

Ueber die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen.
 V. Mittheilung: Ueber die Oxyde der Propenylverbindungen
 und ihre Umsetzungen.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Während die aus den Dibromiden durch Einwirkung von Alkohol leicht erhältlichen Aether $R.CH(OR).CHBr.CH_3$ bei der Einwirkung von alkoholischem Kali das β -Bromatom nur schwierig unter Bildung der Propylenäther $R.C(OR):CH.CH_3$ abspalten, erfolgt bei den Alkoholen selbst und bei ihren Acetylderivaten diese Abspaltung ausserordentlich leicht, und es entstehen die Propylenoxyde $R.CH.CH.CH_3$.

O

Die Einzelheiten zu dieser schon in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ berichteten Reaction folgen im experimentellen Theil dieser Abhandlung. Dieselbe soll noch durch die folgenden Beobachtungen über die Umsetzungen der Alkohole $R.CH(OH).CHBr.CH_3$, ihrer Alkyl- und Acetyl-Derivate, sowie der Propylenoxyde ergänzt werden.

Ich habe mich hauptsächlich mit den Dibromiden des Isosafrols, des Bromisosafrols und des Dibromisosafrols, sowie mit den entsprechenden Anetholderivaten beschäftigt. Mehrere der folgenden Umsetzungen wurden meist nur an den Dibromiden des Brom- und Dibrom-Isosafrols ausgeführt, weil nur bei diesen die entsprechenden Umsetzungsproducte krystallisirt sind.

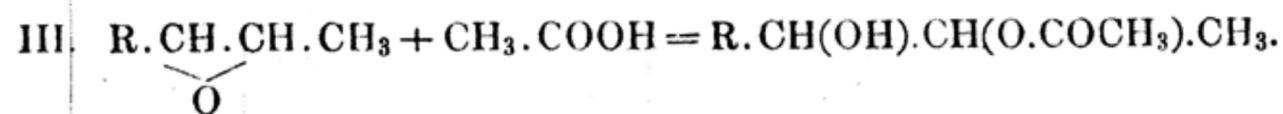
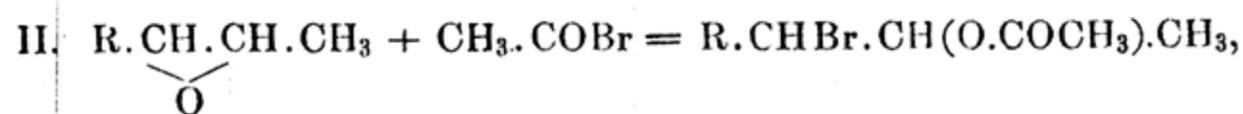
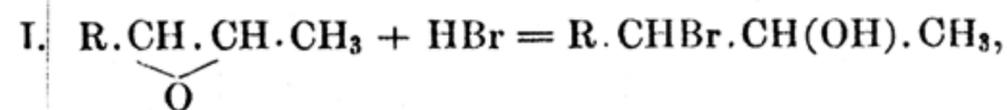
Alle drei genannten Substitutionsderivate der Dibromide werden durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung in die ursprünglichen Dibromide, durch Chlorwasserstoff in die entsprechenden Chlorobromide mit leicht beweglichem Chloratom verwandelt. Sie verhalten sich also ebenso wie die entsprechenden Derivate des Bromisoeugenoldibromids, wie dies bereits Auwers²⁾ gezeigt hat.

¹⁾ s. diese Berichte 38, 2296 [1905]. Bei Absendung dieser Mittheilung war mir entgangen, dass kurz zuvor Tiffeneau und Fourneau (vergl. Chem. Centralblatt 1905, II, 235, 237) über eine ähnliche Reaction Mittheilung gemacht haben. Sie berichten auch über die Umlagerung der erhaltenen Propylenoxyde durch blosses Erhitzen. Die Priorität für die Beobachtung einer solchen pyrogenen Umlagerung kommt jedoch Ipatiew zu, der bereits in diesen Berichten 36, 2014 [1903] über die Umlagerung des Acetylenoxyds und seines nächsten Homologen berichtete. Er bezeichnet diese Reaction, die beim Durchleiten der Dämpfe durch ein Glasrohr bei 500° beginnt, bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Contactsubstanz aber schon bei 200–300° vor sich geht, als Contactmetamerisation. Vergl. dazu auch Nef, Ann. d. Chem. 335, 193.

²⁾ Diese Berichte 35, 114 [1902].

Bei diesen Derivaten wurde ferner das auffallende Verhalten beobachtet, dass das β -Bromatom nur in den acetylierten Alkoholen $R \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CHBr \cdot CH_3$ durch Natriumacetat ersetzbar ist¹⁾; es entsteht dabei aber nicht Glykoldiacetat, sondern das β -Monoacetat. Durch Verseifung erhält man aus diesem das Glykol $R \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Beide Verbindungen reagiren ebenfalls leicht mit Bromwasserstoff und Eisessig und ersetzen mit grosser Leichtigkeit das α -Hydroxyl durch Halogen. Dabei wird aber auch das Glykol am β Hydroxyl acetyliert, sodass aus beiden Körpern dieselben Reactionsproducte, die Acetyl-derivate der isomeren β -Alkohole $R \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ entstehen. Dass sie die Constitution $R \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_3$ besitzen, ergibt sich mit Sicherheit daraus, dass sie mit den Acetyl-derivaten der α -Alkohole, dem Ausgangsmaterial, aus dem sie gewonnen werden, isomer sind. Zu diesen Glykolderivaten führt noch ein zweiter, sehr glatter Weg von den Propylenoxyden aus. Dieselben addiren mit grosser Leichtigkeit Bromwasserstoff, Acetylbromid und Eisessig. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Brückenbindung zwischen dem Sauerstoff und den beiden Kohlenstoffen stets am α -Kohlenstoffatom gelöst wird. Die Bromacetyl-Additionsproducte sind nämlich identisch mit den eben angeführten Acetyl-derivaten der β -Alkohole $R \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH_3$, die Additionsproducte des Eisessigs identisch mit den zuvor angeführten β -Acetylglykolen, und werden auch aus den Bromacetyl-Additionsproducten durch Austausch des α -Broms gegen Wasser gewonnen.

Die Anlagerung des Bromwasserstoffs, die in Benzollösung ausgeführt wurde, führt nach den Eigenschaften der sehr zersetzlichen Additionsproducte evident zu Isomeren der α -Alkohole, zu den β -Alkoholen $R \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; folgende Reaktionsgleichungen veranschaulichen diese Reactionen:



In den nach Gleichung I erhaltenen α -Brom- β -oxy-Verbindungen ist das α -Bromatom durch die benachbarte Hydroxyl-Gruppe derartig leicht beweglich, dass diese Verbindungen sich unter freiwilliger Bromwasserstoffabspaltung zersetzen. Nur bei dem Dibromisosafrolderivat,

¹⁾ Vergl. Mitth. IV, S. 3472.

dessen Dibromid mit Wasser, Alkohol usw. ebenfalls schwer reagirt, konnte das α -Brom- β -oxy-Derivat in reinem Zustand isolirt werden. Leichter fassbar sind die Bromacetyl-derivate. Beim Dibromisosafrol und Bromisosafrol konnten sie mit Wasser zu den entsprechenden Oxyacetaten umgesetzt werden, dagegen tritt beim Isosafrolderivat schon beim Aufbewahren nach kurzer Zeit eine spontane Zersetzung ein; in Folge dessen gelang es nicht, aus demselben Umsetzungsproducte des α -Bromatoms in reinem Zustand zu isoliren.

Im Einklang mit der Erscheinung, dass bei den Additionsvorgängen der Sauerstoff der Oxyde stets mit dem β -Kohlenstoff verbunden bleibt, steht offenbar, dass die Umlagerung der Oxyde durch Erhitzen oder durch Säuren zu den β -Ketonen, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, führt.

Experimenteller Theil.

A. Propylenoxyde und β -Ketone.

Die Darstellung der Oxyde erfolgt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) auf die alkoholische Lösung der α -Oxy- β -brom-dihydropropylene¹⁾. Die Abspaltung von Bromkalium erfolgt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Die nicht krystallisirenden Oxyde lassen sich durch Vacuumdestillation reinigen, wobei Einwirkung von Säuren nach Möglichkeit ausgeschlossen werden muss, weil dadurch auch bei der Vacuumdestillation Umlagerung in das Keton hervorgerufen werden kann.

Diese Umlagerung erfolgt durch Destillation unter gewöhnlichem Druck resp. durch Erhitzen, kann aber auch durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder vortheilhaft durch Erwärmen in Eisessig-Lösung unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure vorgenommen werden. Die so erhaltenen β -Ketone²⁾ reagiren im Gegensatz zu den isomeren α -Ketonen meistens mit Natriumbisulfit und lassen sich so über die Bisulfitverbindung reinigen.

Anetholoxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. Es geht bei 11 mm

Druck von 130—138° farblos über und siedet bei nochmaliger Destillation bei 132°. Es ist ein leicht bewegliches Oel von angenehmem Geruch, $D_{17} = 1.0637$. Es erstarrt auch beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht.

¹⁾ s. Mitth. IV, S. 3469.

²⁾ Vergl. diese Berichte 38, 2299 [1905]. Das β -Anetholketon ist bereits von Béhal und Tiffeneau beschrieben worden. Compt. rend. 132, 561; Chem. Centralblatt 1901, I, 831.

0.2060 g Subst.: 0.5507 g CO₂, 0.1389 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 72.91, » 7.54.

Anisyl-aceton, CH₃O.C₆H₄.CH₂.CO.CH₃. Wird Anetholoxyd (10 g) unter gewöhnlichem Druck erhitzt, so tritt bei 190° bereits ohne weitere Wärmezufuhr eine allmähliche Temperatursteigerung ein. Erhitzt man bis 220°, so findet eine äusserst stürmische Reaction unter starker Wärmeentwicklung statt; erhitzt man dann noch kurze Zeit unter Rückfluss, so geht bei der darauf folgenden Destillation bei 258—268° ein farbloses Oel über (8.3 g). Dasselbe wird durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit in eine Bisulfitverbindung verwandelt und aus dieser durch Erwärmen mit Soda-lösung wieder abgeschieden. Die so gereinigte Verbindung siedet im Vacuum bei 12 mm von 136—138°, unter gewöhnlichem Druck bei 267—269° (i. D.). Ausbeute 8 g. D₁₇ = 1.0707.

0.1858 g Subst.: 0.4991 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 73.26, » 7.23.

Zur Darstellung des Oxims wurden 3 g Keton in Alkohol gelöst, mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, versetzt und mit concentrirter Sodalösung alkalisch gemacht. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, wobei starke Trübung eintrat. Es scheiden sich allmählich schöne, lange, farblose Nadeln von einheitlichem Aussehen ab, die aber den Schmp. 58—64° zeigten. Durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther (27—35°) wurde ein Rückstand vom Schmp. 72—74° erhalten, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Petroläther (60—70°) schöne, derbe Nadeln vom Schmp. 78—79° lieferte. Aus dem niedrig siedenden Petroläther wurde ein isomeres Oxim vom Schmp. 61—62° erhalten.

Wird bei der Darstellung des Oxims überschüssiges Alkali-hydroxyd angewendet und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so zeigt das erhaltene rohe Oxim einen höheren Schmelzpunkt, der sich durch Auflösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser rasch beträchtlich erhöhen lässt, sodass sich nach dieser Methode fast nur das hochschmelzende Oxim bildet.

Die nach der zuerst beschriebenen Methode dargestellten Oxime gaben folgende Analysenresultate:

Hochschmelzendes Oxim.

0.1440 g Subst.: 10.4 ccm N (17°, 762 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. N 7.82. Gef. N 8.40.

Niedrigschmelzendes Oxim.

0.1096 g Subst.: 7.5 ccm N (21°, 765 mm).

Gef. N 7.88.

Isosafroloxyd, (CH₂O₂:)C₆H₃.CH.CH.CH₃. 100 g α-Oxy-

β-bromdihydroisosafröl, in 100 g Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 200 g Alkohol versetzt. Es schied sich sofort reichlich Bromkalium ab. Bei der wie oben angegebenen Aufarbeitung wurden 62 g eines farblosen, angenehm riechenden Oeles erhalten, das bei 12 mm Druck von 143—147° übergang. Die Ausbeute an Oxyd betrug in Bezug auf das Dibromid¹⁾ 88 pCt. der Theorie. D₁₇ = 1.2128.

0.2012 g Subst.: 0.4958 g CO₂, 0.1077 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.25, » 5.94.

Piperonyl-aceton, (CH₂O₂:)C₆H₃.CH₂.CO.CH₃. Die Umlagerung des Isosafroloxyds in das Keton tritt beim Erhitzen auf 220° lebhaft ein. Das Thermometer steigt schnell auf 280°. Bei der ersten Destillation geht das Keton von 280—290°, bei der zweiten Destillation von 280—287° über. Ausbeute 8 g aus 10 g. Nach der Reinigung über die Bisulfitverbindung siedet das Keton bei 283—284° unter gewöhnlichem Druck, von 149—151° bei 10 mm. Es ist ein farbloses Oel, das gegenüber dem angenehm riechenden Oxyd fast geruchlos ist. D_{17.5} = 1.2017.

0.1999 g Subst.: 0.4918 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.10, » 5.64.

Das Oxim wurde sogleich in Nadeln vom Schmp. 87° erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin von 87—88° schmolzen.

0.1752 g Subst.: 10.8 ccm N (18°, 749 mm).

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. N 7.25. Gef. N 7.08.

Auch das Bromanethol-dibromid wurde in üblicher Weise durch Kochen mit wässrigem Aceton in die α-Oxy-β-brom-Verbindung übergeführt, die mit alkoholischem Kali behandelt und sodann im Vacuum destillirt wurde. Das erhaltene Oxyd ging innerhalb ziemlich weiter Grenzen über. Aus 10 g Dibromid wurde eine Fraction von 2.1 g, Sdp₁₈. 165—175°, und 3.5 g, Sdp₁₈. 175—185°, erhalten — eine annähernd quantitative Ausbeute.

Fraction 175—185°: 0.1743 g Subst.: 0.1328 g AgBr.

Ber. Br 32.90. Gef. Br 32.4.

Die höher siedende Fraction ging beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Schäumen in das β-Keton über, das von

¹⁾ Vergl. Mitth. IV, S. 3469.

310—320° siedete. Es wurde durch Bildung einer Bisulfitverbindung genügend als solches charakterisirt.

Das Brom-isosafroloxyd, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2\text{Br})\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$,

siedet bei 11 mm Druck von 169—173°.

0.1598 g Subst.: 0.1168 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$ Ber. Br 31.11. Gef. Br 31.1.

Bromisosafrol- β -keton, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2\text{Br})\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

Wird das Bromisosafroloxyd vorsichtig auf höhere Temperatur erhitzt, so tritt um 250° plötzlich ein lebhaftes Aufschäumen ein, die Temperatur steigt von selbst über 300°, und die stark gebräunte Masse wird fest. Durch Auskochen mit Aether werden dunkle Krystalle erhalten, die durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle fast farblos werden. Schmp. 103—104°.

0.1493 g Subst.: 0.1090 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$ Ber. Br 31.11. Gef. Br 31.1.

Mit Bisulfit geht der Körper keine Verbindung ein, dagegen bilden sich mit Hydroxylamin zwei isomere Oxime, von denen das eine bei 147—149°, das andere bei 95° schmilzt.

Oxim I (Schmp. 147—149°).

0.1355 g Subst.: 7.1 ccm N (19°, 744 mm). — 0.0987 g Subst.: 0.0674 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$ Ber. N 5.16, Br 29.39.

Gef. » 5.90, » 29.10.

Oxim II (Schmp. 95° unrein).

0.0908 g Subst.: 4.9 ccm N (18°, 744 mm).

Ber N 5.16. Gef. N 6.1.

Auch durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Oxyd in das Keton über. Das so dargestellte Keton ist rein weiss, jedoch ist die Ausbeute noch schlechter, da ein grosser Theil sich in ein zähes Oel verwandelt. Ausserdem entsteht ein krystallisiertes Nebenproduct vom Schmp. 245—248° in sehr geringer Menge, wahrscheinlich ein Condensationsproduct.

Dibrom-isosafroloxyd, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{HBr}_2)\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$. Es

scheidet sich aus der alkoholischen Lösung bereits beim Erkalten reichlich aus; lässt sich gut aus Benzin, worin es sehr schwer löslich ist, bequemer aus Aceton umkrystallisiren und bildet grosse, farblose Nadeln vom Schmp. 134—136°.

0.1172 g Subst.: 0.1304 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$ Ber. Br 47.60. Gef. Br 47.3.

Auch aus den α -Acetyl- β -bromiden¹⁾ lassen sich durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. alkoholischen Kaliumhydroxyds die Oxyde gewinnen, indem 1 Mol.-Gew. Alkali die Verseifung des Acetats bewirkt.

Dibrom-isosafrol- β -keton, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{HBr}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3$. Das Dibromisosafroloxyd lagert sich beim Erhitzen ebenfalls in das entsprechende Keton um, jedoch findet bei der hohen Temperatur theilweise Verkohlung und Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Aus den Benzin-Auszügen krystallisirten einige unreine Nadeln vom Schmp. 115—117° aus, die erst durch Mischungsschmelzpunkt mit später anderweitig dargestelltem Keton als solches festgestellt werden konnten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstand aus dem Oxyd ein Gemisch vieler Körper, von denen sich keiner in genügender Menge rein erhalten liess. Antheile, die um 110° schmolzen, dürften das Keton enthalten; einige schön krystallisirte Nadeln, Schmp. 150—154°, sind vielleicht Dibromisosafrolglykol²⁾ (Schmp. 150—154°).

Ein besseres Anlagerungsmittel wurde schliesslich in Eisessig und Schwefelsäure gefunden. 5 g Dibromisosafroloxyd wurden unter Erwärmen in 20 g Eisessig gelöst, mit 1 ccm Schwefelsäure versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Als dann in Wasser (100 ccm) gegossen wurde, schieden sich Flocken ab, die bald krystallinische Form annahmen. Aus Aceton krystallisirten Nadeln vom Schmp. 115—117°. Das Gemisch mit den durch blosses Erhitzen erhaltenen Nadeln schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Analyse ergab für das Keton berechnete Werthe.

0.1590 g Subst.: 0.1795 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$ Ber. Br 47.60. Gef. Br 48.0.

Es wurde nur ein einziges, nicht gut krystallisirendes Oxim vom Schmp. 144—150° erhalten.

0.1896 g Subst.: 6.4 ccm N (16.5°, 742 mm). — 0.1591 g Subst.: 0.1663 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr}_2$ Ber. N 3.99, Br 45.56.

Gef. » 3.90, » 44.50.

B. Additionsreactionen der Oxyde.

Addition von Eisessig²⁾. — Isosafroloxyd (1 Theil) vermischt mit Eisessig (1 Theil) unter Erwärmung (bis 80°). Im Vacuum geht nach dem Abdestilliren des Eisessigs eine Fraction von 160—

¹⁾ Vergl. Mitth. IV, S. 3471. ²⁾ s. S. 3484.

³⁾ Für die Nomenclatur der Eisessig-Additionsproducte u. a. wurde wie bei den Dibromiden auf die Propylenkohlenwasserstoffe selbst zurückgegriffen und die Verbindungen als Glykolderivate derselben bezeichnet, z. B. $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_3$ als Isosafrolglykol- β -acetat.

180° und eine von 180—200° bei 13 mm Druck über. Beide Fractionen waren bromhaltig, da das Oxyd etwas Bromisosaftroloxyd enthielt.

Auch das Bromisosaftroloxyd mischt sich mit Eisessig unter Erwärmung und liefert ein bei 22 mm Druck von 185—210° übergehendes Destillat, das nicht fest wird. Die Brombestimmung stimmte gut mit der Annahme überein, dass sich 1 Mol. Essigsäure angelagert hat.

0.1378 g Subst.: 0.0821 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_5Br$. Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.4.

Durch Verseifen mit alkoholischem Alkali entsteht das Bromisosaftrolyglykol, $(CH_2O_2)C_6H_2Br.CH(OH).CH(OH).CH_3$. Dasselbe ist anfangs ölig und krystallisirt schlecht; Schmp. 107—109°.

0.1536 g Subst.: 0.1029 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_4Br$. Ber. Br 29.07. Gef. Br 28.5.

Dibromisosaftrolyglykol- β -acetat,
 $(CH_2O_2)C_6HBr_2.CH(OH).CH(O.C_2H_3O).CH_3$.

3 g Dibromisosaftrol wurden mit 30 g Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs ging das Oxyd in Lösung, dann schieden sich bereits einzelne Krystalle wieder aus, deren Menge beim Erkalten sehr zunahm. Aus Alkohol umkrystallisirt, behielten sie den Schmp. 186—190°. Nach der Analyse liegt die oben bezeichnete Verbindung vor.

0.1493 g Subst.: 0.1414 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_5Br_2$. Ber. Br 40.38. Gef. Br 40.3.

1 g dieses Acetats wurde mit alkoholischem Kali verseift und lieferte das Dibromisosaftrolyglykol, $(CH_2O_2)C_6HBr_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$, schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 154—155°.

0.1381 g Subst.: 0.1464 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_4Br_2$. Ber. Br 45.17. Gef. Br 45.1.

Dibromisosaftroloxyd und Essigsäureanhydrid.

Dibromisosaftroloxyd wurde unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid gelöst und kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten krystallisirte es unverändert wieder aus. Es wurde dann Essigsäure zugesetzt und wieder aufgeköcht. Beim Erkalten krystallisirte das β -Monoacetat des Glykols vom Schmp. 180—185° aus; ein Diacetat hatte sich nicht gebildet.

Addition von Acetylbromid.

3 g Isosaftroloxyd wurden mit 5 g Acetylbromid gemischt. Es tritt starke Erwärmung auf bis zum Sieden des Acetylbromids; der Ueberschuss wurde im Vacuum abgesaugt. Das zurückbleibende, schwach bräunliche Oel begann sich nach kurzer Zeit unter Entwicke-

lung von Bromwasserstoff zu zersetzen. Es wurde zur Hälfte mit Aceton und Wasser, zur Hälfte mit Methylalkohol behandelt; doch wurden nur harzartige Körper erhalten.

3 g Bromisosaftroloxyd wurden mit 10 g Acetylbromid gemischt. Es fand starke Erwärmung statt, und nach dem Abkühlen krystallisirten langsam derbe Krystalle aus, die, mit Petroläther gewaschen und im Vacuum auf Thon getrocknet, bei 133—135° schmolzen. Die Mutterlauge lieferte gleichfalls einen vollkommen festen Rückstand. Die Verbindung ist verschieden von dem α -Acetoxyl- β -bromdihydrobromisosaftrol (Schmp. 71—93°¹⁾, dagegen stimmt sie mit dem α -Brom- β -acetat (Schmp. 128—132°) aus dem Glykol- β -acetat und Eisessigbromwasserstoff²⁾ überein; das Gemisch beider schmilzt bei 128—133°.

0.1758 g Subst.: 0.1748 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Ber. Br 42.08. Gef. Br 42.3.

3 g Dibromisosaftroloxyd wurden mit 10 g Acetylbromid übergossen und zur Lösung $\frac{1}{4}$ Std. auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten kommen langsam derbe Krystalle heraus (Schmp. 130—132°). Der Mischungsschmelzpunkt mit dem α -Brom- β -Acetat³⁾ (Schmp. 128—130°), aus dem Glykol- β -Acetat und Eisessig-Bromwasserstoff liegt bei 129—130° und erweist die Gleichheit beider Körper.

0.1426 g Subst.: 0.1765 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.7.

Bromisosaftrol- α -brom- β -acetat wurde mit Natriumacetat und Eisessig kurze Zeit gekocht. Es spaltet sich leicht Bromnatrium ab. Durch Eingiessen in Wasser, Ausäthern und Verdampfen des Aethers wird ein klares Oel gewonnen, das nach der Analyse das Monoacetylglykol darstellt, mit Rücksicht auf das beim Dibromisosaftrol-derivat erhaltene Resultat vermuthlich die β -Acetylverbindung.

0.1200 g Subst.: 0.0710 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_5Br$. Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.2.

Dibromisosaftrol- α -brom- β -acetat gab beim Behandeln mit Natriumacetat und Eisessig ein aus Benzin-Benzol-Gemisch umkrystallisirbares Reactionsproduct vom Schmp. 187—190°, das, mit dem Glykol- β -monoacetat⁴⁾ gemischt, den gleichen Schmelzpunkt hatte. Es hat sich also auch hier kein Diacetat gebildet, sondern das α -Bromatom ist durch Hydroxyl ersetzt worden. Dasselbe Product wurde aus dem α -Brom- β -Acetat neben geringen Mengen des Glykols (Schmp. 150—155°) auch durch Kochen mit Aceton und Wasser erhalten.

¹⁾ s. Mittheilung IV, S. 3471.

²⁾ s. diese Mittheilung, S. 3487.

³⁾ s. S. 3488.

⁴⁾ s. S. 3484.

was für die angenommene Constitutionsformel des Eisessig-Additionsproductes als beweisend angesehen werden kann.

Addition von Bromwasserstoff.

5 g Isosafroloxyd wurden in 10 g Benzol gelöst und die Lösung mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt. Es tritt starke Erhitzung ein, sodass viel Benzol verdampft; die Lösung färbt sich dunkel und scheidet ein braunes Harz ab. Nach mehrtägigem Stehen war es mit einer krystallinischen Kruste überzogen. Durch Anrühren mit Aceton ging das Harz in Lösung, und es blieben weisse Krystalle zurück, die, aus Benzol umkrystallisirt, kleine, derbe, bromfreie Körnchen vom Schmp. 240—242° bildeten. Das Harz wurde aus der Aceton-Lösung durch Benzol als rothbraunes Pulver gefällt. Der Versuch wurde nochmals wiederholt und sobald Bromwasserstoff entwich, dieser und das Benzol abgesaugt. Es hinterblieb ein fast farbloses, klares Oel, das im Exsiccator über Kaliumhydroxyd über Nacht sich vollständig zu einem braunen Harz zersetzte, das Bromwasserstoff ausstieß. Auch aus diesem Product konnten die Krystalle vom Schmp. 240—241° gewonnen werden.

Eine Analyse derselben deutet darauf hin, dass sie aus 2 Mol. der Verbindung $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CHBr}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3)$, durch Austritt von 1 Mol. Wasser und 2 Mol. Bromwasserstoff entstanden sind.

0.1228 g Sbst.: 0.3212 g CO_2 , 0.0623 g H_2O . — 0.0976 g Sbst.: 0.2566 g CO_2 , 0.0491 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 70.98, H 5.36.
Gef. » 71.30, 71.7, » 5.70, 5.6.

Bei nochmaliger Wiederholung des Versuches in ätherischer Lösung unter Eiskühlung wurde beim Absaugen im Vacuumexsiccator der ganze Rückstand krystallinisch, zersetzte sich aber sofort, sobald er Zimmertemperatur angenommen hatte, unter Verflüssigung und Ausstossung von Bromwasserstoff. Bei sofortiger Aufarbeitung mit Methylalkohol, mit wässrigem Aceton und mit alkoholischem Kali konnten in allen Fällen neben einer kleineren oder grösseren Menge des Körpers vom Schmp. 240° nur harzige Producte erhalten werden.

3 g Brom-isosafroloxyd gaben, mit Bromwasserstoff in Benzol behandelt, unter starker Erwärmung ein im Vacuum als klares, dickes, schwach gefärbtes Oel zurückbleibendes Product, das schon nach zweitägigem Stehen sich bereits zu zersetzen anfing. Die Analyse ergab für das α -Brom- β -oxydihydrobromisosaafrol, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CHBr}.\text{CH}_3)$, bereits zu wenig Brom.

0.1600 g Sbst.: 0.1659 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$. Ber. Br 47.31. Gef. Br 44.1.

Beim Erhitzen einer Probe mit Eisessig entwich Bromwasserstoff, und aus dem Rückstand wurde das β -Keton¹⁾ (Schmp. 100—102°) gewonnen.

0.0918 g Sbst.: 0.0674 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 31.11. Gef. Br 31.2.

Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die benzolische Lösung des Dibrom-isosafroloxyds schieden sich reichlich Krystalle aus, die den Schmp. 121—123° hatten und sich als durchaus beständig erwiesen. Aus 5 g entstanden 4.4 g α -Brom- β -oxy-Dihydro-dibromisosaafrol, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{HBr}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CHBr}.\text{CH}_3)$.

0.1401 g Sbst.: 0.1886 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_3$. Ber. Br 57.53. Gef. Br 57.3.

Bei der Einwirkung von wässrigem Aceton und von Methylalkohol bildeten sich auch hier Harze, in denen sich wohl einzelne Krystalle abschieden, deren Reinigung jedoch wegen der geringen Menge nicht möglich war.

C. Umsetzungen der α -Oxyderivate.

Die Derivate der Dibromide, die in α -Stellung eine Hydroxyl-, Acetoxyl- oder Alkoxy-Gruppe enthalten, bilden beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in ihre Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur die α -Bromverbindungen zurück. Dieselbe Reaction zeigen auch die Glykolderivate, die, wie im Vorhergehenden beschrieben, aus den Oxyden durch Addition von Eisessig oder durch Einwirkung von Natriumacetat auf die Bromacetyl-Additionsproducte derselben entstehen, sowie die Glykole selbst. Einige der Reactionsproducte fallen als schwer löslich direct rein aus, andere werden durch Verdampfen des Eisessigs im Vacuum gewonnen.

α -Methoxy β -bromdihydrodibromisosaafrol und α -Aethoxy- β -bromdihydrobromisosaafrol lieferten die entsprechenden Dibromide. Aus α -Oxy- β -bromdihydrodibromisosaafrol wurde mit Bromwasserstoff ein Dibromid erhalten, das 66.1 pCt. Brom enthielt (Ber. 66.65); mit Chlorwasserstoff entstand ein Chlorobromid, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{HBr}_2.\text{CHCl}.\text{CHBr}.\text{CH}_3)$, vom Schmp. 105—107°.

0.1508 g Sbst.: 0.2423 g Halogensilber.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{ClBr}_3$. Ber. ClBr_3 63.23. Gef. ClBr_3 62.6.

Bromisosaafrolglykol- β -acetat²⁾ schien sich beim Behandeln in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff nicht zu verändern. Es wurde deshalb die mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung in einer Druckflasche 1 Stunde auf 75° erwärmt. Das im Vacuum zurückbleibende

¹⁾ s. S. 3482.

²⁾ s. S. 3484.

Oel schied nach wiederholtem Umlösen aus Benzin schöne, weisse Warzen vom Schmp. 128—132° ab, die identisch mit dem Bromacetyladditionsproduct des Oxyds, $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{CH}_3$, sind.

0.1503 g Subst.: 1466 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. Br 42.08. Gef. Br 41.5.

Das Dibrom-isosafrolglykol- β -acetat¹⁾ giebt bei der gleichen Behandlung Krystalle vom Schmp. 128—130°.

0.1711 g Subst.: 0.209 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}_3$. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.1.

Das Dibrom-isosafrolglykol lieferte mit Eisessig und Bromwasserstoff in der Kälte unter gleichzeitiger Acetylierung des β -Hydroxyls dasselbe Bromacetat, wie beim vorigen Versuche. Schmp. 123—126°.

0.0933 g Subst.: 0.1156 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}_3$. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.7.

Diese Bromacetate sind isomer mit dem von Pond und Siegfried beschriebenen Bromisosafrolacetylbromid (Schmp. 73—74°) und dem von mir dargestellten Dibromisosafrolacetylbromid (Schmp. 140—142°).

3 g Bromisosafrol- α -acetyl- β -bromid wurden in 10 g Eisessig mit Bromwasserstoff behandelt. Es fielen sofort 2.3 g Bromisosafroldibromid aus vom Schmp. 100—103°. Durch einmaliges Umkrystallisiren wurde es ganz rein. Schmp. 109—111°.

2 g Dibromisosafrol- α -acetyl- β -bromid liessen sofort 1.4 g Dibromisosafroldibromid ausfallen, das bereits den Schmp. 122—125° hatte.

Auch bei dieser Arbeit erfreute ich mich der Unterstützung der HHrn Dr. Grälert und Kippe, denen ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Dr. P. Hoering's Privatlaboratorium. Berlin NW. 87.

¹⁾ s. S. 3484.