 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>O. Ber. C 23.89, H 1.77, Br 70.79.  
Gef. » 24.26, » 2.09, » 70.90.

Es lag daher die Annahme nahe, dass eine Abspaltung der Methylgruppe stattgefunden hatte, was ja durch den in dem überschüssigen Brom sich lösenden Bromwasserstoff, der sich bei der Reaction reichlich bildet, leicht geschehen konnte.

Die Methoxylbestimmungen ergaben ein negatives Resultat. Da aber auch die Möglichkeit zu erwägen war, dass die beiden in Orthostellung zur Methoxylgruppe befindlichen Bromatome eine Abspaltung der Methylgruppe hinderten, so musste auch das Dibromanetholdibromid daraufhin geprüft werden. Thatsächlich ergab hier die Bestimmung ebenfalls ein negatives Resultat, während sie, wie vorauszusehen, an dem Monobromanetholdibromid glatt ausführbar war. Die Ansicht, dass die Methylgruppe abgespalten wurde, musste aber aufrecht erhalten werden, da die Substanz gegen Wasser, verdünnte Alkalien und gegen Natriumäthylat, sowie gegen Oxydationsmittel und gegen Salpetersäure vollkommen das Verhalten eines Pseudobromides<sup>1)</sup> zeigte. Es wurde daher der Versuch gemacht, in Nachahmung der bei Bromirung des Anethols vor sich gehenden Reaction von dem Dibromanetholdibromid durch Abspaltung der Methylgruppe zu diesem Körper zu gelangen.

Einwirkung von gesättigter Bromwasserstoff-Eisessiglösung auf das Dibromanetholdibromid.

Wie schon erwähnt, spaltet das Dibromanetholdibromid, mit rauchender Jodwasserstoffsäure nach Herzig und Zeisel behandelt, kein Jodmethyl ab. Auch als die Substanz mit Bromwasserstoff-Eisessiglösung 3 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erwärmt wurde, konnte nur unverändertes Material zurückgewonnen werden. Es wurde daher der Versuch bei höherer Temperatur und höherem Drucke wiederholt.

5 g Dibromanetholdibromid wurden mit 50 ccm unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig 3 Stunden lang im Einschlussrohr auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct schied sich beim Erkalten in langen, haardünnen Nadeln aus, die abgesaugt wurden; aus der zurückbleibenden Lauge konnte durch Eintragen derselben in Eiswasser noch eine kleine Menge dieser Substanz gewonnen werden. Durch Umkrystallisation aus Petroläther erhielt ich 4 g vollkommen reine Substanz vom Schmp. 112—113°, die alle Reactionen der auch bei

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Zincke, Ann. d. Chem. 320, 180; 322, 174.

Bromirung des Anethols erhaltenen Substanz zeigte und sich mit dieser durch Analyse und Schmelzpunkt (Mischprobe) identisch erwies.

Dieser Körper muss seinem Verhalten nach als zu der Körperklasse der von Zincke<sup>1)</sup> beschriebenen Pseudobromide gehörig angesehen werden.

#### Pseudo-*p*-Bromacetoxypropyl-Dibromphenol.

Das Pseudobromid wurde mit überschüssigem Bleiacetat in Eisessig längere Zeit auf 70° erwärmt. Es trat Abscheidung von Bleibromid ein. Nach dem Abfiltriren desselben wurde unter Umrühren mit Wasser versetzt, wobei ein krystallinisches Pulver ausfiel, das aus Chloroform-Ligroïn oder aus Aether umkrystallisirt wurde. Dieser Körper ist leicht löslich in Benzol und bleibt beim Verdunsten aus Alkohol in grossen, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 107—108° zurück. Mit Alkalien erwärmt, giebt er eine gelbe Lösung.

0.2041 g Subst.: 0.2684 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$ . Ber. Br 55.68. Gef. Br 55.96.

Berlin, im März 1904. Techn. Hochschule, organ. Laboratorium.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 320, 180; 322, 174.