

596. Paul Hoering: Ueber die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen.

IV. Mittheilung¹⁾: Ueber Substitution und Abspaltung der Bromatome in den Dibromiden.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Nachdem Pond²⁾ sowie Hell³⁾ an mehreren Beispielen gezeigt haben, dass die Dibromide von Propenylphenoläthern das α -Bromatom mit grosser Leichtigkeit bei der Einwirkung von Alkohol, von wässrigem Aceton und von Natriumacetat gegen O-Alkyl, resp. OH und O-Acetyl austauschen, war zu erwarten, dass die Berücksichtigung dieser Substitutionsreactionen bei dem namentlich von Hell⁴⁾ eingehend studirten Verhalten der Dibromide verschiedener Propenylverbindungen gegen alkoholisches Alkali neue Einblicke in diese Reactionen gewinnen lassen würde.

Ich habe deshalb bei den Dibromiden des Anethols und Isosafrols und bei ihren kernbromirten Derivaten die Substituierbarkeit und die Abspaltbarkeit des α -Bromatoms nochmals einem vergleichenden Studium daraufhin unterzogen, ob diese beiden Reactionen unabhängig von einander an demselben Molekül auftreten können, oder ob jede derselben durch besondere Constitutionseigenthümlichkeiten der Verbindung verursacht ist — ob also der Unterschied im Verhalten der verschiedenen Dibromide gegen alkoholisches Kali, das nach Hell⁵⁾ durch Eintritt von Bromatomen, sowie durch die Verschiedenartigkeit der im Kern befindlichen Radicale beeinflusst wird und mit der Reactionsfähigkeit gegen Alkohol und Wasser parallel geht, nur auf einer quantitativen oder auf einer qualitativen Verschiedenheit dieser Reactionsfähigkeiten beruht.

Ich habe zunächst durch Einwirkung von Alkohol auf die Dibromide die zum grösseren Theil schon beschriebenen und auch auf gleichem Wege erhaltenen Methyl- und Aethyl-Aether der Alkohole $R.CH(OH).CHBr.CH_3$ dargestellt, ferner durch Einwirkung von wässrigem Aceton diese Alkohole selbst und durch Einwirkung von Natriumacetat und Eisessig auch einige Acetyl-derivate dieser Alkohole, $R.CH(O.C_2H_5O).CHBr.CH_3$. Auch bei den im Kern bromirten Dibromiden gelangte ich ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden

Derivaten bei genügend langer und intensiver Einwirkung der Reagentien. Erst auf diese Verbindungen habe ich dann die Einwirkung von alkoholischem Kali vor sich gehen lassen, andererseits aber auch die Dibromide selbst der Einwirkung von Alkali mit möglichstem Ausschluss der substituierenden Wirkung des Alkohols unterworfen. Letzteres erreichte ich dadurch, dass ich die Dibromide entweder in ätherischer Lösung mit dem in möglichst wenig Alkohol gelösten Alkalimetall oder mit den trocknen Alkoholaten in Reaction brachte, oder sie auf einmal in eine überschüssige, kochende, alkoholische Lösung des Alkalimetalls oder Alkalihydroxyds eintrug.

Die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf die Alkoholsubstitutionsproducte, $R.CH(OR).CHBr.CH_3$, führte, wie dies schon wiederholt festgestellt wurde, zu den Propenyläthern, $R.C(OR):CH.CH_3$, die auf diese Weise in viel besserer Ausbeute entstanden, als es bei der directen Einwirkung von Natriumäthylat auf die Dibromide meist der Fall ist, sodass auch schliesslich die Ausbeute an α -Keton fast quantitativ wurde.

Dabei zeigte sich, dass die Abspaltung des β -Bromatoms in dem Maasse schwerer wird, wie die Reactionsfähigkeit des α -Bromatoms abnimmt. Die Alkohol-Substitutionsproducte des Brom- und Dibrom-Isosafrols, die zwar erst durch langdauerndes Erhitzen mit den Alkoholen, jedoch in befriedigender Ausbeute erhalten werden, liessen sich durch alkoholisches Kali nicht mehr glatt in die Propenyläther umwandeln.

Auf dem zweiten gekennzeichneten Wege erhielt ich aus den Dibromiden ohne Schwierigkeit die gebromten Propene $R.CH:CBBr.CH_3$, oder die Allylene $R.C:C.CH_3$. Es wurde noch die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass die Allylenbildung in gewissen Fällen leicht nur aus dem Dibromid durch Einwirkung von viel überschüssigem Kali von vornherein gelingt, während das isolirte Zwischenproduct, das Propylenbromid, gegen Einwirkung des Alkalis sich sehr beständig erweisen kann.

Nach dem Mitgetheilten kann sowohl Substitution als auch Abspaltung an demselben Molekül eintreten. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali kommen zu gleicher Zeit beide Reactionen zur Geltung; aber je nach der Reactionsfähigkeit der Dibromide nach diesen beiden Richtungen, die durch die Substitution im Kern in verschiedenem Grade beeinflusst wird, entstehen in einem Fall hauptsächlich die α Propenyläther, im anderen die β -Propenylbromide.

Ueber das überraschende, von dem der Alkohol-Substitutionsproducte abweichende Verhalten der Hydroxyl-Substitutionsproducte, $R.CH(OH).CHBr.CH_3$, und ihrer Acetyl-derivate gegen Alkali habe

¹⁾ s. diese Berichte 37, 1542 [1904]; diese Berichte 38, 2296 [1905] und die vorhergehende Mittheilung.

²⁾ Chem. Centralblatt I, 1902, 1162; 1903, I, 969.

³⁾ Diese Berichte 37, 1128 [1904].

⁴⁾ Vergl. diese Berichte 37, 1128 [1904]. ⁵⁾ s. Anm. 3.

ich bereits vorläufig berichtet¹⁾, und komme darauf in einer folgenden Abhandlung zurück.

Experimenteller Theil.

A. Isosafrol und seine Bromderivate.

Die Darstellung des Isosafrols aus Safrol, sowie die Gewinnung des Isosafrol- und des Bromisosafrol-Dibromids ist wiederholt beschrieben worden.

Das Dibrom-isosafrol-dibromid habe ich schon vor längerer Zeit²⁾ nach dem von mir zuerst beim Anethol gefundenen Verfahren³⁾ durch Eintragen von Isosafrol in einen Ueberschuss von Brom dargestellt.

30 g Isosafrol lässt man in 130 g Brom ohne Kühlung nicht zu langsam eintropfen. Jeder Tropfen verbindet sich unter Zischen und Erwärmen. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms hinterbleibt ein Krystallkuchen, der mehrere Male bis zur vollständigen Lösung mit Benzin (60—70°) ausgekocht wird. Beim Erkalten krystallisirt das Dibromid zum grössten Theil und fast rein heraus. Nur der erste Auszug hat etwas mehr leichter lösliche Verunreinigungen aufgenommen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man die Verbindung ganz rein in grossen Nadeln vom Schmp. 130°. Es kann aber geschehen, dass sich neben diesem reinen Dibromid grössere Mengen eines in Benzin sehr schwer löslichen, aus Benzol in kleinen Würzchen vom Schmp. 197—198° krystallisirenden Körpers bilden, der selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzin nicht vollständig entfernt werden kann. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht genügend aufgeklärt. Nach seiner Zusammensetzung bezeichne ich ihn vorläufig als Isosafrol-pentabromid.

B. Einwirkung von Alkohol.

Zur Darstellung der Alkohol-Substitutionsproducte wurden die Dibromide 2—3 Stdn. mit dem entsprechenden Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Die Isolirung erfolgt durch Verjagen des grösseren Theiles Alkohol, Eingiessen des Rückstandes in Wasser, Ausäthern, Trocknen und Destilliren im Vacuum. Die höher bromirten Derivate scheiden sich schon beim Erkalten oder nach Einengen der alkoholischen Lösung krystallinisch ab. Die Dibromide des Brom- und Di-

brom-Isosafrols werden durch kurzdauerndes Erhitzen mit Alkohol nicht verändert.

Es sei hier daran erinnert, dass die Alkoholsubstitutionsproducte beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Alkohol abspalten und in die gebromten Propene $R.CH:CBr.CH_3$ übergehen. Diese Alkoholabspaltung kann mitunter schon bei der Vacuum-Destillation erfolgen¹⁾, sodass eine Isolirung des Alkohol-Substitutionsproductes in diesem Fall auf diese Art unmöglich wird.

Anschliessend an die Beschreibung der Alkohol-Substitutionsproducte sei gleich über die Abspaltung ihres β -Bromatoms durch Alkali berichtet.

Das α -Methoxy- β -brom-dihydroisosafrol, $(CH_2O_2:)C_6H_3.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$, das bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten worden war²⁾, stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar, das bei 11 mm von 166—169°, bei 8 mm von 158—164° siedet.

0.3692 g Subst.: 0.2511 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_3Br$. Ber. Br 28.9. Gef. Br 29.28.

Das α -Aethoxy β -brom-dihydroisosafrol²⁾ wurde mit 95 pCt. Ausbeute als farbloses Oel erhalten, das bei 18 mm von 175—178°, bei 10 mm von 165—170° siedet.

0.3435 g Subst.: 0.3082 g AgBr. — 0.1800 g Subst.: 0.2298 g AgBr.

$C_{12}H_{15}O_3Br_3$. Ber. Br 53.91. Gef. Br 53.86, 54.33.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spalten diese Verbindungen Alkohol ab.

Das α -Aethoxy β -brom-Dihydro-brom-isosafrol, $(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH(OCH_2H_5).CHBr.CH_3$, zeigte den Schmp 60—61°, während Pond, Erb und Ford³⁾ den nur wenig verschiedenen Werth 58—60° angeben.

Das α -Methoxy- β -brom-Dihydro-dibrom-isosafrol, $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$, wurde durch 2-stündiges Kochen von 5 g Dibromiso-afroldibromid mit 30 g Methylalkohol am Rückflu-skühler erhalten. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in grossen, prächtigen Krystallen vom Schmp. 111° aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1862 g Subst.: 0.2413 g AgBr. — 0.1702 g Subst.: 0.2221 g AgBr. — 0.1950 g Subst.: 0.2222 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$. Ber. C 30.63, H 2.57, Br 55.66.

Gef. » 31.10, » 2.60, » 55.40, 55.50.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2296 [1905].

²⁾ Hoering, Inaug.-Dissert., S. 65 [1897].

³⁾ Vergl. diese Berichte 37, 1549 [1904].

¹⁾ Vergl. Hell, diese Berichte 29, 689 [1896].

²⁾ Chem. Centralblatt 1903, I, 1162.

³⁾ Chem. Centralblatt 1903, I, 1162.

Die entsprechende Aethoxyverbindung krystallisirt in schönen, grossen Tafeln vom Schmp. 89°.

0.2435 g Sbst.: 0.3082 g AgBr. — 0.1800 g Sbst.: 0.2298 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_3Br_3$. Ber. Br 53.91. Gef. Br 53.9, 51.3.

Abspaltbarkeit des β -Bromatoms in den Alkohol-Substitutionsproducten, $R.CH(OR).CHBr.CH_3$.

Propenyläther des Isosafrols,
 $(CH_2O_2:)C_6H_3.C(OC_2H_5):CH.CH_3$.

Die Abspaltung des β -Broms aus dem α -Aethoxy- β -brom-dihydroisofrol erfolgt am besten durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit einem Ueberschuss von Alkali in einem Autoclaven bei 100°. Die Verwendung von Natriumäthylat oder von Kaliumhydroxyd ergibt dasselbe Resultat. In beiden Fällen wurden aus 20 g Aethoxyverbindung etwas mehr als 13 g des bei 10 mm Druck von 143—145° siedenden Propenyläthers erhalten, d. i. 94 pCt. der Theorie.

0.2163 g Sbst.: 0.5557 g CO_2 , 0.1343 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69.90, H 6.79.

Gef. » 70.11, » 6.89.

Zur Umwandlung in das α -Keton, $(CH_2O_2:)C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$, wurde der Propenyläther einige Zeit mit der dreifachen Menge 20-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt und dann so lange auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis sich alles in eine feste, krystallinische Masse verwandelt hatte. Dies Product zeigt bereits den Schmp. 38° und entsteht quantitativ: aus 7 g Aether 6 g Keton.

0.1562 g Sbst.: 0.3887 g CO_2 , 0.0849 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.42, H 5.62.

Gef. » 67.86, » 6.04.

Ueber die Einwirkung von 2 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat auf das Isosafrol Dibromid zur Darstellung des α -Ketons nach dem Verfahren von Wallach und Pond¹⁾, siehe S. 3473.

α -Aethoxy- β -brom-Dihydro-brom-isosafrol wurde mit überschüssigem, alkoholischem Kaliumhydroxyd im ganzen etwa 60 Stdn. gekocht, bis sich in der inzwischen mehrfach filtrirten Lösung kein Bromkalium mehr abschied. Das gewonnene Oel zeigte bei der Analyse zwar eine weitgehende, aber nicht vollständige Abspaltung des β -Bromatoms.

0.2163 g Sbst.: 0.1550 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_3Br$. Ber. Br 28.05. Gef. Br 30.5.

Das Oel wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen: es bildeten sich vorübergehend einige Krystalle, die aber wieder zerflossen. Aus der Schmiere konnte kein reines α -Keton abgeschieden werden.

Auch die Methoxy- und Aethoxy-Verbindungen des Dibrom-isosafrols wurden längere Zeit mit alkoholischem Kaliumhydroxyd und Natriumäthylat gekocht. Es schieden sich nur geringe Mengen Alkalibromid ab, die meiste Substanz wurde unverändert wiedergewonnen. Bei 100° im Druckrohr erfolgte wohl eine Einwirkung, doch konnten keine reinen Umsetzungsproducte isolirt werden, da neben unverändertem Ausgangsmaterial Bildung alkoholischer Producte unter theilweiser Verschmierung eintrat.

C. Einwirkung von Wasser.

Von den α -Oxy- β -brom-Derivaten des Isosafrols und Anethols ist bisher nur dasjenige des Bromisofrols¹⁾ beschrieben worden. Ihre Darstellung erfolgt bekanntlich durch Kochen der Dibromide mit wässriger Acetonlösung²⁾. Ich habe es zweckmässig gefunden, durch Zusatz von gekörntem Marmor den entstehenden Bromwasserstoff zu binden. Da sich in diesem Falle alsbald eine concentrirte Bromcalciumlösung am Boden des Gefässes abscheidet, so muss dieselbe nach einiger Zeit entfernt und durch frisches Wasser ersetzt werden. Bei den schwerer reagirenden, kernbromirten Dibromiden muss zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung lange Zeit erhitzt und eine möglichst wässrige Acetonlösung angewendet werden, damit auch eine genügend hohe Temperatur erreicht werden kann. Die nicht krystallisirenden Hydroxyl-Derivate können nur in der Weise isolirt werden, dass nach Verjagen des Acetons in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether im Vacuum möglichst vollständig verdunstet wird.

α -Oxy- β -brom-dihydroisofrol, $(CH_2O_2:)C_6H_3.CH(OH).CHBr.CH_3$.

Für die Darstellung dieser Verbindung geht man am besten direct vom Isosafrol aus. 200 g Isosafrol werden mit 400 g wasserfreiem Aether unter guter Kühlung und kräftigem Rühren allmählich mit 200 g Brom versetzt, sodann der Aether abgesaugt und das zurückbleibende Oel (406 g) in 800 g Aceton gelöst und mit 200 g Wasser und 65 g gekörntem Marmor versetzt. Es beginnt schon in der Kälte Kohlensäureentwicklung. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die abgeschiedene Bromcalcium-Lauge entfernt, nochmals mit 130 g Wasser 2 Stunden erhitzt und das nach dem Abdestilliren des Acetons abgeschiedene Oel von der wässrigen Lösung ge-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1719 [1895].

¹⁾ Pond und Siegfried, Chem. Centralblatt 1903, I, 969.

²⁾ Siehe auch Hell, diese Berichte 37, 1128 [1904].

trennt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 312 g (ber. 320 g). Vom Marmor wurden etwa 50 g verbraucht. Eine weitere Reinigung der erhaltenen Oxy-Verbindung ist nicht möglich, da sie sich auch im Vacuum nicht destilliren lässt; deshalb konnten bei der Analyse keine scharf stimmenden Werthe erhalten werden.

0.2180 g Sbst.: 0.1489 g AgBr. — 0.2190 g Sbst.: 0.1486 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_3Br$. Ber. Br 30.88. Gef. Br 29.1, 28.9.

α -Oxy- β -brom-Dihydro-brom-isosafrol,

$(CH_2O_2)C_6H_2Br.CH(OH).CHBr.CH_3$,

zeigte nach den Angaben von Pond und Siegfried den richtigen Schmp. 89°. Diese Autoren haben schon die Leichtabspaltbarkeit des β -Bromatoms in dieser Verbindung durch alkoholisches Kali beobachtet¹⁾.

α -Oxy- β -brom-Dihydro-dibrom-isosafrol,

$(CH_2O_2)C_6HBr_2.CH(OH).CHBr.CH_3$.

Für die Darstellung dieser Verbindung bewährte sich am besten folgendes Verfahren: 30 g Dibromisosafröldibromid, 80 g Aceton und 40 g Wasser wurden bei Gegenwart von Marmor 8—9 Stunden erhitzt. Die Abnahme des Marmors beträgt dann 3.08 g (ber. 3.12 g). Nach dem Abdestilliren des Acetons, zuletzt im Vacuum, wird das Oel nochmals mit Aether aufgenommen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether im Vacuum wieder verdampft. Das Oxybromid hinterbleibt als eigenthümlich glasartige Masse, die trotz der bräunlichen Farbe vollkommen klar durchsichtig ist. Sie lässt sich eben noch mit dem Messer schneiden, springt dabei aber mitunter spröde aus einander. Lose, auf einen Haufen geschichtete Stücke waren nach 24 Stunden zu einem einzigen Klumpen zusammengesintert und nach 48 Stunden hatten sie wieder eine ebene, einheitliche Oberfläche angenommen. In gelinder Wärme wird die Masse dünnflüssig.

0.1704 g Sbst.: 0.2339 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 57.53. Gef. Br 58.4.

Der hohe Bromgehalt rührt vermuthlich von einer Beimengung an Isosafrolpentabromid²⁾ her.

α -Oxy- β -brom-dihydroanethol, $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CHBr.CH_3$.

Diese Verbindung wurde in der üblichen Weise aus Anetholdibromid durch Erhitzen in wässriger Acetonlösung dargestellt und bildet ein schwach gelbgefärbtes Oel, das sich weder im Vacuum destilliren lässt, noch auch zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Aus 20 g Dibromid wurden 15.3 g (15.9 g ber.) erhalten.

0.1925 g Sbst.: 0.1455 g AgBr.

$C_{10}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.19.

¹⁾ Siehe diese Berichte 38, 2297 [1905].

²⁾ Siehe S. 3466.

D. Einwirkung von Natriumacetat.

Die Einwirkung des Natriumacetats auf die Dibromide in Eisessiglösung erfolgt in der Hitze sehr leicht. Auch wenn genau ein Mol.-Gew. einwirkt, wird häufig auch das zweite Bromatom schon theilweise ersetzt. Hierbei bildet sich, wie später gezeigt werden wird, kein Glykoldiacetat, sondern das β -Acetylglykol. Selbst das sehr schwer reagirende Propenylbenzoldibromid¹⁾ kann durch Natriumacetat und Eisessig in eine Monacetylverbindung umgewandelt werden

α -Acetoxy- β -brom-dihydroisosafröl,

$(CH_2O_2)C_6H_3.CH(O.C_2H_5O).CHBr.CH_3$.

64.4 g Isosafröldibromid wurden mit einer Lösung von 16.4 g Natriumacetat in 100 g Eisessig einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das sich rasch abscheidende Bromnatrium wird dann abgesaugt (20.5 g), der Eisessig im Vacuum grösstentheils abdestillirt, der mit Aether aufgenommene Rückstand nach dem Waschen mit Wasser und Bicarbonatlösung im Vacuum vom Aether befreit. Es hinterblieben 55 g eines dicklichen Oels, das sich nicht weiter reinigen liess. Die Analyse der Acetylverbindung giebt keine gut stimmenden Zahlen, was wahrscheinlich darauf beruht, dass zum Theil auch eine Umsetzung des β -Bromatoms stattgefunden hat.

0.3467 g Sbst.: 0.1981 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 24.31.

Beim Versuche, das Oel im Vacuum zu destilliren, trat Abspaltung von Essigsäure²⁾ ein, und es wurde bei nochmaliger Destillation ein bei 12 mm Druck von 155—162° übergehendes Oel erhalten, das mit Isosafröl- β -bromid³⁾, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CHBr.CH_3$, identisch ist.

α -Acetoxy- β -brom-Dihydro-brom-isosafröl,

$(CH_2O_2)C_6H_2Br.CH(O.C_2H_5O).CHBr.CH_3$.

Eine kochende Lösung von 35 g Bromisosafröldibromid in 35 g Eisessig wurde mit der kochenden Lösung von 6.5 g Natriumacetat in 15 g Eisessig versetzt und einige Minuten im Kochen erhalten. Sehr rasch tritt Bromnatrium-Abscheidung ein. Nach einer Viertelstunde wurde in kaltes Wasser gegossen, und das abgeschiedene Oel ausgeäthert; aus dem Aether wurden nach der üblichen Reinigung beim Verdunsten 21.5 g Krystalle erhalten, die sofort nach dem Waschen mit etwas Aether-Petroläther den Schmp. 71—73° zeigten (Pond-Siegfried 73—74°). Die Mutterlauge hinterlässt 12 g eines nicht erstarrenden Oels, das bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge statt des zu erwartenden öligen Oxyds⁴⁾ ein Product lieferte, das nach der Destillation

¹⁾ Hell, diese Berichte 36, 206 [1903].

²⁾ Vergl. Hell, diese Berichte 29, 681 [1896].

³⁾ Dissertation Hoering, S. 49.

⁴⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

im Vacuum krystallinisch erstarrte, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 101—102° zeigte und durch Mischungsschmelzpunkt sich als Brom-isosafrol- β -keton erwies.

α -Acetoxy- β -brom-Dihydro-dibrom-isosafrol,
(CH₂O₂:)C₆HBr₂ CH(O.C₂H₃O).CHBr.CH₃.

Zu einer kochenden Lösung von 20 g Dibromisosafroldibromid in 20 g Eisessig wurde eine Lösung von 4 g Natriumacetat in 10 g Eisessig hinzugefügt und eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Die Bromnatrium-Abscheidung beginnt nach 2—3 Minuten. Das beim Eingiessen in 100 ccm kaltes Wasser ausgeschiedene Oel erstarrt schnell zum grössten Theil und bildet nach dem Verrühren mit Aether eine feste, weisse Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzin wurde ein Theil ganz rein, Schmp. 140—142°, ein Theil bleibt aber etwas unreiner vom niedrigeren Schmp. 135—140°. Die reine Verbindung ergab:

0.1542 g Subst.: 0.1888 g Ag Br.

C₁₂H₁₁O₄Br₃. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.1.

α -Acetoxy- β -brom-propyl-Benzol,
C₆H₅.CH(O.C₂H₃O).CHBr.CH₃.

55.6 g Propenylbenzoldibromid wurden mit 10 g Natriumacetat in Eisessiglösung eine Stunde erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Isosafroldibromid. Das erhaltene Oel liess sich unter geringer Zersetzung (Abspaltung von Essigsäure) bei 13 mm Druck von 140—150° überdestilliren. Bei nochmaliger Destillation ging es bei 11 mm Druck von 142—145° farblos und klar über. Spec. Gewicht bei 19.5° = 1.388. Die Analyse ergab in Folge der schon früher erwähnten Essigsäureabspaltung einen etwas zu hohen Bromgehalt.

0.1943 g Subst.: 0.1480 g Ag Br.

C₁₁H₁₃O₂Br. Ber. Br 31.1. Gef. Br 32.4.

Austausch des β -Bromatoms in den Substitutionsderivaten.

In den α -Acetoxy- β -brom-Derivaten des Brom- und des Dibrom-Isosafrols konnte das β -Bromatom durch mehrstündiges Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessiglösung durch die Acetylgruppe ersetzt werden; dabei wurde aber gleichzeitig die α -Acetylgruppe abgespalten, da die erhaltenen Reactionsproducte identisch mit den Eisessig-Additionsproducten der Propylenoxyde¹⁾ sind. Aus den Oxyverbindungen erfolgte eine Bromnatrium-Abspaltung überraschender Weise viel schwieriger. Die α -Methoxyverbindungen widerstanden der Einwirkung vom Natriumacetat in Eisessiglösung und auch in alkoholischer Lösung bei 120° im Rohr.

¹⁾ Siehe Mittheilung V, S. 3483.

Aus Bromisosafrol- α -acetoxy- β -bromid wurde ein farbloses, dickes Oel erhalten.

0.1900 g Subst.: 0.1123 g Ag Br.

C₁₂H₁₃O₅Br. Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.2.

Das Dibrom-isosafrol-Derivat lieferte Krystalle vom Schmp. 185—188°, die sich nach der Analyse und durch Mischungsschmelzpunkt mit dem Eisessig-Additionsproduct des Oxyds (CH₂O₂:)C₆HBr₂.CH(OH).CH(O.C₂H₃O).CH₃ (Schmp. 187—190°) identisch erwiesen.

0.1000 g Subst.: 0.0941 g Ag Br.

Monoacetat, C₁₂H₁₂O₅Br₂. Ber. Br 40.38.

Diacetat, C₁₄H₁₄O₆Br₂. Ber. Br 36.51. Gef. Br 40.0.

E. Einwirkung von Alkali.

Isosafrol-dibromid. 32.2 g Isosafroldibromid wurden in 50 ccm trockenem Aether mit einer Lösung von 2.3 g Natrium (1 Atomgew.) in 50 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction erwärmt. Bei der üblichen Aufarbeitung geht bei der Vacuumdestillation ein farbloses Oel bei 11 mm Druck von 155—165° über, das bei nochmaliger Destillation grösstentheils von 156—157° siedet. Ausbeute 21.1 g.

0.1922 g Subst.: 0.1410 g Ag Br.

(CH₂O₂:)C₆H₃.CH(OC₂H₅).CHBr.CH₃. Ber. Br 27.87. Gef. Br 31.22.

(CH₂O₂:)C₆H₃.CH:CHBr.CH₃. Ber. Br 33.19.

Das Oel enthält nach diesem Analysenresultat 68 pCt. Isosafrol- β -bromid neben 32 pCt. der Aethoxyverbindung.

20 g Isosafroldibromid wurden in 50 g trockenem Aether mit aus 1.4 g Natrium bereitetem, trockenem Natriumäthylat 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der Vacuumdestillation ging zwischen 147—153° bei 9 mm Druck ein farbloses Oel über, das, nochmals destillirt, bei 8 mm von 145—148° siedete.

0.1694 g Subst.: 0.1287 g Ag Br.

Gef. Br 32.33.

Aus diesem Resultat berechnet sich ein Gehalt von 83.8 pCt. Isosafrol- β -bromid und nur 16.2 pCt. Aethoxyverbindung.

Eine Nachprüfung der von Wallach und Pond beschriebenen Darstellung¹⁾ des α -Ketons aus dem Isosafroldibromid durch Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Natriumäthylat gestaltete sich wie folgt:

35 g Isosafroldibromid wurden mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 140 g wasserfreiem Methylalkohol 6 Stunden zum Sieden erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2719 [1895].

dampf abgeblasen. Das übergegangene farblose Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Es wurden folgende Fractionen erhalten:

I. 138—140°	} bei 11 mm Druck	4.6 g
II. 140—142°		6.0 »
III. 142—147°		5.2 »
IV. 147—149°		1.7 »
138—149°		17.5 g.

Keine dieser Fractionen wurde beim Stehen in einer Kältemischung fest. Oximbildung trat nicht ein, sodass also noch kein α -Keton zugegen war. Das Reactionsproduct war stark bromhaltig.

0.1872 g Sbst.: 0.4372 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.2168 g Sbst.: 0.0426 g Ag Br.

II. Fract.: Gef. C 63.7, H 5.59, Br 8.36.

Diese Zahlen stimmen gut auf ein Gemisch von etwa 25 pCt. des Isosafrol- β -bromids mit 75 pCt. Propylenmethyläther, (CH₂O₂):C₆H₃.C(OCH₃):CH.CH₃. Beim Schütteln dieses Products mit verdünnter Salzsäure schied sich daher das entstandene α -Keton nicht fest ab. Ueber die quantitative Gewinnung desselben aus dem Dibromid wurde schon im Vorhergehenden berichtet¹⁾.

Brom-isosafrol-dibromid. Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat, gewonnen durch Auflösung von Natrium in möglichst wenig Methylalkohol, auf eine ätherische Lösung des Bromisosaafrol-dibromids wurde ein Oel erhalten, in welchem sich Krystalle bildeten. Dieselben zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol den Schmp. 65°. Die Analyse stimmt auf die ungesättigte Verbindung CH₂O₂:C₆H₂Br.CH:CBr.CH₃.

0.1806 g Sbst.: 0.2143 g Ag Br.

Gef. Br 50.5.

C₁₁H₁₂O₃Br₂. Ber. Br 45.44.

C₁₀H₈O₂Br₂. Ber. Br 49.98.

In dem Oele war noch die Methoxyverbindung enthalten, deren schwierige Reinabscheidung nicht weiter versucht wurde.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit Natriumäthylat war der Verlauf ähnlich, nur bildete sich mehr schmierige Masse, und die ausgeschiedenen Krystalle konnten nach mehrmaligem Umkrystallisiren nur auf den Schmp. 57—65° gebracht werden.

Es wurden nun 10 g Bromisosaafrol-dibromid in einen grossen Ueberschuss bereits im Kochen befindlichen alkoholischen Kalis auf einmal eingetragen und kurze Zeit weiter gekocht. Es tritt sofort

¹⁾ Siehe S. 3468.

lebhaft Abscheidung von Bromkalium ein. Ein grosser Theil des Alkohols wurde nun abdestillirt, dann wurde mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Oel mit Aether aufgenommen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Es ging bis auf einen geringen Rückstand bei 12 mm Druck von 178—185° über. Das Destillat (5.3 g) erstarrte in Eis. Aus Petroläther (27—35°) umkrystallisirt, zeigte es den Schmp. 52—55°, nach nochmaligem Umkrystallisiren 56—59°, blieb aber etwas schmierig. Die Analyse zeigt, dass das Allylenderivat (CH₂O₂):C₆H₂Br.C.C.CH₃ entstanden ist.

0.1508 g Sbst.: 0.1218 g Ag Br.

C₁₀H₇O₂Br. Ber. Br 33.45. Gef. Br 34.4.

Dibrom-isosafrol-dibromid. Dasselbe bleibt bei längerem Kochen mit trockenem Natriumäthylat in ätherischer oder Toluollösung unverändert. Es wurden nun 8 g des Dibromids fein gepulvert, auf einmal in überschüssiges, kochendes Natriummethylat eingetragen (1.5 g Natrium in 50 g Methylalkohol) und 1½ Stunden gekocht. Das Dibromid geht nur schwer in Lösung, unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromnatrium. Beim Erkalten schieden sich aus der filtrirten Lösung kleine Körnchen vom Schmp. 96—100° und feine Nadeln vom Schmp. 150—160° ab.

Die Körnchen wurden möglichst herausgesucht und nochmals umkrystallisirt. Sie behielten dabei ihren Schmp. 95—98°, reichten aber zur weiteren Untersuchung nicht aus. Die Nadeln sind in Methylalkohol sehr schwer löslich, lassen sich aber gut aus Chloroform umkrystallisiren. Sie kommen daraus in feinen, filzigen, lockeren Nadeln vom Schmp. 153—154° heraus.

0.1439 g Sbst.: 0.1612 g CO₂, 0.0260 g H₂O. — 0.1684 g Sbst.: 0.1875 g CO₂, 0.0290 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 0.2383 g Ag Br.

C₁₀H₇O₂Br₃. Ber. C 30.08, H 1.77, Br 60.13.

Gef. » 30.60, 30.40, » 2.00, 1.90, » 60.30.

Es ergibt sich aus dieser Analyse, dass ein Bromatom abgespalten und die Verbindung (CH₂O₂):C₆H₂Br.CH:CBr.CH₃ entstanden ist. Ausserdem zeigt dieser Versuch, dass das Propenylbromid gegen kochendes, alkoholisches Natriummethylat beständig ist.

Ein ähnlicher Versuch mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd ergab ebenfalls die Verbindung vom Schmp. 153—154° und eine Spur eines höher schmelzenden Körpers, der mit äthylalkoholischem Kaliumhydroxyd in grösserer Menge entsteht (das Allylenderivat). Die β -Bromverbindung hat ein Vierteljahr in einem bromwasserstoffhaltigen Exsiccator gestanden, ohne entsprechend dem von mir beim Dibromanethol- β -bromid beobachteten Vorgange¹⁾ durch Sauerstoffaufnahme in ein Keton R.CO.CHBr.CH₃ überzugehen.

¹⁾ Vergl. Hoering, diese Berichte 37, 1557 [1904].

Bei der Einwirkung von kochendem alkoholischem Natriumäthylat im Ueberschuss entsteht aus dem Dibromisosafröldibromid das Allylenderivat $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{HBr}_2.\text{C}:\text{C}.\text{CH}_3)$. Es scheidet sich aus der kochenden Lösung neben dem Bromnatrium allmählich ein dicker Krystallbrei ab, der sogleich den Schmp. $178-179^\circ$ besitzt und nach dem Umkrystallisiren aus Benzin weisse Nadeln vom Schmp. $180-181^\circ$ bildet. Bei der Einwirkung einer äthylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd bildet sich derselbe Körper, daneben entstehen aber auch geringe Mengen feiner, seidenartiger Nadeln vom Schmp. 150° , die das schon beschriebene Propylenderivat darstellen. Bringt man aber eine alkoholische Kaliumäthylatlösung zur Einwirkung, so bildet sich hauptsächlich die letzte Verbindung, während das Allylenderivat nur in geringer Menge entsteht. Bei allen diesen Versuchen wurde der schon früher erwähnte Körper vom Schmp. $95-100^\circ$ gleichfalls in sehr geringer Menge beobachtet.

Analyse des Allylenderivats. (Schmp. $180-181^\circ$)

0.1445 g Sbst.: 0.2000 g CO_2 , 0.0272 g H_2O . — 0.1273 g Sbst.: 0.1773 g CO_2 , 0.0216 g H_2O . — 0.0880 g Sbst.: 0.1030 g AgBr. — 0.1220 g Sbst.: 0.1423 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. C 37.74, H 1.90, Br 50.29.
Gef. » 37.70, 38.00, » 2.10, 1.90, » 49.80, 49.60.

Das Allylenderivat addirt in Schwefelkohlenstofflösung auch bei gelindem Erwärmen nur zwei Atome Brom; beim Allylenderivat des Isosafrols machte ich zuerst eine derartige Beobachtung, die inzwischen auch in anderen Fällen bekannt geworden ist. Die nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende graubraune Masse $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{HBr}_2.\text{CBr}:\text{CBr}.\text{CH}_3?)$ lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzin und Entfärben mit Thierkohle nur schwer reinigen. Der Schmelzpunkt steigt auf $126-128^\circ$.

0.1738 g Sbst.: 0.2691 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_4$. Ber. Br 66.94. Gef. Br 65.90.

Molekulargewichtsbestimmung:

1. Einwaage 0.0971 g Sbst.: 0.105⁰ Dep.

2. » 0.1004 g Sbst.: 0.10⁰ Dep. in 12.70 g Benzol.

Gef. 1. 357, 2. 387. Mittel 372. Ber. 478.

Bei zweistündigem Erwärmen von Dibromisosafröldibromid mit Pyridin auf dem Wasserbade wurde das meiste Dibromid unverändert wiedergewonnen, der Rest war verharzt.

Zum Schluss möchte ich den HHrn. DDr. Grälert und Kippe für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

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