

595 Paul Hoering:

Ueber die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen.

III. Mittheilung: Ueber das Verhalten des Anethol-dibromids und Isosafrol-dibromids bei der Oxydation.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ habe ich die Beobachtung, dass mit dem Eintritt von mehreren Bromatomen in den aromatischen Kern die Dibromide der Propenylphenoläther ein anderes Verhalten²⁾ gegen alkoholisches Alkali wie die nicht oder nur einfach bromirten, leicht reactionsfähigen und in bekannter Weise in α -Ketone überführbaren Verbindungen zeigen³⁾, durch die Annahme einer labilen Pseudoform⁴⁾ für die Letzteren zu erklären versucht. Als wesentliche Stütze für diese Annahme wurde der Umstand angeführt, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Monobromanetholdibromid ohne Austritt von Brom ein Keton bildet, das 2 Bromatome im Kern enthält⁵⁾. Dieser Beobachtung konnte bei Fortsetzung meiner Versuche, weitere Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob bei der Addition von Brom an die aromatischen Propenylphenoläther nicht von vornherein eines der Bromatome in den Kern tritt, das gleiche Verhalten des Anetholdibromids gegen Salpetersäure an die Seite gestellt werden. Dasselbe liefert gleichfalls bei ganz gemässigter Einwirkung ohne jede sichtbare Abspaltung von freiem Brom reichliche Mengen des im Kern bromirten Ketons $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Dieses wurde auch bei zahlreichen Versuchen mit Chromsäure und Eisessig als Hauptproduct erhalten. Eine genaue Untersuchung sämtlicher entstandenen Nebenproducte, deren Reini-

gung allerdings sehr grosse Schwierigkeiten entgegenstanden, zeigte jedoch nach der Zusammensetzung derselben mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass sich auch im Kern nicht bromirte Anetholderivate gebildet hatten. Ausserdem wurde bei der weiteren Oxydation dieser Nebenproducte mittels Kaliumpermanganat neben Bromanissäure auch Dibromanissäure beobachtet. Um nun zu entscheiden, ob die Bildung der kerngebromten Ketone nicht auf eine secundäre Wirkung von bei der Reaction dennoch entstandenem freiem Brom zurückzuführen sei, habe ich zahlreiche, sehr gemässigte Oxydationsversuche, namentlich mit Permanganat angestellt, bei denen die Oxydation des eventuell in erster Linie abgespaltenen Bromwasserstoffs vermieden werden sollte. Trotz eingehender mühsamer Untersuchung der hierbei erhaltenen Reactionsproducte konnte auf diesem Wege keine Entscheidung getroffen werden. Ich wählte deshalb einen indirecten Weg. Unter der allerdings nicht unbedingt gültigen Annahme, dass das Methoxyl an dieselbe Stelle getreten sei, wo sich vorher das Bromatom befunden, musste die Oxydation des α -Methoxy β -bromdihydrobromanethols Aufschluss geben, ob dasselbe vorher im Kern oder in der Seitenkette gestanden hatte. Der Versuch entschied für das Letztere, da in guter Ausbeute fast ausschliesslich das im Kern einfach gebromte Keton $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ erhalten wurde.

Die Oxydationsversuche beim Isosafroldibromid führten in Folge des Umstandes, dass eine Trennung und Reinigung der entstandenen Producte durch Krystallisation nicht möglich war, zu keinem Ergebniss. Dagegen wurde die Beobachtung gemacht, dass das Isosafroldibromid in Eisessiglösung bei der Einwirkung von Salpetersäure glatt das leicht bewegliche Bromatom gegen Acetoxyl austauscht unter gleichzeitiger Nitirung im Kern. An diesem Körper wurde dann, wie schon vorläufig mitgetheilt, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali zuerst die Bildung eines Propylenoxyds, $\text{R} \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, beob-

achtet. Die Bildung und das Verhalten dieser Propylenoxyde haben dann mit Sicherheit die Stellung des reactionsfähigen Bromatoms in der Seitenkette bewiesen, zugleich aber im Verein mit weiteren, von mir über das Verhalten der Dibromide gemachten Beobachtungen¹⁾ eine einfache und befriedigende Aufklärung der scheinbar recht verwickelten Verhältnisse gebracht, die mich zur Discussion der labilen Pseudoformel für die reactionsfähigen Dibromide veranlasst hatten.

Experimenteller Theil.

In 50 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.40) wurden 10 g Anetholdibromid bei -10° eingerührt und das Ganze in der

¹⁾ Diese Berichte 37, 1542 [1904].

²⁾ Vergl. Hell, diese Berichte 36, 204 [1903].

³⁾ Beim Isosafrol und seinen Bromderivaten liegen bisher über die Einwirkung von alkoholischem Alkali widersprechende Beobachtungen vor.

⁴⁾ Diese Berichte 37, 1515 [1904]. ⁵⁾ Diese Berichte 37, 1544 [1904].

¹⁾ Siehe die folg. Mittheilungen.

thauenden Eismischung stehen gelassen. Nach 10—15 Stdn. wurde die verbrauchte Säure über dem entstandenen braunen Oel durch frische ersetzt. Dieses ist nach 1—2 Tagen zu einer lockeren, aus langen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Der ätherischen Lösung derselben werden durch Bicarbonat nur kleine Mengen Harz entzogen. Sie lässt beim Verdunsten zuerst Krystalle herauskommen, ein erheblicher Theil aber bleibt ölig. Die Krystalle zeigen nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzin (60—70°) den Schmp. 98—99°. Sie bilden grosse, stickstofffreie Nadeln und geben bei der Brombestimmung den für das α -Keto- β -brom-Dihydro-brom-anethol¹⁾, $C_6H_5Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$, verlangten Werth.

0.1874 g Sbst.: 0.2191 g Ag Br.

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 49.66. Gef. Br 49.70.

Die Ausbeute beträgt im besten Fall 6 g.

Bei der Oxydation mit wässriger Permanganatlösung wurde Brom-anissäure vom Schmp. 212—213° erhalten. Das ölige Nebenproduct war stickstoffhaltig.

0.1866 g Sbst.: 0.1996 g Ag Br. — 0.2127 g Sbst.: 3.4 ccm N (22°, 763.5 mm).
Gef. Br 45.5, N 1.83.

Für das α -Keto- β -brom-Dihydro-nitro-brom-anethol, $CH_3O.C_6H_2Br(NO_2).CO.CHBr.CH_3$, das sich, wie schon früher festgestellt wurde²⁾, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das α -Keto- β -brom-dihydro-brom-anethol bildet, ist N 3.81, Br 43.60. Aus diesen Zahlen lässt sich berechnen, dass annähernd ein aus gleichen Theilen dieser beiden Körper bestehendes Gemenge neben wenig im Kern nicht bromirtem Keton vorliegt. Bei der Oxydation des Oels mit Permanganat in Acetonlösung wurde neben nicht angegriffenem Oel ein stickstoffreies Säuregemisch vom Schmp. 165—180° erhalten, das einen zwischen den Werthen für Bromanissäure (34.61 Br) und Dibromanissäure (51.59 Br) gelegenen Bromgehalt besass.

0.0340 g Sbst.: 0.0302 g Ag Br.

Gef. Br 37.8.

Die Reindarstellung des α -Keto- β -bromdihydrinitrobromanethols vom Schmp. 92° geschieht am besten durch Einwirkung von hochconcentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) durch 10—12-stündiges Stehen in der Kälte. Mit Säure vom spec. Gewicht 1.4 erfolgt eine Einwirkung nur beim Erwärmen auf dem Wasserbade, und das Nitrobromketon lässt sich nicht rein isoliren, wie die nachfolgende Analyse zeigt.

¹⁾ Wegen der Nomenclatur vergl. Auwers, diese Berichte 35, 118 [1902].

²⁾ Diese Berichte 37, 1548 [1904].

0.1641 g Sbst.: 1.9 ccm N (21.5°, 761.5 mm). — 0.1528 g Sbst.: 0.1982 g Ag Br.

Gef. N 1.32, Br 55.2.

Der hohe Bromgehalt deutet auf die Bildung von α -Keto- β -brom-Dihydro-dibrom-anethol, $CH_3O.C_6H_2Br_2.CO.CH_2.CH_3$, hin. Das hierzu nöthige freie Brom wird dadurch verfügbar, dass ein beträchtlicher Theil der Substanz zu Säuren oxydirt wird.

Einwirkung von Chromsäure auf Anethol-dibromid.

Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung wurde immer das Bromanetholketobromid als Hauptproduct erhalten. Daneben entstanden aber immer nicht zu übersehende Mengen eines Oels, das weniger Brom enthielt.

0.4374 g Sbst.: 0.4365 g Ag Br.

Gef. Br 42.5.

Dieser Werth liegt zwischen dem für das Bromanetholketobromid (49.66 Br) und dem für das Anetholketobromid (32.80 Br). Letzteres rein abzuscheiden, gelang leider nicht.

Einwirkung von Permanganat auf Anethol-dibromid.

Die Versuche wurden mit einer vierprocentigen Permanganatlösung ohne und mit Zusatz von Magnesiumsulfat ausgeführt. Anfangs wurde bei 2—5° gearbeitet, und als nach 3 Tagen keine weitere Einwirkung erfolgte, wurde bei Zimmertemperatur während der nächsten 5 Tage der allmähliche Zusatz bis zum Bestehenbleiben der Permanganatfärbung fortgesetzt.

Ohne Magnesiumsulfat wurde etwas mehr als 2 Atome Sauerstoff gebraucht. Der Hauptmenge nach wurde wie bei der Salpetersäureeinwirkung das α -Keto- β -brom-Dihydro-brom-anethol erhalten. Nach dem Umkrystallisiren schmolz es unscharf bei 94—96°, ebenso im Gemisch mit reiner Substanz (Schmp. 99°). Nach der Analyse war die Substanz nicht ganz rein.

0.2471 g Sbst.: 0.3403 g CO_2 , 0.0745 g H_2O . — 0.0492 g Sbst.: 0.0592 g Ag Br.

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$. Ber. C 37.27, H 3.13, Br 49.66.

Gef. » 37.60, » 3.40, » 51.20.

Aus den Mutterlaugen resultirte ein Oel mit 37.0 pCt. Brom.

Bei Gegenwart von Magnesiumsulfat wurde nur etwas mehr als 1 Atom Sauerstoff verbraucht. Anfangs machte sich deutlich Geruch nach freiem Brom bemerkbar. Das Reactionsproduct blieb lange ölig und besass 40.8 pCt. Brom. Es war demnach ein Gemenge des im Kern bromirten und des nicht bromirten Bromketons entstanden. Nach dem Impfen mit der kernbromirten Verbindung bildete sich nur eine sehr geringe Menge von Krystallen.

Einwirkung von Permanganat auf das α -Methoxy- β -bromdihydroanethol.

Unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurden im Verlauf von 8 Tagen zwei Atome Sauerstoff verbraucht, Neben verhältnissmässig reichlichen Mengen von reiner Anissäure wurde ein dünnflüssiges, nicht einheitliches Oel erhalten, dessen analytische Zusammensetzung keinen genügenden Aufschluss gab (C 53.4, H 6.6, Br 26.9).

I. Einwirkung von Salpetersäure auf das α -Methoxy- β -bromdihydro-brom-anethol, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$.

Diese Verbindung wurde wie das Anetholdibromid mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 behandelt und gab dabei in guter Ausbeute das α -Keto- β -brom-Dihydro-brom-anethol, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$. Dasselbe konnte durch Umkrystallisiren allerdings nur auf den Schmp. 96° gebracht werden und war etwas klebrig, doch zeigte ein Mischungsschmelzpunkt mit reinem Präparat, sowie die Analyse, dass nur geringe Mengen Nebenproducte beigemischt sein konnten. Auch Säuren waren nur in Spuren entstanden.

0.1411 g Sbst.: 0.1673 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 49.66. Gef. Br 50.50.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) auf das α -Methoxy- β -bromdihydroanethol, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, wurden neben einem Oel beträchtliche Mengen in langen, feinen Nadeln aus Petroläther herauskommender Krystalle erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei $94-95^\circ$ schmolzen und nach der Analyse vermuthlich ein mit etwas Dinitroverbindung verunreinigtes α -Keto- β -brom-Dihydro-nitro-anethol, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$, vorstellen.

0.2014 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.0668 g H_2O . — 0.1838 g Sbst.: 9.5 ccm N (10° , 747.5 mm). — 0.1808 g Sbst.: 0.1187 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. Ber. C 41.66, H 3.47, N 4.87, Br 27.76.

Gef. » 40.70, » 3.60, » 6.10, » 27.90.

II. α -Acetoxy- β -brom-Dihydro-nitro-isosafrol, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$.

10 g Isosafroldibromid, in 50 ccm Eisessig gelöst, werden mit 10 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) versetzt und 5 Stdn. sich selbst überlassen. In Wasser gegossen, sammelt sich am Boden des Gefässes ein zähes Oel, das nach dem Waschen mit Wasser und mit wenig Alkohol durch längeres Stehenlassen mit wenig Aether in ein schwach gelb gefärbtes Pulver zerfällt, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, die oben genannte Verbindung darstellt. Sie ist in Benzol

leicht, in Alkohol und Petroläther schwer löslich und bildet gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 113° .

0.2031 g Sbst.: 0.3090 g CO_2 , 0.0588 g H_2O . — 0.2244 g Sbst.: 8.8 ccm N (19° , 761 mm). — 0.1923 g Sbst.: 0.1041 g AgBr. — 0.1576 g Sbst.: 0.0862 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NBr}$. Ber. C 41.62, H 3.47, N 4.95, Br 23.12.

Gef. » 41.43, » 3.21, » 4.45, » 23.04, 23.27.

Die Ausbeute betrug 3.1 g. Wird der Eisessig durch Essigsäureanhydrid ersetzt, wobei das Eintragen der Salpetersäure unter Kühlung erfolgen muss, so erhöht sich die Ausbeute auf 4.1 g.

Die Anwesenheit einer Acetylgruppe wurde durch die Ester- und durch die Kakodyl-Reaction bewiesen. Bei ihrer quantitativen Bestimmung ergab sich nun, dass genau das Doppelte der berechneten Menge Alkali verbraucht wurde und das durch Verdünnen mit Wasser ausgefällte Verseifungsproduct vollständig bromfrei war.

1.2608 g Sbst.: 73.0 ccm n_{10} -KOH.

Gef. Essigsäure 17.37, Brom 23.16.

Das Verseifungsproduct stellt schwach gelbgefärbte Nadeln vor, die sogleich den richtigen Schmp. $113-114^\circ$ zeigen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Substanz ist gegen Permanganat sehr beständig, reagirt nicht mit Hydroxylamin und stellt, wie durch die Analyse bestätigt wird, das Oxyd des Nitro-isosafrols, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\cdot\text{CH}(\text{O})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, dar.

0.1811 g Sbst.: 0.3579 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1837 g Sbst.: 0.3657 g CO_2 , 0.0703 g H_2O . — 0.2110 g Sbst.: 11 ccm N (21° , 759 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 53.81, H 4.04, N 6.28.

Gef. » 53.87, » 4.27, » 6.00.

Bei der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Kali findet Verseifung des Methylenäthers statt. Es wurde ein alkalilösliches Product vom Schmp. $134-135^\circ$ erhalten, das noch näher zu untersuchen ist.

Privatlaboratorium Berlin NW., Levetzowstr. 23.