

## 22. K. Auwers und O. Müller: Ueber Bromide des Eugenols und Isoeugenols.

(Eingegangen am 30. December 1901.)

Die Einwirkung von Brom auf Eugenol und Isoeugenol, sowie deren Aether, ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Während die Anlagerung von einem Molekül Brom an die Aether dieser ungesättigten Phenole, unter gleichzeitiger Substitution im Kern, keine Schwierigkeiten bot <sup>1)</sup>, erhielt man bei analogen Versuchen mit den freien Phenolen anfänglich nur schmierige Producte, die nicht näher untersucht wurden <sup>2)</sup>. Erst Hell gelang es, im Verein mit Chasanowitz <sup>3)</sup> und Portmann <sup>4)</sup>, das Eugenol in ein gut krystallisirtes Dibromdibromid, und das Isoeugenol in ein gleichfalls wohlcharakterisirtes Monobromdibromid überzuführen; auch die Bildung eines krystallisirten Dibromids des Isoeugenols, ohne gleichzeitigen Eintritt von Brom in den Kern, wurde beobachtet, der Körper jedoch wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht näher studirt.

Auch nach der Auffindung dieser Körper haben sich die Untersuchungen fast ausschliesslich mit den Bromiden der Aether des Eugenols und Isoeugenols beschäftigt; auf die interessanten Beobachtungen, die Hell <sup>5)</sup> und Wallach <sup>6)</sup> an diesen Verbindungen machten, wird weiter unten einzugehen sein. Nur das Verhalten des Dibromeugenoldibromids gegen Alkalien ist flüchtig untersucht worden. v. Boyen <sup>7)</sup> fand, dass dieses Phenol mit Alkalien keine Salze bildet, sondern von ihnen unter Abspaltung von ein oder zwei Molekülen Bromwasserstoff in amorphe, schwer lösliche Producte übergeführt wird; Angaben, die von Gussmann <sup>8)</sup> bestätigt wurden. Andererseits konnte jedoch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in dem Bromid durch Darstellung von Säureestern nachgewiesen werden.

Wir haben diese Bromide etwas näher studirt <sup>9)</sup>, um die Frage zu entscheiden, ob paraalkylirte Phenole auch dann den Charakter

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. Wassermann, Ann. d. Chem. 179, 383 [1875]; diese Berichte 10, 236 [1877]; Ciamician und Silber, diese Berichte 23, 1167 [1890]

<sup>2)</sup> Vgl. Cahours, Ann. d. Chem. 108, 320 [1858] und Wassermann, a. a. O.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 823 [1885].      <sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 2088 [1895].

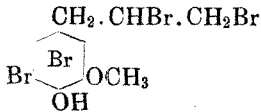
<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 2082 [1895]; Hell und Portmann, diese Berichte 29, 676 [1896].      <sup>6)</sup> Wallach und Pond, diese Berichte 28, 2714 [1895].

<sup>7)</sup> Diese Berichte 21, 1393 [1888].      <sup>8)</sup> Inaug.-Diss., Erlangen 1893.

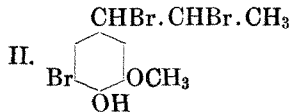
<sup>9)</sup> Mit Rücksicht darauf, dass Zincke vor einigen Jahren (Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 444 [1898]) gleichfalls eine Untersuchung des Isoeugenols nach dieser Richtung in Aussicht gestellt hat, haben wir unsere Versuche in mehrfacher Beziehung eingeschränkt.

von Pseudophenolen annehmen, wenn in dieser Seitenkette das Halogenatom sich nicht an dem mit dem Kern verbundenen Kohlenstoffatom befindet —  $\alpha$ -Stellung —, sondern an einem benachbarten oder noch weiter entfernten Atom.

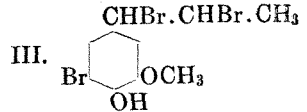
Besitzen  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständige Halogenatome die gleiche Reaktionsfähigkeit wie  $\alpha$ -ständige, so war zu erwarten, dass die drei von uns untersuchten Bromide:



ibromeugenoldibromid <sup>1)</sup>



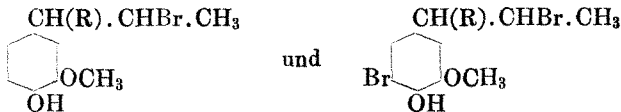
Isoeugenoldibromid



Monobromisoeugenoldibromid.

bei der Behandlung mit Alkoholen, wässrigem Aceton, Natriumacetat, organischen Basen u. s. w. schon in der Kälte sämtliches Brom der Seitenkette abspalten würden. Ist dagegen die besondere Beweglichkeit auf  $\alpha$ -ständige Halogenatome beschränkt, dann durften diese Agentien das Dibromeugenoldibromid garnicht angreifen, aus den Isoeugenolderivaten aber nur die Hälfte des Broms aus der Seitenkette herausnehmen.

Unsere Versuche haben das Letztere ergeben. Das Bromid I weist, abgesehen von seinem Verhalten gegen Alkalien, keine abnorme Reaktionsfähigkeit auf, die beiden anderen geben dagegen an kalten Methyl- oder Aethyl-Alkohol, wässriges Aceton und Natriumacetat sofort ein Atom Brom ab, gegen Eintritt der betreffenden Reste. Dabei bleibt aber die Reaction stehen; das zweite Bromatom nimmt nicht an der Umsetzung theil, auch wenn man bei höherer Temperatur arbeitet und die Agentien, z. B. Natriumacetat, in grossem Ueberschuss anwendet. Man erhält also aus diesen Isoeugenolbromiden allgemein Derivate, die dem Schema



entsprechen und im Grossen und Ganzen den Charakter gewöhnlicher Phenole besitzen.

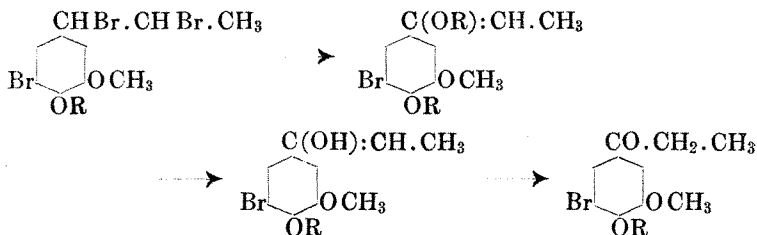
Nach den bisherigen Beobachtungen vermögen somit nur  $\alpha$ -ständige negative Substituenten einem paraalkylirten Phenol den Charakter eines Pseudophenols zu verleihen.

Noch ein paar Worte über das Verhalten dieser Bromide gegen Alkalien:

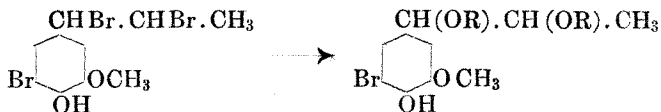
Die Stellung des zweiten Bromatoms im Kern ist nicht bekannt.

Die Angaben v. Boyen's und Gussmann's über die Unfähigkeit des Dibrom Eugenoldibromids, Salze zu bilden, sind etwas einzuschränken. Im Zustand feiner Vertheilung löst sich nämlich der Körper in verdünnter Natronlauge glatt auf und kann durch Säuren unverändert zurückerhalten werden. Das Salz, das in dieser Lösung vorhanden ist, zersetzt sich aber rasch, denn nach wenigen Augenblicken beginnt die klare Flüssigkeit sich zu trüben und eine weisse Substanz abzuscheiden; gleichzeitig lässt sich die Abspaltung von Bromwasserstoff nachweisen. Auch die Umwandlungsproducte der Isoeugenolbromide, die noch ein Bromatom in der Seitenkette enthalten, werden von wässrigen Laugen aufgenommen und zersetzen sich nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit, wobei aber die Lösung klar bleibt. Es ist anzunehmen, dass in dem einen Falle, wie bei gewissen Meta-Phenolhaloïden, Brom mit dem Wasserstoff des Hydroxyls austritt, während in den anderen Fällen wohl die Bromwasserstoffabspaltung lediglich in der Seitenkette erfolgt, doch haben wir darüber keine Untersuchungen angestellt.

Lässt man Natriumalkoholate im Ueberschuss auf die Aether des Monobromisoeugenoldibromids einwirken, so wird nach den Beobachtungen von Hell und Wallach das  $\alpha$ -ständige Bromatom durch den betreffenden Alkoholrest ersetzt, das  $\beta$ -ständige dagegen als Bromwasserstoff entfernt. Die so entstandenen ungesättigten Aether werden auffallend leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch wässrige Flüssigkeiten verseift, worauf sich die ungesättigten Alkohole zu Ketonen umlagern:



Als wir dieselbe Versuchsreihe bei dem Bromid des freien Monobromisoeugenols durchführen wollten, erhielten wir nicht Ketone, sondern Dialkyläther von gesättigten Glykolen:



Denselben Verlauf nimmt die Reaction, wenn man zunächst das  $\alpha$ -ständige Bromatom durch Hydroxyl oder Alkoxyll ersetzt und die fertige Verbindung mit überschüssigem Alkohol behandelt. Auch in

diesem Fall wird das  $\beta$ -ständige Bromatom nicht, wie bei den Isoeugenoläthern, als Bromwasserstoff abgespalten, sondern gegen den Rest des Alkohols ausgetauscht. Der Frage, wie sich diese Aether gegen verseifende Mittel verhalten, sind wir, da sie für den Zweck unserer Untersuchung belanglos war, nicht näher getreten.

Erwähnt sei noch, dass vor Kurzem Clauser<sup>1)</sup> bei der Anlagerung von Brom an Eugenolglykolsäure, neben dem normalen Additionsproduct, eine indifferente Substanz erhielt, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

### Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Monobromisoeugenoldibromids,  $C_6H_2Br(OH).(OCH_3)CHBr.CHBr.CH_3$ , wurden 10 g Isoeugenol in 16 g Schwefelkohlenstoff gelöst und dieser Lösung unter Kühlung 8 g Brom (2 Mol.-Gew.), mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, zugesetzt. Das Brom sowohl wie der Schwefelkohlenstoff waren zuvor getrocknet worden. Nach dem Zutropfen der ersten Hälfte der Bromlösung erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicken Brei von Isoeugenoldibromid, der beim Zusatz der zweiten Hälfte des Broms wieder in Lösung ging.

Nachdem die Flüssigkeit soweit wie möglich an der Luft eingedunstet war, wurde die hinterbleibende zähe Masse mit Eisessig so lange verrieben, bis sie sich in ein Krystallmehl verwandelt hatte, das abfiltrirt, gut mit Eisessig ausgewaschen und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Unsere Präparate schmolzen regelmässig constant bei  $132-133^\circ$ , während Hell und Chasanowitz den Schmelzpunkt zu  $138-139^\circ$  angeben. Als Pseudophenol löst sich dieses Bromid in wässrigen Laugen nicht auf, lässt sich aber ohne Abspaltung von Brom in Säureester überführen.

Um sein Acetat zu gewinnen, haben wir 3 g Bromid mit 10 g Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Beim Eingiessen in Wasser schied sich das Reactionsproduct zuerst ölig aus, wurde aber im Laufe von 1-2 Tagen fest und konnte aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

Der Körper bildet wasserhelle Krystalle, die bei  $131-132^\circ$  schmelzen, also fast bei der gleichen Temperatur wie das Ausgangsmaterial. Doch lässt sich die Verbindung unverändert aus Alkohol umkrystallisiren, während das freie Bromid hierbei sofort Bromwasserstoff abspaltet.

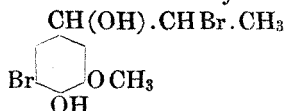
<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 22, 133 [1901].

In Aether, Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich, schwer in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Ligroin.

0.1860 g Sbst.: 0.2370 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_3Br_3$ . Ber. Br 53.93. Gef. Br 54.21.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brom-monobromdihydroisoeugenol<sup>1)</sup>,



Eine Lösung von 2 g Bromid in 10 g Aceton wurde mit 3 g Wasser versetzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbte. Nach ungefähr 10 Stunden war die röthliche Färbung in eine hellgelbe übergegangen und das Reactionsproduct vollkommen alkalilöslich. Beim Eindunsten der Lösung schied sich die neue Verbindung in dicken, farblosen Krystallen ab, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 135—136° schmolzen.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, mässig in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

0.1334 g Sbst.: 0.1486 g AgBr.

$C_{10}H_{12}O_3Br_2$ . Ber. Br 47.06. Gef. Br 47.41.

Den Methyläther des eben beschriebenen Alkohols, die Verbindung  $C_8H_2Br(OH)(OCH_3).CH(OCH_3).CHBr.CH_3$ , erhält man, wenn man eine Lösung des Bromids in der vierfachen Menge kalten Methylalkohols kurze Zeit stehen lässt und dann eindunstet. Derbe, farblose Krystalle aus Methylalkohol. Schmp. 104—105°. Leicht löslich in den üblichen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin.

0.1349 g Sbst.: 0.1438 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$ . Ber. Br 45.20. Gef. Br 45.35.

Der in analoger Weise erhältliche Aethyläther,

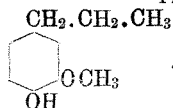


schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 78—80°. Vom Methyläther unterscheidet er sich ausserdem dadurch, dass er in Ligroin, wenn auch schwierig, löslich ist.

0.1682 g Sbst.: 0.1720 g AgBr.

$C_{12}H_{16}O_3Br_2$ . Ber. Br 43.78. Gef. Br 43.51.

<sup>1)</sup> Um in den Namen der zu beschreibenden Umwandlungsproducte des Isoeugenol- und Monobromisoeugenol-Dibromids ihre Beziehungen zu den Stammsubstanzen hervortreten zu lassen, sollen sie als Substitutionsproducte des als Dihydroisoeugenol bezeichneten Propylguajacols,



aufgefasst werden.

Monoacetat des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brom-monobromdihydroisoeugenols,  $C_6H_2Br(OH)(OCH_3).CH(O.COCH_3).CHBr.CH_3$ .

Dieser Körper wird gebildet, wenn man in eine Lösung von Monobromisoeugenoldibromid in kochendem Eisessig die äquimolekulare Menge oder einen Ueberschuss von Natriumacetat, gleichfalls in essigsaurer Lösung, zusetzt und das Ganze einige Augenblicke im Sieden erhält.

Die erkaltete Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, das Reactionsproduct mit Aether aufgenommen, dieser Auszug mehrfach mit Wasser gewaschen, über Glauber-Salz getrocknet und schliesslich eingedunstet. Es hinterblieb ein hellgelber, durchsichtiger Körper von wachsartiger Consistenz, der schon bei geringer Temperaturerhöhung schmolz. Da Krystallisationsversuche misslangen, wurde der Körper ohne weitere Reinigung analysirt.

0.2100 g Sbst.: 0.2068 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_4Br_2$ . Ber. Br 41.88. Gef. Br 41.91.

Um an der Natur dieser Verbindung keinen Zweifel zu lassen, wurde sie in ihren Benzoësäureester übergeführt, und dieser dann analysirt.

Die Schotten-Baumann'sche Methode war in diesem Falle nicht anwendbar, da der Körper durch Alkalien zersetzt wird. Dagegen gelang die Benzoylirung ohne Schwierigkeit nach dem Einhorn-Hollandt'schen Verfahren.

Zu 3.8 g der in 12 g Pyridin gelösten Acetylverbindung wurde langsam etwas über 1 Mol.-Gew. = 1.6 g Benzoylchlorid gesetzt, das Ganze über Nacht stehen gelassen und alsdann in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Hierbei schied sich das Benzoat zuerst als hellgelbes Oel ab, erstarrte aber nach wiederholtem Waschen mit Wasser und konnte aus Alkohol in kleinen, farblosen Krystallen erhalten werden. Schmp. 112—114.5°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

0.1874 g Sbst.: 0.3248 g  $CO_2$ , 0.0686 g  $H_2O$ . — 0.1764 g Sbst.: 0.1374 g AgBr.

$C_{19}H_{18}O_5Br_2$ . Ber. C 46.91, H 3.70, Br 32.93.

Gef. » 47.28, » 4.07, » 33.14.

Alle bisher beschriebenen Verbindungen, mit Ausnahme vielleicht des Benzoats, das daraufhin nicht geprüft wurde, lassen sich mit Leichtigkeit in das Monobromisoeugenoldibromid zurückverwandeln, wenn man sie in Eisessig auflöst und in die Lösung Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet. Meist scheidet sich dabei das Bromid sofort in völlig reinem Zustande aus.

$\alpha, \beta$ -Dimethoxy-monobromdihydroisoegenol,  
 $C_6H_2Br(OH)(OCH_3).CH(OCH_3).CH(OCH_3).CH_3.$

10.6 g des oben beschriebenen Methyläthers vom Schmp. 104--105<sup>o</sup> wurden in 40 g methylalkoholischer Natronlauge, die in 50 g 1 g metallisches Natrium enthielt, gelöst, die Flüssigkeit mehrere Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und der überschüssige Methylalkohol sodann verdampft. Beim Verreiben des hinterbleibenden Syrups mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure entstand eine halbfeste Masse. Da eine Reinigung der Substanz durch Destillation mit Wasserdampf wegen ihrer zu geringen Flüchtigkeit nicht möglich war, wurde sie mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mehrere Male mit reinem Wasser gewaschen, dann über entwässertem Glauber-Salz getrocknet, eingedunstet und der feste Rückstand aus wenig Alkohol nochmals umkrystallisirt.

Der so erhaltene Dimethyläther bildet derbe, farblose Krystalle und schmilzt bei 81 - 83<sup>o</sup>. In Ligroin ist der Körper schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich.

Nach den in der Einleitung erwähnten Beobachtungen von Hell und Wallach hätte an Stelle des Dimethyläthers  $C_{12}H_{17}O_4Br$  der ungesättigte Monomethyläther  $C_{11}H_{13}O_3Br$  oder das Keton  $C_{10}H_{11}O_3Br$  entstehen können. Auch eine partielle oder vollständige Verseifung des Dimethyläthers zu dem Monomethyläther des zu Grunde liegenden Glykols oder zu diesem Glykol selbst war denkbar. Die empirischen Formeln dieser Substanzen sind  $C_{11}H_{15}O_4Br$  und  $C_{10}H_{13}O_4Br$ . Die folgende Zusammenstellung der analytisch gefundenen mit den für diese verschiedenen Formeln berechneten Werthen schliesst aber diese Annahmen aus.

0.1864 g Sbst.: 0.3216 g  $CO_2$ , 0.0954 g  $H_2O$ . — 0.1934 g Sbst.: 0.3346 g  $CO_2$ , 0.0962 g  $H_2O$ . — 0.1618 g Sbst.: 0.1028 g AgBr. — 0.1292 g Sbst.: 0.0800 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_3Br$ .	Ber. C 48.35,	H 4.76,	Br 29.30.
$C_{10}H_{11}O_3Br$ .	» » 46.34,	» 4.25,	» 30.89.
$C_{11}H_{15}O_4Br$ .	» » 45.36,	» 5.15,	» 27.49.
$C_{10}H_{13}O_4Br$ .	» » 43.32,	» 4.69,	» 28.88.
$C_{12}H_{17}O_4Br$ .	» » 47.22,	» 5.57,	» 26.23.
	Gef. » 47.06, 47.18,	» 5.69, 5.53,	» 27.04, 26.34.

Ausserdem wurde der Benzoësäureester des Dimethyläthers nach der Einhorn-Hollandt'schen Methode dargestellt und gleichfalls vollständig analysirt.

0.1612 g Sbst.: 0.3320 g  $CO_2$ , 0.0768 g  $H_2O$ . — 0.2142 g Sbst.: 0.0972 g AgBr.

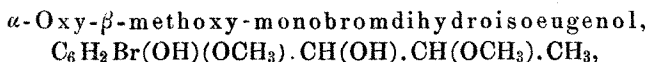
$C_{19}H_{21}O_5Br$ .	Ber. C 55.75, H 5.14, Br 19.56.
	Gef. » 56.16, » 5.29, » 19.32.

Auch diese Bestimmungen beweisen, dass der ursprüngliche Körper wirklich ein Dimethyläther von der angegebenen Formel ist.

Das Benzoat scheidet sich aus Alkohol in kleinen, farblosen Krystallen aus, die constant bei 92—93° schmelzen. In Aether, Benzol und Chloroform ist die Verbindung leicht löslich, mässig in heissem Ligroin und Eisessig, schwerer in Alkohol.

Bei einer zweiten Darstellung des Dimethyläthers wurde die doppelte, bei einer dritten die vierfache Menge Natrium angewandt, um festzustellen, ob vielleicht durch überschüssiges Alkali Verseifung der Methoxygruppen und Bildung eines Ketons eintreten würde.

Bei diesen Versuchen wurde jedoch der gleiche Körper vom Schmp. 81—83° gewonnen. Ebenso entsteht dieser Dimethyläther, wenn man das Monobromisoeugenoldibromid (1 Mol.-Gew.) mit einer 1, 2 oder 4 Atomgewichten entsprechenden Menge Natrium in methylalkoholischer Lösung behandelt.



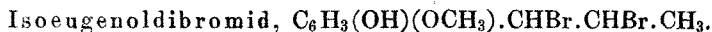
wird in analoger Weise aus dem Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br(OH)(OCH}_3\text{).CH(OH).CHBr.CH}_3$  vom Schmp. 135—136° und Natriummethylat gewonnen.

Farblose Krystalle vom Schmp. 134—135°. Unlöslich in Ligroin, ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform.

0.1842 g Sbst.: 0.3104 g  $\text{CO}_2$ , 0.0896 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1992 g Sbst.: 0.3310 g  $\text{CO}_2$ , 0.0942 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1828 g Sbst.: 0.1212 g AgBr. — 0.1812 g Sbst.: 0.1162 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. C 45.36, H 5.15, Br 27.49.  
Gef. » 45.96, 45.31, » 5.39, 5.26, » 28.21, 27.29.

Es ist bemerkenswerth, dass an Stelle dieses Monomethyläthers nicht der zuvor beschriebene Dimethyläther entsteht, da sich im Allgemeinen bromirte Phenolalkohole sehr leicht ätherificiren lassen.



10 g Isoeugenol wurden in 16 g Schwefelkohlenstoff gelöst und dieser Lösung 10 g Brom, mit 16 g Schwefelkohlenstoff verdünnt, zugesetzt. Nach völligem Zutropfen war die Flüssigkeit in einen dicken Brei von Krystallen verwandelt, die abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff und Ligroin gewaschen wurden. Da der Körper, wie schon Hell und Portmann fanden, zersetzlich ist und sich an der Luft bald violett oder blau färbt, wurde das rasch getrocknete Rohproduct direct analysirt. Die gefundenen Werthe zeigten, dass das Präparat genügend rein war und zu allen weiteren Versuchen verwandt werden konnte.



0.1732 g Sbst.: 0.2374 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O. — 0.1543 g Sbst.: 0.1780 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 37.04, H 3.70, Br 49.39.

Gef. » 37.39, » 3.90, » 49.09.

In kleinen Quantitäten lässt sich der Körper aus Ligroin umkrystallisiren. Die zunächst farblosen, an der Luft, wie das Rohproduct, allmählich blau-violet werdenden Prismen schmelzen bei 94—95°. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung schwer, in Aether, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Alkalien, Alkohol und wässriges Aceton zersetzen den Körper sehr rasch.

Auch dieses Bromid lässt sich ohne Verlust von Brom in eine Acetylverbindung verwandeln, wenn man es mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden kocht und das Reactionsproduct in üblicher Weise isolirt und reinigt. Blättchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmp. 125—127°. Schwer löslich in Ligroin und Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Chloroform.

0.1618 g Sbst.: 0.2348 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 0.1250 g AgBr. — 0.1018 g Sbst.: 0.1040 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 39.34, H 3.82, Br 43.71.

Gef. » 39.59, » 3.98, » 43.95, 43.48.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brom-dihydroisoeugenol,  
C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)(OCH<sub>3</sub>).CH(OH).CHBr.CH<sub>3</sub>.

5 g Isoeugenoldibromid löste man in 50 g Aceton, gab 15 g Wasser hinzu, filtrirte nach 5—6 Stunden die Lösung und dunstete sie ein. Die ätherische Lösung des rothbraunen Rückstandes wurde gewaschen und getrocknet und hinterliess nach dem Eindampfen eine Substanz von der Consistenz eines dicken Balsams. Der Körper liess sich nicht unzersetzt im Vacuum destilliren, ebensowenig gelang es, ihn zum Krystallisiren zu bringen. Indessen ergab, worauf es im Wesentlichen ankam, eine Brombestimmung, dass die Verbindung aus dem Dibromid durch Austausch eines Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden war.

0.1608 g Sbst.: 0.1164 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 30.66. Gef. Br 30.81.

Auch der Methyläther dieses Alkohols, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)(OCH<sub>3</sub>).CH(OCH<sub>3</sub>).CHBr.CH<sub>3</sub>, der sich beim Auflösen des Bromids in Methylalkohol bildet, konnte nur als dicker Syrup gewonnen werden.

0.2386 g Sbst.: 0.1616 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 29.09. Gef. Br 28.81.

Dagegen gelang es, wenn auch nur schwierig, ein krystallisirtes Benzoat dieses Aethers darzustellen, wobei wiederum die Einhorn-Hollandt'sche Methode benutzt wurde. Nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in verdünnte Schwefelsäure erhielt man eine halb-feste Masse, die auch nach längerer Zeit nicht erhärtete und sich

ebensowenig durch Verreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln in den krystallinischen Zustand überführen liess. Auch aus ihren Lösungen schied sich die Substanz anfangs stets ölig aus; schliesslich wurden jedoch durch sehr langsame freiwillige Verdunstung einer absolut alkoholischen Lösung in einem engen, hohen Becherglas im Laufe einiger Tage kleine, farblose Krystalle gewonnen. Diese schmolzen bei 66—68°; ob dies der wahre Schmelzpunkt des Körpers ist, muss dahin gestellt bleiben, da dieser wegen der geringen Substanzmenge nicht nochmals umkrystallisirt werden konnte.

Die Analysen bewiesen indessen, dass die Verbindung rein war und thatsächlich den Benzoësäureester des Monomethyläthers darstellte.

0.1732 g Sbst.: 0.3638 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O. — 0.1790 g Sbst.: 0.0880 g AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 57.01, H 5.01, Br 21.11.  
Gef. » 57.29, » 5.35, » 20.91.

Der Aethyläther, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)(OCH<sub>3</sub>).CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CHBr.CH<sub>3</sub>, aus Isoeugenoldibromid und Alkohol gewonnen, stellte gleichfalls einen dicken Balsam dar, der schon bei gelinder Erwärmung dünnflüssig wurde. Auch diese Substanz wurde, nachdem ihre ätherische Lösung nach Möglichkeit gereinigt und getrocknet war, direct analysirt.

0.2446 g Sbst.: 0.1574 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 27.68. Gef. Br 27.38.

Wie der zugehörige Alkohol und der entsprechende Methyläther ist die Verbindung in wässrigem Alkali löslich, wird aber sehr rasch unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt.

Die Darstellung eines krystallisirten Benzoësäureesters bot in diesem Falle weniger Schwierigkeiten. Die wasserhellen Krystalle dieses Derivates, die aus alkoholischer Lösung erhalten wurden, schmolzen constant bei 72—73°.

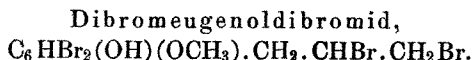
0.1244 g Sbst.: 0.0590 g AgBr.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 20.35. Gef. Br 20.18.

Die Constitution des Aethyläthers, und damit auch der verwandten Verbindungen, wurde schliesslich noch durch seine Ueberführung in das Monobromisoeugenoldibromid bewiesen.

2.89 g des Aethyläthers wurden zu diesem Zweck in 7 cem Eisessig gelöst und mit 1.6 g = 1 Mol.-Gew. Brom, ebenfalls mit wenig Eisessig gemischt, tropfenweise unter Kühlung versetzt. Das Ganze wurde nach ¼-stündigem Stehen mit Bromwasserstoff gesättigt. Schon nach wenigen Augenblicken schieden sich aus der rothen Lösung Krystalle ab, und nach Verlauf einiger Minuten war ein dicker Krystallbrei entstanden. Das ursprünglich alkalilösliche Product war jetzt völlig unlöslich in Alkalien, die Reaction also beendet. Die ab-

gesaugten Krystalle schmolzen bei 132° und erwiesen sich auch im Uebrigen mit dem Tribromderivat des Isoeugenols identisch.



Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von Hell und Chasanowitz durch Einwirkung von Brom (3 Theile) auf eine Lösung von Eugenol (1 Theil) in völlig wasserfreiem Aether gewonnen. Das aus Eisessig umkrystallisirte Product schmolz, entsprechend den Angaben jener Chemiker, bei 118—119°.

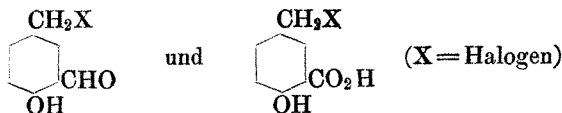
Wie bereits in der Einleitung angegeben wurde, lässt sich dieser Körper, im Gegensatz zu den Bromiden des Isoeugenols, einige Zeit mit Alkoholen oder wässrigem Aceton kochen, ohne verändert zu werden. Von verdünnten Laugen wird er aufgenommen, aber binnen Kurzem zersetzt.

Greifswald. Chemisches Institut.

### 23. K. Auwers und L. Huber: Ueber Pseudophenole aus Salicylaldehyd und Salicylsäure.

(Eingegangen am 30. December 1901.)

In einer Reihe von Patentschriften<sup>1)</sup> der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld sind Verbindungen beschrieben worden, die durch Behandlung von Salicylaldehyd und Salicylsäure mit Formaldehyd oder Derivaten des Formaldehyds und starken Halogenwasserstoffsäuren mit oder ohne Zusatz wasserentziehender Mittel entstehen. Bildungsweise und Eigenschaften dieser Substanzen lassen vermuthen, dass sie zur Klasse der Pseudophenole gehören und den Formeln



entsprechen. Wir haben daher einige Versuche mit diesen Körpern angestellt, um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, und sie thatsächlich bestätigt gefunden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Kl. 12g, Nr. 113723, 113512; Kl. 12o, Nr. 114194; Chem. Centralblatt 1900 II, 795, 796, 928.

<sup>2)</sup> Ein Theil der Ausgangsmaterialien wurde uns von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken.