normaler Schwefelsäure verbraucht waren (etwa 97% der theoretischen Menge). Der Rückstand, mit absolutem Alkohol ausgezogen, lieferte 7 Grm. reines Methyltolylsulfon vom Schmelzp. 86° (berechnet 7,8 Grm.).

0,1187 Grm. desselben gaben 0,2468 Grm. CO₂ und 0,0632 Grm. H₂O.

	Berechnet für CH ₂ .SO ₂ C ₈ H ₄ (CH ₃):	Gefunden:
C	56,5	56,69 %
H	5,9	5,90 „

Aus p-toluolsulfinsaurem Tetraäthylammonium bildet sich durch Erhitzen unter Abspaltung von Triäthylamin das Aethyl-p-tolylsulfon vom Schmelzp. 57°.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate des p-Kresols;

von

Th. Zincke.

(Berichtigung.)

Vor Kurzem habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ die Einwirkung von salpetriger Säure auf Halogenderivate von Phenolen beschrieben, und bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten von Monobrom- und Monochlor-p-kresol gegen Salpetersäure²⁾ erwähnt. Ich theilte mit, dass die genannten Phenolderivate durch concentrirte Salpetersäure in die folgenden Verbindungen übergeführt würden:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 561.

²⁾ Emmerich, Inaug.-Diss., Marburg 1900.

Wie die Fortsetzung der Untersuchung durch Dr. Emmerich ergeben hat, liegt hier ein Irrthum vor; die entstehenden Verbindungen enthalten zwei Atome Wasserstoff weniger als den obigen Formeln entspricht, sie sind keine Oxyketone, keine Chinole, sondern wirkliche Chinonderivate, und müssen durch die Formeln:

und

ausgedrückt werden; es findet also neben der Oxydation eine Verschiebung der Methylgruppe statt, welche in Orthostellung zu dem einen Sauerstoffatom tritt.

Zu denselben Chinonderivaten gelangt man, wenn man von den Nitrohalogenderivaten:

ausgeht, woraus wohl geschlossen werden darf, dass diese Verbindungen als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Monohalogenkresole auftreten. Bei beiden Operationen ist die Ausbeute an Chinon eine gute, es ist Hauptprodukt, nicht Nebenprodukt der Reaction.

Auch das Dibromnitro-p-kresol

reagirt in derselben Weise, es wird von concentrirter Salpetersäure zu einem Dibromnitro-p-Toluchinon oxydirt, dem eine der folgenden Formeln zukommen muss:

Die Reaction verläuft hier aber viel weniger glatt, ein grosser Theil des Dibromnitrokresols wird weitgehend oxydirt.

Zwischenprodukte haben wir bei diesem Uebergang von p-Alkylphenolen in alkylirte p-Chinone bis jetzt nicht beobachtet, eine Erklärung der Reaction ist daher nicht leicht zu geben. Wahrscheinlich bilden sich zuerst Oxyketone (Chinole nach Bamberger), welche sich in die isomeren Hydrochinone umlagern¹⁾ und dann zu Chinonen oxydirt werden, z. B.:

Möglich wäre es aber auch, dass die Oxyketone durch die Salpetersäure zunächst in Verbindungen, wie:

übergehen, welche sich sofort in das beständige Chinon umlagern.

Ob es sich hier um eine allgemein gültige Reaction handelt, haben wir noch nicht entscheiden können, wir vermuthen

¹⁾ Vergl. die Untersuchungen von Bamberger über Chinole, Ber. 33, 3600.

aber, dass viele p-Alkylphenole, welche Brom und die Nitrogruppe enthalten oder diese aufnehmen können, sich ähnlich verhalten werden. Kann die Nitrogruppe nicht eintreten, so scheint die Reaction in anderer Weise zu verlaufen, wenigstens haben wir aus dem Tribrom-p-Kresol bis jetzt kein Nitrobromtoluchinon erhalten können.

Die erwähnten Nitrohalogenderivate des p-Toluchinons sind gut charakterisirte Verbindungen; sie lassen sich durch vorsichtige Reduktion in die zugehörigen Nitrohalogenhydrochinone überführen, während durch stärkere Reduktion die entsprechenden Amidoverbindungen entstehen.

Nitrochlor-p-Toluchinon (2,4 oder 4,2, $\text{CH}_3 = 1$) krystallisirt aus Benzin-Benzol in schönen, goldglänzenden, breiten Nadeln oder Blättchen, welche unter Zersetzung bei 128° schmelzen. Sodalösung wirkt nur sehr langsam ein, Natronlauge löst sofort unter Zersetzung. Mit Anilin bildet das Chinon, ohne dass Chlor austritt, ein dunkelbraunrothes, schwer lösliches Anilid, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Amidochlor-p-Toluhydrochinon (2,4 oder 4,2, $\text{CH}_3 = 1$). Durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhält man das salzsaure Salz, welches in feinen Nadeln oder Blättchen krystallisirt, die sich leicht bräunen. Die freie Base lässt sich leicht mit essigsauerm Natron abscheiden, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 160° — 162° unter Zersetzung schmelzen; ihre Triacetylverbindung krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in langen feinen Nadeln vom Schmelzp. 198° .

Die Amidoverbindung unterliegt leicht der Oxydation, ihre Lösung in Alkali färbt sich rasch braun, von Eisenchlorid wird sie zu einer chinonartigen Verbindung (Oxy-o-Imidochinon?) oxydirt, welche aus Alkohol in fast schwarzen glänzenden Nadeln krystallisirt.

Nitrobrom-p-Toluchinon (2,4 oder 4,2, $\text{CH}_3 = 1$) krystallisirt ähnlich wie die Chlorverbindung, schmilzt unter Zersetzung bei 135° — 136° , von Natronlauge wird es zersetzt, mit Anilin entsteht ein bromhaltiges Anilid.

Nitrobrom-p-Toluhydrochinon (2,4 oder 4,2, $\text{CH}_3 = 1$) entsteht aus dem Chinon durch Reduktion mit Jodwasser-

stoff oder Zinnchlorür in essigsaurer Lösung in der Kälte. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig wird es gereinigt. Lange gelbe Nadeln, bei 175° schmelzend, in Soda mit dunkelrother Farbe löslich. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure wird es in das Chinon zurückverwandelt. Die Diacetylverbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden vierseitigen Prismen, welche bei 118° schmelzen.

Amidobrom-p-Toluhydrochinon (2,4 oder 4,2, $\text{CH}_3 = 1$). Mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das salzsaure Salz bildet lange spiessige Nadeln, welche sich leicht dunkel färben. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Nadelchen, welche bei 148° — 149° unter Dunkelfärbung schmelzen. Die alkalische Lösung oxydirt sich rasch; Eisenchlorid erzeugt ein schwarzes stickstoffhaltiges Chinon. (Oxy-Imidochinon?). Die Triacetylverbindung bildet büschelig gruppirte Nadelchen, welche bei 203° — 204° schmelzen.

Nitrodibrom-p-Toluchinon (2,4,5 oder 2,5,4, $\text{CH}_3 = 1$). Krystallisirt aus Benzin-Benzol in schönen goldglänzenden Blättchen oder Tafeln; es schmilzt bei 175° — 180° unter Dunkelfärbung und lebhafter Gasentwicklung, zeigt aber schon von 165° an Zersetzung. Von Natronlauge wird es zersetzt, mit Anilin entsteht ein dunkelbraunes Anilid.

Nitrodibrom-p-Toluhydrochinon (2,4,5 oder 2,5,4 $\text{CH}_3 = 1$). Lässt sich am besten mit Hülfe von Jodwasserstoff darstellen. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt es in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 157° — 158° schmelzen. In Alkalicarbonat löst es sich mit tiefrother Farbe.

Marburg, Februar 1901.