Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingelaufen am 9. Juni 1905).

I. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf
Halogenderivate von p-Alkylphenolen;

von Th. Zincke.

[Zweite Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf
Bromderivate des p-Kresols¹⁾.

Wie bereits in der ersten Mittheilung dargelegt worden ist, wirkt Salpetersäure auf *gebromte p-Kresole* im Allgemeinen in derselben Weise ein, wie auf die entsprechenden Chlorderivate; man erhält, wesentlich bedingt durch die Anzahl der vorhandenen Bromatome, entweder *Nitrobromderivate*, *Nitrobrom-p-chinone*, *cyklische Nitrobromketone (Chinitrole)* oder *cyklische Oxykelone (Chinole)*. Mit Ausnahme der *Chinitrole*, welche ein durchaus abweichendes Verhalten zeigen, gleichen diese Verbindungen den entsprechenden chlorhaltigen.

I. Nitrobrom-p-kresole und Nitrobrom-p-toluchinone;

von Th. Zincke und W. Emmerich.

Durch Salpetersäure lässt sich nur das *Monobrom-p-kresol* leicht und direct in ein Nitroderivat überführen. Die Nitrogruppe tritt in Orthostellung zur OH-Gruppe. Dasselbe Product entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure und mit Hülfe dieser Säure (Natriumnitrit und Eisessig) lassen sich auch die höher bromirten p-Kresole in Nitroderivate überführen;

¹⁾ Erste Mittheilung: diese Annalen **328**, 261 (1903).

ein in Orthostellung zur OH-Gruppe stehendes Bromatom wird gegen die Nitrogruppe ausgetauscht²⁾. Dargestellt sind die folgenden drei Derivate:

Die ersteren lassen sich auch aus *Di-* resp. *Tribromchinitrol* erhalten (Abhandlung II). Durch kräftige Oxydation mit Salpetersäure können die Verbindungen I und II unter Verschiebung der Methylgruppe in *Nitrobromchinone* übergeführt werden, denen die folgenden Formeln zukommen müssen:

Aus den Nitrobromchinonen lassen sich leicht die zugehörigen *Hydrochinone* darstellen.

3,5-Nitrobrom-*p*-kresol,

Entsteht aus Monobrom-*p*-kresol durch Einwirkung von Salpetersäure in Eisessiglösung, kann aber auch aus *Monobrom-* und *Dibrom-p-kresol* mit salpetriger Säure erhalten werden. Sehr leicht entsteht es auch aus dem *Dibrommethylchinitrol* (Abhandlung II, Abschnitt 5).

²⁾ Vergl. Zincke, Journ. f. pract. Chem. **61**, 651 (1900); ferner Thiele, diese Annalen **311**, 364 (1900) und Dahmer, diese Annalen **333**, 346 (1904).

Zur Darstellung nach der ersten Methode verfährt man wie beim Nitrochlor-*p*-kresol³⁾, zur Darstellung mit salpetriger Säure löst man *Mono*- oder *Dibrom-p-kresol* in fünf Theilen Eisessig, setzt festes Natriumnitrit im Ueberschuss zu, lässt einige Zeit stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Das *Nitrobrom-p-kresol* krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 68°; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Verdünnte Sodalösung löst es mit rother Farbe, mit concentrirter scheidet sich das *Natriumsalz* aus. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zum *Nitrobrom-p-toluchinon*.

I. 0,1488 g gaben 0,1992 CO₂ und 0,0388 H₂O.

II. 0,1194 g „ 0,0965 AgBr.

III. 0,2014 g „ 11 ccm Stickgas bei 12° und 742,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₆ BrNO ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	36,22	36,52	—	—
H	2,60	2,91	—	—
Br	34,47	—	34,39	—
N	6,05	—	—	6,35

I und II aus *Dibromkresol*, III aus *Monobromkresol* dargestellt.

Nitrodibrom-p-kresol,

Aus *Tribrom-p-kresol* durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten, lässt sich aber auch mit Hülfe von Salpetersäure darstellen, als Zwischenproduct entsteht dann *Tribrom-chinitrol* (vergl. Abhandlung II, Abschnitt 4). *Tribrom-p-kresol* wird in zehn Theilen Eisessig gelöst, Natriumnitrit in bedeutendem Ueberschuss zugesetzt und ein bis zwei Stunden

³⁾ Diese Annalen **328**, 311.

stehen gelassen. Man fällt dann mit Wasser und krystallisirt aus Benzin um.

Gelbe, glänzende Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 124° , in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich. Mit Sodalösung entsteht ein schön rothes Natriumsalz. Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure entsteht *Dibromnitro-p-toluchinon*.

- I. 0,1614 g gaben 0,1638 CO_2 und 0,0298 H_2O .
 II. 0,1172 g „ 0,1414 AgBr.
 III. 0,3932 g „ 15,7 ccm Stickgas bei $12,5^{\circ}$ und 753 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	27,02	27,68	—	—
H	1,62	2,06	—	—
Br	51,42	—	51,34	—
N	4,52	—	—	4,71

I und III mit Nitrit dargestellt, II mit Salpetersäure (Abhandlung II).

3,2,5,6-Nitrotribrom-p-kresol,

Bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *Tetrabrom-p-kresol*, die Reinigung bietet aber Schwierigkeiten, da stets ein Theil des Tetrabromkresols unverändert bleibt. Leichter erhält man die Verbindung aus dem *Tetrabromchinitrol* (Abhandlung II, Abschnitt 1).

Man löst *Tetrabromkresol* in warmem Eisessig, setzt nach und nach einen grossen Ueberschuss von Natriumnitrit hinzu und lässt unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen. Dann wird mit Wasser gefällt, das ausgeschiedene Product in Natriumsalz übergeführt und dieses durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Sodalösung gereinigt. Das durch Säure abgeschiedene Nitroproduct wird aus Benzin umkrystallisirt.

Das *Nitrotribrom-p-kresol* krystallisirt aus Benzin in kleinen, schwach gelblichen Nadeln, welche bei 160° zu einem rothen Oel schmelzen. In Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, in kaltem Benzin schwer löslich. Das Natriumsalz ist intensiv roth gefärbt, in concentrirtem Alkali oder Soda ist es wenig löslich.

I. 0,1432 g gaben 0,1136 CO₂ und 0,0204 H₂O.

II. 0,0821 g „ 0,1192 AgBr.

III. 0,1756 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 12° und 757,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₄ Br ₃ NO ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21,55	21,64	—	—
H	1,03	1,59	—	—
Br	61,53	—	61,78	—
N	3,60	—	—	3,52

I und III mit Nitrit dargestellt, II aus Tetrabromchinitrol (Abhandlung II).

Nitrobrom-p-toluchinon,

Aus *Monobrom-p-kresol* und aus dem oben beschriebenen *Bromnitro-p-kresol* durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt. Man verfährt genau in derselben Weise wie bei der entsprechenden Chlorverbindung⁴⁾.

Das *Nitrobrom-p-toluchinon* krystallisirt aus Benzol-Benzin in goldglänzenden, platten Nadeln oder bei langsamerer Abscheidung in dünnen, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 135° bis 136°; höher erhitzt, tritt Sublimation ein. In Aether, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, Benzin löst es sehr schwer, beim Erhitzen mit Alkohol tritt unter Dunkelfärbung theilweise Zersetzung ein. Soda wirkt wenig ein, Alkali löst rasch unter Zersetzung. Schwache Reduction führt zum *Hydrochinon*,

⁴⁾ Diese Annalen **328**, 315.

stärkere zum *Amidohydrochinon*, mit Anilin entsteht in Eisessiglösung ein Anilid, welches metallisch glänzende, braunrothe Blättchen bildet, welche sich zwischen 220° und 230° zersetzen.

Zur Analyse wurde das Nitrobromtoluchinon im Vacuum getrocknet.

- I. 0,1494 g gaben 0,1888 CO₂ und 0,025 H₂O.
 II. 0,1325 g „ 0,1658 CO₂ „ 0,026 H₂O.
 III. 0,1878 g „ 0,1430 AgBr.
 IV. 0,2348 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 15,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₄ BrNO ₄	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	34,15	34,47	34,13	—	—
H	1,64	1,87	2,19	—	—
Br	32,50	—	—	32,40	—
N	5,71	—	—	—	5,88

Nitrobrom-p-toluhydrochinon,

Das Chinon wird in warmem Eisessig gelöst, Jodwasserstoff im Ueberschuss zugesetzt und nach dem Erkalten mit etwas Wasser verdünnt. Beim Stehen scheidet sich das Hydrochinon in Nadeln ab, welche aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure umkrystallisirt werden.

Lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 175—176°; leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Benzin. Soda und Alkali lösen ohne Veränderung mit dunkelrother Farbe; Salpetersäure oxydirt wieder zum Chinon.

- I. 0,1175 g gaben 0,1465 CO₂ und 0,0293 H₂O.
 II. 0,1459 g „ 0,1105 AgBr.
 III. 0,3670 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 10,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_6BrNO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33,86	34,01	—	—
H	2,44	2,79	—	—
Br	32,24	—	32,23	—
N	5,66	—	—	5,72

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisirt. Farblose, glänzende Prismen vom Schmelzp. 118° , in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich löslich.

0,1685 g gaben 0,0944 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}BrNO_6$	Gefunden
Br	24,08	23,81

Amidobrom-p-toluhydrochinon,

Die vollständige Reduction des Nitrobromtoluchinons gelingt leicht mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung, man verfährt ebenso wie bei der Chlorverbindung⁵⁾.

Das *Amidobrom-p-toluhydrochinon* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Nadelchen, welche bei $148\text{--}149^{\circ}$ unter Bräunung schmelzen; in Alkohol, Aether, Eisessig ist es leicht löslich, schwerer in Benzol, sehr schwer in Benzin. Soda und Alkali lösen es unter Dunkelfärbung.

0,1498 g gaben 0,1284 AgBr.

	Berechnet für $C_7H_8BrNO_2$	Gefunden
Br	36,66	36,48

Das *salzsaure Salz* krystallisirt in farblosen Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich; mit Eisenchlorid entsteht ein schwarzer, chinonartiger Körper.

⁵⁾ Diese Annalen **328**, 317.

Annalen der Chemie **341**. Bd.

Triacetylverbindung. In üblicher Weise dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 203—204°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

0,1352 g gaben 0,0730 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{14}BrNO_5$	
Br	23,23	22,98

Ueberführung des Amidoderivats in ein Chinonderivat.

Man oxydirt das salzsaure Salz mit Eisenchlorid und krystallisirt das ausgeschiedene Product aus Alkohol um. Metallglänzende, schwarze Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Alkali spaltet Ammoniak ab.

0,0816 g gaben 0,0703 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_6BrNO_2$	
Br	37,01	36,67

Die Verbindung entspricht durchaus der Chlorverbindung und wird wie diese ein *Imidchinon* sein⁶⁾. Durch Reduction mit Zinnchlorür geht sie wieder in das Amidderivat über.

Nitrodibrom-p-toluchinon,

Entsteht bei der Oxydation des oben beschriebenen *Nitrodibrom-p-kresols* mit concentrirter Salpetersäure; die Einwirkung geht aber leicht weiter und die Ausbeute ist selten befriedigend. Auf einen Theil des Nitrobromkresols wendet man vier Theile Salpetersäure (1,5) an und lässt die Säure langsam zu dem Phenol zutropfen; es tritt unter Erwärmung heftige Oxydation

⁶⁾ Diese Annalen **328**, 273.

ein, welche einige Zeit anhält. Nach zwei Stunden wird vorsichtig mit Eis verdünnt und der oft harzige Niederschlag aus Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Das *Nitrodibrom-p-toluchinon* krystallisirt in goldglänzenden Blättchen, welche bei Vergrößerung als vierseitige Tafeln erscheinen; bei 165° fängt es an zu schmelzen und zersetzt sich bei 175—180° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. In Aether und in Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Alkohol und in Benzin. In Soda ist es unlöslich, Alkali löst es unter Zersetzung. Anilin giebt ein rothbraunes Anilid; Jodwasserstoff reducirt zum Hydrochinon.

I. 0,2318 g gaben 0,2209 CO₂ und 0,0246 H₂O.

II. 0,1386 g „ 0,1590 AgBr.

II. 0,3649 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 12° und 746 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₃ Br ₂ NO ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	25,85	25,99	—	—
H	0,93	1,19	—	—
Br	49,21	—	48,82	—
N	4,22	—	—	4,55

Ueberführung in das Hydrochinon. Man löst das Nitrochinon in heissem Eisessig und setzt Jodwasserstoff zu; nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält lange, seideglänzende, spiessige Nadeln vom Schmelzp. 157—158°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin und in Wasser. Alkali löst mit dunkelrother Farbe; Salpetersäure oxydirt wieder zum Chinon.

II. Ueber

Chinitrole und Chinole aus gebromten p-Kresolen⁷⁾;von Th. Zincke und M. Buff⁸⁾.

Die hier zu besprechenden Versuche schliessen sich, ebenso wie die vorhergehenden, an die Untersuchungen über Chlor-derivate an⁹⁾. Einzelne dieser Versuche sind schon vor längerer Zeit ausgeführt worden, eine systematische Durcharbeitung fehlte aber noch.

Wie aus Abhandlung I ersichtlich ist, lässt sich das *Monobrom-p-kresol* nicht in ein Chinitrol überführen; *Di-, Tri-* und *Tetrabrom-p-kresol* gehen dagegen leicht in Chinitrole über, denen die folgenden Formeln zukommen:

Das *Tribromchinitrol* hat allerdings nicht isolirt werden können, man kann aber auf sein Vorhandensein aus den Umwandlungen schliessen.

In essigsaurer Lösung gehen die *Bromchinitrole* ebenso wie die entsprechenden Chlor-derivate in *Chinole* über; dargestellt sind auf diese Weise die folgenden drei Verbindungen:

⁷⁾ Die Versuche über *Chinitrole* und *Chinole* sind inzwischen auch auf die Naphtalinreihe ausgedehnt worden; 1-Methyl-2-naphtol, welches leicht zugänglich ist, giebt, wie Fries und Hübner gefunden haben, ein sehr beständiges Chinitrol und ein Chinol, welche der Orthoreihe angehören.

⁸⁾ Dissertation Marburg 1904.

⁹⁾ Diese Annalen **328**, 261.

welche sich auch direct aus den zugehörigen Phenolen gewinnen lassen.

Durch Reductionsmittel werden sowohl die *Chinitrole* wie auch die *Chinole* wieder in gebromte Kresole verwandelt.

Gegen Methylalkohol verhalten sich die *Bromchinitrole* ganz anders wie die Chlorderivate. Das *Dibromchinitrol* (I) geht, wie auch schon Auwers beobachtet hat¹⁰⁾, der Hauptsache nach in das oben beschriebene *Nitrobrom-p-kresol*,

über, eine Umwandlung, welche wohl so verläuft, dass zunächst unter Bildung von *Methylnitrit* Reduction erfolgt und dann das Nitrit auf das Dibrom-*p*-kresol einwirkt.

Das *Tribromchinitrol* (II) hat sich, wie schon gesagt, nicht darstellen lassen; es muss aber in der Salpetersäure-Eisessiglösung des *Tribrom-p-kresols* enthalten sein. Die harzigen Ausfällungen, welche in dieser Lösung durch Wasser entstehen, sind jedenfalls der Hauptsache nach *Tribromchinitrol*; in Alkali unlöslich, lassen sie sich durch Essigsäure bei Gegenwart von Salpetersäure in *Tribromchinol* (V) überführen, während mit Methylalkohol oder verdünnter Essigsäure das in Mittheilung I beschriebene *Nitrodibrom-p-kresol*,

entsteht. Die letztere Umwandlung wird in derselben Weise zu erklären sein, wie beim Dibromchinitrol¹¹⁾.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 458 (1902).

¹¹⁾ Vergl. auch diese Annalen **328**, 264.

Anders verhält sich das *Tetrabromchinitrol* (III); es wird von Methylalkohol (und auch von Aethylalkohol) einfach zu *Tetrabrom-p-kresol* reducirt. Das oben beschriebene *Tribromnitro-p-kresol*,

entsteht nicht, was verständlich ist, da das *Tetrabrom-p-kresol* auch mit Natriumnitrit nur schwer in Reaction tritt. Durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure lässt sich aber das *Tetrabromchinitrol* in das Nitrotribromderivat überführen; in Eisessiglösung wirkt dagegen Chlorwasserstoff und ebenso Bromwasserstoff reducirend; es entsteht *Tetrabrom-p-kresol*. Leicht gelingt auch die Umwandlung in Chinol in Eisessiglösung.

Von den *Chinolen* haben wir eingehender das *Tetrabromchinol* (VI) untersucht. In seinem Verhalten gegen Alkali und gegen Anilin stimmt es vollständig mit dem Tetrachlorderivate überein, die entstehenden Verbindungen werden in derselben Weise formulirt werden können, wie die Chlorverbindungen:

Die Reduction der Oxyverbindung zu *Tribrommethylresorcin* ist aber nicht gelungen.

Eigenartig ist das Verhalten des *Tetrabromchinols* (VI) gegen Brom bei höherer Temperatur; wir hatten einen Eintritt von Brom in die Seitenkette erwartet und wollten auf diese Weise die früher durch Oxydation des Tetrabrompseudobromids¹²⁾ erhaltene Verbindung (a) darstellen; erhielten aber das Pseudobromid (b)

¹²⁾ Diese Annalen **320**, 218 (1902).

Der Verlauf dieser Reaction ist nicht leicht zu erklären; wahrscheinlich findet zunächst unter weitergehender Zersetzung Bildung von Bromwasserstoff statt, dieser wirkt reducirend auf noch vorhandenes Chinol und das so entstehende *Tetrabrom-p-kresol* wird dann durch Brom in *Pseudobromid* übergeführt.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure spaltet das *Tetrabromchinol* (VI) Formaldehyd ab und geht in *Octobromdiphenolmethan*,

über.

Bei dem entsprechenden Chlorderivate, dem *Tetrachlormethylchinol*, ist diese eigenartige Umwandlung in Gemeinschaft mit Dr. Huncke näher studirt worden; wir fanden, dass auch der mit dem Tetrachlorchinol isomere *Tetrachlor-p-oxybenzylalkohol* mit concentrirter Schwefelsäure Formaldehyd abspaltet und ebenso wie das Chinolderivat in *Octochlordiphenolmethan* übergeht¹³⁾. Auch das *Tetrachlor-p-kresolpseudobromid*¹⁴⁾ lässt sich leicht mit Hülfe seiner Pyridinverbindung in *Octochlordiphenolmethan* überführen. Sehr eingehend hat Auwers diese Reactionen untersucht und mit Hülfe der Pyridinverbindung das α -*Dibrom-p-kresolpseudobromid* in *Tetrabrom-p-diphenolmethan* umgewandelt. Auwers¹⁵⁾ giebt auch eine Erklärung

¹³⁾ Dissertation Marburg 1904. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf beide Verbindungen ist schon früher studirt worden, es gelang aber nicht, die Natur der entsprechenden Verbindung aufzuklären (diese Annalen **320**, 186; **328**, 303).

¹⁴⁾ Diese Annalen **320**, 184.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1878; **37**, 1475 (1903 und 1904).

dafür, auf welche wir aber an dieser Stelle nicht eingehen können.

Eine besondere Erwähnung verdient endlich noch die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf *Tetrabrommethylchinol*; sie führt zu einem Austausch von zwei At. Brom gegen zwei At. Chlor, es entsteht ein *Dibromdichlormethylchinol*, für welches im Ganzen vier Formeln in Betracht kommen:

Das Verhalten der Verbindung spricht für Formel I oder II; mit Alkali lässt sich ein Bromatom gegen OH, mit Anilin ein Chloratom gegen NHC_6H_5 austauschen. Nach den früheren Untersuchungen¹⁶⁾ ist es aber das in Orthostellung zur Chinolgruppe stehende Halogenatom, welches ausgetauscht wird. Von den beiden Formeln erscheint von vornherein I als die wahrscheinlichste; die Bildung der Verbindung würde dann in der Weise erfolgen, dass zwei Mol. Salzsäure sich addiren und dann zwei Mol. Bromwasserstoff austreten:

In seinem Verhalten gleicht dieses *Bromchlorchinol* durchaus den anderen hierher gehörigen Chinolen; mit concentrirter Schwefelsäure geht es in ein *Diphenolmethanderivat* über. Durch Reduction entsteht *Dibromdichlor-p-kresol*, welches leicht in ein *Pseudobromid* und in ein *Chinitrol* übergeführt werden kann:

¹⁶⁾ Diese Annalen **328**, 275.

Das *Dibromdichlorchinitrol* nähert sich in seinem Verhalten dem *Tetrachlorchinitrol*¹⁷⁾; bei der Einwirkung von Methylalkohol entsteht allerdings kein Methylenchinon, sondern der Methyläther:

aber dieser kann sich doch nur dann bilden, wenn das zugehörige *Methylenchinon* vorher entstanden ist. Alkoholische Salzsäure führt das *Bromchlorchinitrol* der Hauptsache nach in Chinol über, nur in geringer Menge entsteht ein *Nitrohalogenkresol*, während umgekehrt das *Tetrabromchinitrol* vorzugsweise in Nitrotribrom-*p*-kresol übergeht (vergl. oben).

Das *Tribrommethylchinol*,

welches ebenfalls leicht zugänglich ist, gleicht in Bezug auf sein Verhalten bei der Reduction und gegen concentrirte Schwefelsäure dem *Tetrabromchinol*. Im ersteren Falle entsteht *Tribrom-p*-kresol, im zweiten *Hexabromdiphenolmethan*¹⁸⁾,

¹⁷⁾ Diese Annalen **328**, 293.

¹⁸⁾ Zincke und Krügener, diese Annalen **320**, 66.

Alkoholische Salzsäure führt Austausch von einem At. Brom gegen Chlor herbei, der entstehenden Verbindung muss eine der drei folgenden Formeln zukommen:

wir haben nicht entscheiden können, welche die richtige ist; am wahrscheinlichsten erscheint uns Formel II. Durch Reduction geht das Chinol in *Bromdichlor-p-kresol* über.

In Bezug auf das *Dibrommethylchinol*,

welches schon von Auwers¹⁹⁾ beschrieben worden ist, heben wir hier nur hervor, dass es durch concentrirte Schwefelsäure in *Tetrabromdiphenolmethan*,

übergeführt wird. Mit alkoholischer Salzsäure haben wir kein charakteristisches Product erhalten können.

Schliesslich ist noch versucht worden, einige Chinole mit Hülfe der Grignard'schen Reaction in *Dichinole* überzuführen²⁰⁾. Durch Abspaltung von Wasser hofften wir aus diesen Dichinolen *chinoide Kohlenwasserstoffe* gewinnen zu können:

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 459 (1902).

²⁰⁾ Die Umwandlung von Chinonen in Chinole hat Bamberger bereits ausgeführt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1625 (1903)).

Die Darstellung der *Dichinole* bietet keine besonderen Schwierigkeiten, wir haben die folgenden drei Verbindungen in Händen gehabt:

Die Verbindung I hat sich sowohl aus *Tetrabrommethylchinol* als auch aus *Tetrabromäthylchinol* (vergl. die folgende Abhandlung) darstellen lassen.

Mit concentrirter Schwefelsäure geben diese *Dichinole* intensiv gelbe, feste Körper, die jedenfalls die zu erwartenden *chinoïden Kohlenwasserstoffe* enthalten, eine Reindarstellung derselben war aber noch nicht möglich.

Die *Dichinole* zeichnen sich, nach unseren vorläufigen Beobachtungen, durch mancherlei Reactionen aus; so geht z. B. das *Dichinol I* durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig in eine Verbindung über, welche der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_5$ entsprechen könnte, sie liesse sich durch

ausdrücken. Der Bromwasserstoff würde dann so wirken, dass zunächst der chinoide Kohlenwasserstoff entsteht und dieser dann ein Mol. Bromwasserstoff addirt.

Ganz anders verhält sich das *Dichinol III* gegen Bromwasserstoff, hier resultirt eine Verbindung, welche vielleicht identisch ist mit dem *Tetrabromdiäthylbenzol* von Vosswinkel²¹⁾:

Denkbar ist die Bildung einer solchen Verbindung schon, der Bromwasserstoff könnte reducierend gewirkt haben. Weitere Versuche über diese Reactionen sind im Gange.

Experimenteller Theil.

1. Tetrabrommethylchinitrol und Umwandlungsproducte.

Das *Tetrabrommethylchinitrol* weicht, wie schon gesagt wurde, in seinem Verhalten ganz wesentlich von der entsprechenden Chlorverbindung ab, eine Ueberführung in *Tetrabrommethylenchinon* hat sich nicht erreichen lassen.

2,3,5,6-Tetrabrommethylchinitrol,

Die Darstellung dieses Chinitrols ist leicht, man arbeitet aber zweckmässig in nicht zu grossem Maassstabe. Ein Theil

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 316.

*Tetrabrom-p-kresol*²²⁾ wird in zehn Theilen Eisessig heiss gelöst, die Lösung unter Umrühren rasch erkalten gelassen und dann auf 1 g Tetrabrom-p-kresol 1 cem concentrirter Salpetersäure (1,5) auf einmal zugefügt. Das ausgeschiedene feinkrySTALLINISCHE Kresolderivat geht unter Erwärmen rasch in Lösung und beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe tritt Ausscheidung des Chinitrols in kleinen, glänzenden Kryställchen ein, die sofort abgesaugt, mit etwas verdünntem Eisessig ausgewaschen und auf Thon getrocknet werden. Aus der abgesaugten Lauge lässt sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser noch etwas Chinitrol ausfällen. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 pC. der berechneten.

Das *Tetrabrommethylchinitrol* bildet kleine, weisse, glänzende Krystallplättchen; es ist recht beständig und lässt sich längere Zeit ohne Veränderung aufbewahren. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt es sich über 90° zu röthen und bei ungefähr 100° tritt Schmelzen unter Entwicklung rother Stickoxyde ein. In Aceton und in Benzol leicht löslich, schwer in Aether, Eisessig und Benzin. Die Lösungen des Chinitrols sind nicht haltbar, sie röthen sich langsam unter Entwicklung von Stickoxyden und enthalten nach einiger Zeit das entsprechende *Chinol*. Am glattesten vollzieht sich diese Umsetzung in essigsaurer Lösung; übergiesst man das *Chinitrol* mit Eisessig und lässt in der Kälte unter häufigem Umschütteln stehen, so geht es unter Rothfärbung allmählich in Lösung und

²²⁾ Das Tetrabrom-p-kresol, welches zuerst durch Erhitzen des Tribromderivates mit Brom erhalten wurde (diese Annalen **320**, 206) lässt sich viel leichter durch Einwirkung von Brom auf p-Kresol bei Gegenwart von Aluminium gewinnen. Ein Theil p-Kresol wird in zehn Theilen Chlorkohlenstoff gelöst, $\frac{1}{10}$ Theil Aluminium zugesetzt und dann unter Wasserkühlung etwas mehr als die berechnete Menge Brom zufließen gelassen. Nach einigen Stunden wird abgedunstet, der Rückstand im Wasserbade getrocknet, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 90—95 pC. der berechneten (vergl. auch Bordroux, Compt. rend. **126**, 1283).

beim Abdunsten scheidet sich das *Chinol* in schönen Krystallen ab. In methyl- und äthylalkoholischer Lösung zersetzt sich das Chinitrol ebenfalls, aber nicht unter Bildung von Chinol, sondern unter Reduction zu *Tetrabrom-p-kresol*.

Soda und Alkali lösen das Chinitrol nicht; in Eisessiglösung wird es von Zinnchlorür leicht zu *Tetrabrom-p-kresol* reducirt, auch Bromwasserstoff, weniger leicht Chlorwasserstoff, vermag in Eisessiglösung Reduction herbeizuführen. In alkoholischer Lösung tritt mit Chlorwasserstoff Umwandlung in *Tri-bromnitro-p-kresol* ein.

Zur Analyse wurde das Chinitrol einige Stunden im Vacuum getrocknet.

- I. 0,2805 g gaben 0,1881 CO_2 und 0,0279 H_2O .
 II. 0,2497 g „ 0,4004 AgBr.
 III. 0,6530 g „ 18,6 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_4\text{NO}_3$	I.	II.	III.
C	17,91	18,29	—	—
H	0,64	1,11	—	—
Br	68,21	—	68,24	—
N	3,00	—	—	3,27

Ueberführung des Chinitrols in Tetrabrom-p-kresol.

Am leichtesten tritt diese Umwandlung mit Zinnchlorür ein; man übergiesst das Chinitrol mit Eisessig, setzt Zinnchlorür im Ueberschuss zu und erwärmt, das Chinitrol löst sich und beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich *Tetrabrom-p-kresol* ab.

Auch mit Methyl- und Aethylalkohol lässt sich die Reduction erreichen, man muss einige Zeit gelinde erwärmen, das Chinitrol geht dann unter Rothfärbung in Lösung und ein Geruch nach Methyl- oder Aethylnitrit macht sich bemerkbar. Beim Abdunsten hinterbleibt eine Krystallmasse, welche nach dem Abpressen aus Eisessig umkrystallisirt wird. Die erhaltenen weissen Nadeln schmolzen bei $195\text{--}196^\circ$ und zeigten alle Eigenschaften des *Tetrabrom-p-kresols*.

In gleicher Weise wirkt auch Bromwasserstoff; erhitzt man das Chinitrol mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, so tritt Entwicklung von Brom und von rothen Stickstoffoxyden ein und beim Erkalten scheidet sich *Tetrabrom-p-kresol* ab. Leichter gelingt die Umwandlung durch Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100°.

Ueberführung des Chinitrols in 3,2,5,6-Nitrotribrom-p-kresol,

Die Umwandlung in ein Nitroderivat, welche bei den bromärmeren Chinitrolen so leicht gelingt, hat sich hier nur durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure erreichen lassen; sie verläuft dann aber ziemlich glatt. Man übergiesst das Chinitrol mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol, sättigt mit Salzsäuregas und erhitzt einige Stunden im Einschmelzrohre auf 100°. Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibt eine gelbe Krystallmasse, welche nach dem Abpressen und Trocknen aus Benzin umkrystallisirt wird²³⁾.

2. Tetrabrommethylchinol und Umwandlungsproducte.

Das Tetrabrommethylchinol gleicht in den meisten Reactionen der entsprechenden Chlorverbindung²⁴⁾; besonders bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen alkoholische Salzsäure, welche einen Austausch von zwei At. Brom gegen zwei At. Chlor bewirkt.

²³⁾ Die Verbindung ist in Abhandlung I beschrieben worden.

²⁴⁾ Diese Annalen **328**, 300.

2,3,5,6-Tetrabrommethylchinol,

Zur Darstellung des Chinols kann man von dem oben beschriebenen Chinitrol ausgehen. Das *Chinitrol* wird mit 10 bis 15 Theilen Eisessig übergossen und die Mischung unter häufigem Umschütteln und kurzem, sehr gelindem Erwärmen stehen gelassen. Es tritt sehr bald Rothfärbung unter Entweichen von Stickoxyden ein und das Chinitrol löst sich langsam auf.

Nach einiger Zeit scheidet sich dann ein Theil des Chinols in schönen Krystallen ab, den Rest kann man nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Aether gewinnen. Zum Umkrystallisiren eignet sich verdünnte Essigsäure (50procentig). Die Ausbeuten sind wechselnd, aber im Allgemeinen genügend.

Einfacher ist die Darstellung durch Oxydation des *Tetrabrom-p-kresols* mit Salpetersäure; man kann das rohe Kresolderivat benutzen, muss aber ziemlich viel Salpetersäure anwenden.

Ein Theil *Tetrabrom-p-kresol* wird mit 15—20 Theilen roher Salpetersäure (1,33—1,35 spec. Gew.) unter beständigem Umschütteln über freier Flamme erhitzt; es wird dabei roth und geht unter Entwicklung nitroser Dämpfe in Lösung. Wird die Reaction zu stürmisch, so unterbricht man das Erhitzen kurze Zeit. Allmählich lässt die Entwicklung von Stickoxyden nach, die Farbe der Lösung wird heller und alles löst sich auf. Beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil des Chinols aus, oft in schönen Krystallen, man verdünnt mit ausreichend Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt aus 50procentigem Eisessig um. Die Ausbeute beträgt 60—80 pC. der berechneten. Meistens ist dem Chinol etwas *Tetrabrom-*

chinon beigemischt, es ist dann gelb gefärbt. Zur Reinigung zieht man das Rohproduct mit Aether aus, giesst vom ungelöst gebliebenen Chinon ab, lässt verdunsten und krystallisirt dann um.

Das *Tetrabrommethylchinon* krystallisirt aus verdünntem Eisessig in grossen, glänzenden, monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt 205° , bei raschem Erkalten der Lösung werden Krystallblättchen erhalten. In Alkohol, Eisessig, Aceton ist es leicht löslich, weniger leicht in Aether, schwer in Benzol und noch schwerer in Benzin.

I. 0,3000 g gaben 0,2102 CO_2 und 0,0794 H_2O .

II. 0,3051 g „ 0,5209 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	19,10	19,07	—
H	0,91	1,08	—
Br	72,72	—	72,64

In Soda ist das *Chinol* nicht löslich, kaltes Alkali löst es langsam, rascher unter Braunfärbung beim Erwärmen. Bei längerer Einwirkung tritt Austausch von einem Bromatom gegen OH ein; auch Anilin kann ein Bromatom ersetzen. Von Zinnchlorür wird das *Chinol* glatt zu *Tetrabrom-p-kresol* reducirt, gegen Salpetersäure ist es sehr beständig; alkoholische Salzsäure führt es in *Dibromdichlorchinol* über (Abschnitt 3).

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig krystallisirt. Grosse, weisse Nadeln vom Schmelzp. $175\text{—}176^{\circ}$, leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol. Zinnchlorür reducirt zu *Tetrabrom-p-kresol*.

I. 0,2900 g gaben 0,2378 CO_2 und 0,0370 H_2O .

II. 0,2058 g „ 0,3231 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	22,41	22,37	—
H	1,25	1,43	—
Br	66,38	—	66,81

2,3,6,5-Tribromoxymethylchinol,

Das Chinol wird in feingepulvertem Zustande mit zehnprocentiger Natronlauge übergossen und zur Beschleunigung der Lösung etwas Alkohol zugefügt. Die braune Lösung bleibt einige Stunden stehen, dann wird überschüssige, verdünnte Salzsäure zugesetzt, von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Das so erhaltene Product ist noch immer ziemlich unrein; man presst den beim Verdunsten des Aethers erhaltenen Rückstand gut aus, löst wieder in Aether, schüttelt andauernd mit Thierkohle, filtrirt und setzt Benzin zu. Meistens scheiden sich noch kleine Verunreinigungen aus, die man abfiltrirt; beim langsamen Abdunsten des Aethers scheidet sich das Oxyderivat in schönen tafelförmigen Krystallen ab, die wenn nöthig, noch einmal in derselben Weise unkrySTALLISIRT werden.

Das *Oxychinol* krystallisirt in Tafeln von monoklinem Habitus, welche ein Mol. Wasser enthalten; bei langsamem Erhitzen schmilzt es unter Bläschenbildung bei 131° , bei stärkerem Erhitzen tritt Aufkochen ein. Im Vacuum bei $70-80^{\circ}$ verlieren die Krystalle ihr Wasser und verwittern; der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 152° . In Wasser ist das Oxychinol leicht löslich, ebenso in Aether, Alkohol, Eisessig; schwer löst es sich in Benzol, sehr schwer in Benzin.

I. 0,3202 g, wasserfrei, gaben 0,2616 CO_2 und 0,0120 H_2O .

II. 0,2799 g, „ „ 0,4182 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	22,29	22,29	—
H	1,33	1,47	—
Br	63,64	—	63,58

0,1950 g der wasserhaltigen Verbindung gaben 0,2769 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	60,74	60,43

In Soda und in Alkali ist das *Oxychinol* leicht löslich; mit concentrirter Schwefelsäure wird es orangeroth. Reduktionsmittel verändern es, die Reaction verläuft aber, im Gegensatz zu dem Verhalten der Chlorverbindung²⁵⁾, nicht glatt, immer entstehen harzige Producte, aus denen sich ein *Tribrommethyl-resorcin* nicht abscheiden liess.

Acetylverbindung. Wie die correspondirende Chlorverbindung nimmt das *Oxychinol* nur eine Acetylgruppe auf, die wohl in das neben dem Methyl stehende Hydroxyl eintritt. Angewendet wurde Essigsäureanhydrid und etwas concentrirte Schwefelsäure; auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich die Acetylverbindung krystallinisch ab. Sie krystallisirt aus Eisessig in weissen, bei 179° unter Bräunung schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, schwer in Benzol. Von Soda und Alkali wird die Acetylverbindung ebenfalls gelöst.

0,2988 g gaben 0,4011 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7Br_3O_4$	
Br	57,26	57,13

*Anilid aus Tetrabromtoluchinol*²⁶⁾,

Das Chinol wird in zehn Theilen Eisessig gelöst und ein Theil Anilin zugesetzt; die Lösung färbt sich bald dunkler,

²⁵⁾ Diese Annalen **328**, 304.

²⁶⁾ Wegen der Formel siehe die Einleitung. Ebenso wie Anilin verhalten sich *p*- und *m*-Toluidin (Schmelzpunkt der Verbindungen 197° und 202°); mit *o*-Toluidin konnte keine Verbindung erhalten werden.

man lässt dann den Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, rührt den bräunlichen, krystallinischen Rückstand mit verdünnter Salzsäure durch, saugt ab, trocknet und krystallisirt aus Methylalkol um.

Das *Anilid* krystallisirt in feinen, intensiv gelben Nadeln; es schmilzt bei 206° zu einem dunkelbraunen Oel; in der Kälte löst es sich schwer in Eisessig, Alkohol, Benzol, leichter in der Wärme. Soda und kaltes Alkali lösen nicht, beim Erwärmen mit Alkali tritt Zersetzung ein.

I. 0,1518 g gaben 0,1893 AgBr.

II. 0,3923 g „ 10,3 cem Stickgas bei 17° und 748,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}Br_3NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	53,07	53,04	—
N	3,11	—	3,31

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt. Kleine, grünlichgelbe Nadeln, welche beim Liegen im Lichte orangeroth werden. In Alkohol und in Eisessig in der Kälte schwer löslich; bei 170° fängt die Acetylverbindung an sich zu zersetzen, bei 190° ist sie zu einem dunkelbraunen Oel geschmolzen.

0,2816 g gaben 0,3187 AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}Br_3NO_3$	Gefunden
Br	48,58	48,17

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Chinol.

Octobromdiphenolmethan,

Diese eigenartige Reaction ist schon in der Einleitung besprochen worden, sie verläuft äusserlich in ähnlicher Weise wie bei der entsprechenden Chlorverbindung, wo sie genauer studirt worden ist²⁷⁾. Man vertheilt das Chinol in 15 bis

²⁷⁾ Hunke, Dissertation Marburg 1904.

16 Theilen concentrirter Schwefelsäure und digerirt die Mischung einige Stunden im Wasserbade; ein Geruch nach Formaldehyd ist deutlich wahrnehmbar. Dann wird in viel kaltes Wasser gegossen, der voluminöse Niederschlag absetzen gelassen, abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Benzol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt.

Das *Octobromdiphenolmethan* krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, es schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 280—281° zu einem braunen Oel. In Benzin ist es kaum löslich, in den übrigen Lösungsmitteln auch in der Hitze schwer löslich; Soda und Alkali lösen es leicht.

I. 0,2032 g gaben 0,1380 CO₂ und 0,0129 H₂O.

II. 0,1248 g „ 0,2252 AgBr.

Berechnet für

Gefunden

Analysirt wurde das *Pseudobromid* selbst (a) und der

		10,92	—
H	0,48	0,71	—
Br	76,92	—	76,79

Von weiteren Versuchen haben wir abgesehen; es kam lediglich darauf an, zu zeigen, dass Schwefelsäure auf das gebromte Chinol ebenso einwirkt wie auf das gechlorte. Nach den Versuchen von Auwers²⁶⁾ über das *Dibrommethylchinol* war das mit Sicherheit zu erwarten.

Einwirkung von Brom auf das Chinol.

*Bildung von Tetrabrom-*p*-kresolpseudobromid,*

Um Einwirkung zu erzielen, muss man das Chinol einige Stunden im Einschmelzrohre mit Brom auf 100° erhitzen; nach

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1878 (1903).

dem Abdunsten des Broms hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche nach dem Abpressen unter Zusatz von Thierkohle aus Benzol umkrystallisirt wird. Die Reaction, welche schwer zu erklären ist (vergl. die Einleitung) verläuft nicht glatt, es ist uns nicht gelungen, das *Pseudobromid* auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen, aber die Analyse und vor allem die Umsetzungsproducte lassen keine Zweifel, dass das *Pseudobromid* vorliegt. Wir haben es mit Essigsäure und Natriumacetat in die *Acetylverbindung* (Schmelzp. 159°) und mit Methylalkohol in die *Methoxyverbindung* (Schmelzp. 144°) überführen können; das *Acetylderivat* der *Methoxyverbindung* schmolz bei 177°, alles in Uebereinstimmung mit den von Zincke und Wiederhold gemachten Beobachtungen²⁹⁾.

Analysirt wurde das *Pseudobromid* selbst (a) und der *Methyläther* (b).

a. 0,2947 g gaben 0,5541 AgBr.

b. 0,2181 g „ 0,3594 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
a.	79,51	80,01
b.	70,46	70,13

3. Dibromdichlormethylchinol und Umwandlungsproducte.

Diese Verbindung, welche durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure³⁰⁾ aus dem *Tetrabromtoluchinol* entsteht, zeigt durchaus das Verhalten eines Chinols. Die Umwandlungen, welche mit dem Tetrachlor- resp. Tetrabromchinol durchgeführt worden sind, lassen sich auch hier durchführen und können auf diese Weise verschiedene Chlorbromderivate des p-Kresols dargestellt werden. Gegen Anilin und gegen Alkali verhält sich das Chinol insofern verschieden, als im ersteren Falle ein At. Chlor, im zweiten ein At. Brom ausgetauscht wird.

²⁹⁾ Diese Annalen **320**, 215, 217.

³⁰⁾ Eine Lösung von Salzsäure in Eisessig reagirt weniger glatt, man erhält schwer trennbare Gemische.

2,5,3,6-Dibromdichlormethylchinol³¹⁾,

Tetrabromtoluchinol wird in zehn Theilen absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung im Einschmelzrohre mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, das Rohr geschlossen und fünf Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdunsten hinterbleiben schöne weisse Krystalle, welche aus 50 procentigem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisirt werden.

Das *Dibromdichlormethylchinol* zeigt grosses Krystallisationsvermögen, es bildet schöne weisse Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 172°. In Eisessig, Alkohol, Aceton ist es leicht löslich, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Benzin.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

- I. 0,2838 g gaben 0,2480 CO₂ und 0,0398 H₂O.
 II. 0,3346 g „ 0,6288 Bromchlorsilber und dieses 0,5411 AgCl.
 III. 0,4209 g „ 0,7918 Bromchlorsilber „ „ 0,6851 AgCl.

	Berechnet für C ₇ H ₄ Br ₂ Cl ₂ O ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	23,94	23,83	—	—
H	1,14	1,25	—	—
Br	45,59	—	45,48	45,54
Cl	20,21	—	20,05	20,05

In Soda ist das *Chinol* unlöslich, von Alkali wird es gelöst; bei längerer Einwirkung findet Austausch von einem Bromatom gegen Hydroxyl statt; Zinnchlorür reducirt leicht zu *Dibromdichlor-p-kresol*. Mit Anilin entsteht durch Ersatz von einem Chloratom ein Anilid; concentrirte Schwefelsäure führt Bildung eines Diphenolmethanderivates herbei.

³¹⁾ Bezüglich der Formel vergleiche die Einleitung.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Grosse, schöne Krystallnadeln vom Schmelzp. 147° , leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1788 g gaben 0,3049 AgCl, AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5Br_2Cl_2O_3$	
Br	40,71	41,16
Cl	18,05	18,25

Einwirkung von Anilin. Es entsteht unter Austausch von einem Chloratom ein gut charakterisirtes Anilid, welches ebenso constituirt sein wird, wie das oben beschriebene *Tri-bromderivat*. Die Analysen deuten aber auf eine Beimengung hin, sie haben zuviel Halogen ergeben.

Zur Darstellung löst man das *Chinol* in fünf Theilen Eisessig, setzt einen Theil Anilin zu, erwärmt gelinde und lässt dann einige Zeit stehen. Beim Abdunsten hinterbleibt eine gelbe Krystallmasse, welche mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, abgesaugt und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Das *Anilid* bildet feine, gelbe Nadeln, es schmilzt bei 197° zu einem braunen Oel. Es ist ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, fast unlöslich in Benzin. Soda und kaltes Alkali lösen es nicht.

Zur Analyse wurde bei 80° im Vacuum getrocknet.

- I. 0,2366 g gaben 0,3075 Bromchlorsilber und dieses 0,2546 AgCl.
- II. 0,1174 g „ 0,1526 Halogensilber (2 AgBr, AgCl).
- III. 0,3955 g „ 12 cem Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{13}H_{10}Br_2ClNO_2$	I.	II.	III.
Br	39,16	40,17	40,05	—
Cl	8,68	8,79	8,87	—
N	3,44	—	—	3,55

2,3,6,5-Monobromdichloroxytoluchinol,

Man löst das *Dibromdichlorchinol* in zehnpromcentiger Natronlauge, lässt 24 Stunden stehen, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche abgepresst, in Aether gelöst und mit Thierkohle geschüttelt wird; nach Zusatz von Benzin lässt man abdunsten und krystallisirt nochmals aus Aether-Benzin um.

Das *Bromdichloroxychinol* krystallisirt aus Aether-Benzin in farblosen, kleinen Tafeln, auch aus heissem Wasser scheidet es sich nach Zusatz von $\frac{1}{6}$ Volumen concentrirter Salzsäure in Tafeln aus. Es schmilzt bei 174—175° zu einem dunklen Oel, das bei weiterem Erhitzen unter lebhafter Bläschenbildung sich zersetzt. In Eisessig, Alkohol, Aether ist es sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin. Auch Wasser löst es ziemlich leicht.

Zur Analyse wurde im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

- I. 0,1226 g gaben 0,1186 CO₂ und 0,0282 H₂O.
 II. 0,1477 g „ 0,2196 Halogensilber (AgBr, 2 AgCl).
 III. 0,1919 g „ 0,2868 Halogensilber (AgBr, 2 AgCl).

	Berechnet für C ₇ H ₅ BrCl ₂ O ₃ · 2H ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	25,93	25,55	—	—
H	2,80	2,49	—	—
Br	24,68	—	25,09	25,23
Cl	21,89	—	22,27	22,39

I und II aus Aether-Benzin, III aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Die Analysen lassen zu wünschen übrig, es kann aber kein Zweifel sein, dass obige Verbindung vorliegt.

Die Reduction zu einem Resorcinderivat ist auch hier nicht gelungen. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Verbindung wie das entsprechende Tribromderivat, es entsteht ein orangerother Körper. Acetanhydrid führt das Oxychinol in eine Acetylverbindung über, die nicht untersucht wurde.

2,5,3,6-Dibromdichlor-p-kresol,

Das Chinol wird in fünf Theilen Eisessig gelöst, Zinnchlorür³²⁾ in geringem Ueberschuss zugefügt und kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei von Krystallnadeln, welche abgesaugt und aus Benzin umkrystallisirt werden.

Das *Dibromdichlor-p-kresol* krystallisirt aus Benzin in grossen, langen Nadeln, aus 50procentigem Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 175—176°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzin.

I. 0,1748 g gaben 0,1604 CO₂ und 0,0201 H₂O.

II. 0,1298 g „ 0,2575 Halogensilber (AgBr, AgCl).

	Berechnet für C ₇ H ₄ Br ₂ Cl ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	25,09	24,97	—
H	1,20	1,28	—
Br	47,76	—	47,95
Cl	21,18	—	21,28

In Soda und in Alkali löst sich die Verbindung leicht; von Salpetersäure wird sie in ein *Chinitrol*, von Brom in der Wärme in ein *Pseudobromid* übergeführt.

³²⁾ Durch Lösen von Zinn in concentrirter Salzsäure dargestellt.
1 cem = 0,25 Zinn.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Grosse, weisse Nadeln vom Schmelzp. 146—147°; in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0,2270 g gaben 0,3977 Halogensilber (AgBr, AgCl).

	Berechnet für $C_9H_6Br_2Cl_2O_2$	Gefunden
Br	42,43	42,34
Cl	18,82	18,79

2,5,3,6-Dibromdichlor-p-kresolpseudobromid,

Das eben beschriebene *Dibromdichlor-p-kresol* wird mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohre vier Stunden auf 100° erhitzt, das Brom abgedunstet und der Rückstand aus Eisessig oder aus Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Das *Pseudobromid* krystallisirt in schönen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 166°. In Eisessig, Aceton, Aether und Benzol ist es leicht löslich. Methyl- und Aethylalkohol lösen es unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

0,2708 g gaben 0,5567 Halogensilber (3AgBr, 2AgCl).

	Berechnet für $C_7H_3Br_3Cl_2O$	Gefunden
Br	57,97	58,04
Cl	17,14	17,17

In seinem Verhalten gleicht das *Pseudobromid* den schon beschriebenen analogen Verbindungen. Beim Kochen mit Aceton und etwas Wasser entsteht der entsprechende *Oxybenzylalkohol*, der aus Benzol in weissen Nadeln krystallisirt, welche bei 175° anfangen sich zu zersetzen, bei weiterem Erhitzen entsteht eine dunkelrothe Schmelze. Wird das *Pseudobromid* mit Methyl-

alkohol erhitzt, so entsteht die zugehörige *Methoxyverbindung*, welche aus Benzol in schönen weissen Tafeln krystallisirt. Schmelzp. 155°.

2,5,3,6 - Dibromdichlortoluchinitrol,

Dibromdichlor-p-kresol wird in vier Theilen Eisessig in der Hitze gelöst, die Lösung unter Umrühren erkalten gelassen und dann auf je 1 g des Kresolderivates 1 ccm concentrirte Salpetersäure (1,5) zugesetzt. Unter Gelbfärbung und geringer Erwärmung tritt rasch Lösung ein und beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich die Hauptmenge des entstandenen *Chinitrols* in kleinen Kryställchen aus; man saugt ab und wäscht mit etwas verdünntem Eisessig nach. Aus den Filtraten kann durch Zusatz von wenig Wasser der Rest des Chinitrols gefällt werden. Die Ausbeute ist gut; beim Arbeiten mit einigen Gramm kommt sie der berechneten sehr nahe.

Das *Bromchlorchinitrol* bildet kleine, weisse Nadelchen, bei 80° beginnt es sich zu zersetzen, wird roth und schmilzt bei 83—85° unter Entwicklung rother Stickoxyde zu einem klaren, rothen Oel. Es ist weniger haltbar wie die entsprechende Bromverbindung, beim Liegen färbt es sich gelb; im evacuirten Exsiccator hält es sich länger.

Zur Analyse wurde einige Stunden im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,2337 g gaben 0,4048 Halogensilber (AgBr, AgCl).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_3Br_2Cl_2NO_3$	
Br	42,14	42,33
Cl	18,68	18,74

In Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Aether und Benzol ist das Chinitrol leicht löslich, weniger in Benzin.

Die Lösungen sind nicht haltbar, sie färben sich roth, namentlich rasch beim Erwärmen. In Eisessiglösung tritt Bildung des oben beschriebenen *Bromchlorchinols* ein, welches leicht in reinem Zustande erhalten werden kann; Methyl- und Aethylalkohol wirken in anderer Weise ein (siehe unten).

Verhalten des Chinitrols. Das Verhalten hat hier insofern ein grösseres Interesse, als das Chinitrol in der Mitte zwischen der Chlor- und der Bromverbindung steht, welche sich weitgehend durch ihr Verhalten gegen Alkohol unterscheiden. Das *Dibromdichlorchinitrol* nähert sich entschieden in seinem Verhalten mehr der Chlorverbindung wie der Bromverbindung. Wird es in der früher beschriebenen Weise mit *Methylalkohol* behandelt³³⁾, so tritt keine Reduction ein, wie bei dem Bromderivat, das Hauptproduct ist vielmehr eine *Methoxyverbindung*:

identisch mit der aus dem Pseudobromid erhaltenen (vergl. oben).

Diese Methoxyverbindung³⁴⁾ kann aber nur entstehen, wenn das Chinitrol zunächst in das zugehörige *Methylenchinon* übergeht. Wir haben uns aber vergebens bemüht, ein solches Chinon, dessen Abscheidung in der Chlorreihe so leicht gelingt, zu isoliren. Bei sehr vorsichtiger Einwirkung des Methylalkohols geht allerdings ein Theil des Chinitrols in ein krystallinisches Pulver über, welches das Methylenchinon hätte sein können. Es zeigt aber nicht die Reactionsfähigkeit, wie sie bei dem *Tetrachlormethylenchinon* beobachtet worden ist; vielleicht ist es ein polymeres Chinon.

³³⁾ Diese *Annalen* **328**, 294.

³⁴⁾ 0,1533 g gaben 0,2804 Halogensilber (AgBr, AgCl).

	Berechnet	Gefunden
Br	43,83	44,15
Cl	19,43	19,62

Mit alkoholischer Salzsäure geht das *Bromchlorchinitrol* der Hauptsache nach in das zugehörige *Chinol* über, nur ein kleiner Theil verwandelt sich in ein *Nitrohalogenkresol*, das wir aber nicht weiter untersucht haben. Das Verhalten weicht also auch hier von dem des oben beschriebenen *Tetrabromchinitrols* ab.

4. Tribrommethylchinitrol, Tribrommethylchinol und Umwandlungsproducte.

Das *2,3,6-Tribromchinitrol*,

bildet sich, wenn Salpetersäure (1,5) für sich oder in Eisessig- oder Aetherlösung auf *Tribrom-p-kresol* einwirkt; es hat sich aber nicht in reinem Zustande darstellen lassen, bei allen unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen wurde es als gelbes oder röthliches Harz erhalten. Die besten Resultate ergaben die Versuche, bei welchen jede Erwärmung vermieden wurde; ein Theil *Tribromkresol* wurde in fünf Theilen Eisessig gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt, 1,5 Theile stark abgekühlte Salpetersäure (1,5) zugesetzt und die Mischung dann in Eis gegossen. Man erhält ein röthlichgelbes Harz, welches in Alkali ganz unlöslich ist, bei längerem Stehen wird es krystallinisch und ist dann zum grössten Theil in das oben beschriebene *Nitrodibrom-p-kresol* (Abhandlung I) übergegangen. Dieselbe Umwandlung erfolgt rasch, wenn es mit Methylalkohol oder Eisessig übergossen wird. Löst man das Harz dagegen in Eisessig unter Zusatz von concentrirter Salpetersäure oder lässt die auf angegebene Weise dargestellte Lösung des *Tribrom-p-kresols* in Eisessig-Salpetersäure stehen, so tritt Umwandlung in *Tribromchinol* ein (vergl. unten). Verdünnt man

die Lösung aber mit Wasser und lässt dann stehen, so scheidet sich das Nitroderivat ab. Von Zinnchlorür-Eisessig wird die frisch dargestellte harzige Substanz, wenn auch nicht glatt, zu *Tribrom-p-kresol* reducirt.

2,3,6-Tribrommethylchinol,

Die Darstellung gelingt am besten in folgender Weise: Ein Theil Tribrom-*p*-kresol wird in fünf Theilen Eisessig gelöst und ein Volumtheil concentrirte Salpetersäure (1,5) zugesetzt. Die Mischung färbt sich sofort roth, sie bleibt bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis sie goldgelb geworden und auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr erfolgt. Dann lässt man abdunsten, oder was einfacher ist, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt eine krystallinische Masse, welche nach dem Abpressen aus Benzol-Benzin umkrystallisirt wird.

Das *Tribrommethylchinol* bildet schöne, farblose, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 128°. In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol ist es leicht, in Benzin sehr schwer löslich. In Alkali löst es sich unter Zersetzung, in Soda ist es unlöslich, mit Anilin bildet es ein Anilid.

I. 0,1764 g gaben 0,1512 CO₂ und 0,0242 H₂O.

II. 0,1180 g „ 0,1846 AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
	C ₇ H ₅ Br ₃ O ₂	I.	II.
C	23,29	23,38	—
H	1,39	1,53	—
Br	66,47	—	66,58

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Farblose

Täfelchen vom Schmelzp. 127—128°, unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,1598 g gaben 0,2236 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7Br_3O_2$	
Br	59,54	59,55

Reduction zu Tribromkresol. Man löst das Chinol in Eisessig, kocht mit überschüssigem Zinnchlorür, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Benzin um. Schmelzp. 102°.

0,1157 g gaben 0,1890 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	69,55	69,51

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Chinol. Die Einwirkung verläuft hier wenig glatt, man kann aber doch die Bildung von *Hexabromdiphenolmethan*³⁵⁾,

nachweisen. Man trägt das feingepulverte Chinol in concentrirte Schwefelsäure ein und erwärmt vorsichtig; es tritt dunkelviolette Färbung und starke Verschmierung ein; beim Eingiessen in Wasser scheidet sich eine braune Masse ab, die mit Aether ausgezogen wird. Man lässt den Aether verdunsten, löst den Rückstand in Eisessig, kocht andauernd mit Thierkohle und krystallisirt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle noch einige Male aus Eisessig um. Man erhält so in geringer Ausbeute farblose Nadeln vom Schmelzp. 202—203°, in allem identisch mit dem aus Diphenolmethan erhaltenen Körper; die Acetylverbindung schmolz bei 215°.

³⁵⁾ Diese Annalen **330**, 67.

*Dibromchlormethylchinol*³⁶⁾,

Man verfährt zur Darstellung dieser Verbindung genau so wie beim *Dibromdichlortoluchinol* (Abschnitt 3).

Das *Dibromchlormethylchinol* krystallisirt in grossen, schönen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 134—135°; Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol lösen es leicht, viel weniger Benzin.

I. 0,2364 g gaben 0,2332 CO₂ und 0,0390 H₂O.

II. 0,2524 g „ 0,4145 Halogensilber (2 AgBr, AgCl).

	Berechnet für C ₇ H ₅ Br ₂ ClO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	26,55	26,90	—
H	1,59	1,84	—
Br	50,55	—	50,60
Cl	11,21	—	11,23

In Soda ist das Chinol nicht löslich, Alkali löst es leicht. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine *Acetylverbindung*, welche in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 117° krystallisirt. Von Zinnchlorür wird das Chinol leicht zu dem entsprechenden *Dibromchlor-p-kresol* reducirt, welches aus verdünnter Essigsäure in weissen, verfilzten Nadeln krystallisirt (Schmelzp. 65°), die *Acetylverbindung* schmilzt bei 76°.

5. Dibrommethylehinitrol und Dibrommethylehinol.

Das *Dibromchinitrol* und ebenso das zugehörige *Chinol* sind schon vor längerer Zeit von Zincke³⁷⁾ dargestellt worden, eine ausführlichere Mittheilung ist aber unterblieben. Später hat Auwers³⁸⁾ beide Verbindungen dargestellt und eingehend

³⁶⁾ Wegen der Formel siehe die Einleitung.

³⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. **61**, 566 (1900).

³⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 455 (1902).

untersucht. Seine Beobachtungen stimmen in allen wesentlichen Punkten mit den hier gemachten überein.

2,6-Dibrommethylchinitrol,

Auwers hat dieses Chinitrol³⁹⁾ durch Zusammenreiben von *Dibrom-p-kresol* mit Salpetersäure (1,4) als sandiges Pulver erhalten. Besser erscheint uns die hier befolgte Methode, welche auch bei den gechlorten *p*-Kresolen gute Resultate geliefert hat. Das *Dibrom-p-kresol* wird in fünf Theilen Eisessig gelöst und in der Kälte 1,5 Theile concentrirte Salpetersäure (1,5) zugesetzt, es tritt Erwärmung und Rothfärbung ein. Man kühlt zuletzt mit Eis und setzt nach und nach ungefähr das gleiche Volumen Eiswasser zu; das Chinitrol scheidet sich als Krystallbrei aus, man saugt ab, wäscht mit verdünnter Essigsäure nach und trocknet auf Thon. Die Ausbeute beträgt 65—75 pC. der berechneten.

Das *Dibrommethylchinitrol* bildet kleine, glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 62°; beim Schmelzen tritt Zersetzung unter Entwicklung von Stickoxyden ein; es lässt sich nicht aufbewahren, schon nach wenigen Stunden tritt unter Gelbfärbung Zersetzung ein.

Zur Analyse wurde zwei Stunden im Vacuum getrocknet.

I. 0,2960 g gaben 0,2929 CO₂ und 0,0465 H₂O.

II. 0,1844 g „ 0,2220 AgBr.

III. 0,2880 g „ 12,3 ccm Stickgas bei 17° und 747 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	27,02	26,99	—	—
H	1,62	1,76	—	—
Br	51,42	—	51,23	—
N	4,52	—	—	4,89

³⁹⁾ Auwers nennt es 2,6-Dibrom-4-methylnitro-1-ketohydrobenzol.

In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol ist das Chinitrol leicht löslich, die Lösungen sind aber nicht haltbar, unter Entwicklung von Stickoxyden tritt Zersetzung ein. Die Eisessiglösung enthält nach einiger Zeit *Dibrommethylchinol*; in den übrigen Lösungsmitteln verläuft die Reaction weniger einfach.

Beim Stehen mit Methylalkohol geht das *Dibromchinitrol* in das oben beschriebene *3,5-Bromnitro-p-kresol* über (Abhandlung I). Dieselbe Umwandlung erleidet es, wenn es mit Bromwasserstoff in Eisessig oder mit alkoholischem Chlorwasserstoff im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt wird. Zinnchlorür führt in Eisessiglösung Reduction herbei; es entsteht wieder *Dibrom-p-kresol*.

Dibrommethylchinol,

Man kann diese Verbindung aus dem *Dibromchinitrol* und aus dem *Dibrom-p-kresol* darstellen. Man übergiesst *Dibrommethylchinitrol* mit zehn Theilen Eisessig und lässt bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen. Das Chinitrol geht allmählich unter Entwicklung nitroser Dämpfe in Lösung und schliesslich tritt auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr ein. Man lässt dann abdunsten, presst die zurückbleibende Krystallmasse gut aus und krystallisirt aus Benzin-Benzol um. Die Ausbeute beträgt beim Arbeiten mit kleinen Mengen (5 g) 70—80 pC. der berechneten, während Auwers, der allerdings erwärmte, nur 30 pC. erhielt. Einige Mal ist auch die Umwandlung nicht geglückt, obwohl scheinbar dieselben Bedingungen eingehalten wurden; es hatte sich dann in grosser Menge *Bromnitro-p-kresol* gebildet.

Am besten geht man vom *Dibrom-p-kresol* aus, löst dieses in 20 Theilen Eisessig, setzt einen Theil concentrirter Salpeter-

säure (1,5) zu und lässt nun ruhig 24—30 Stunden stehen. Ein Theil des Eisessigs wird dann abdunsten gelassen, der Rückstand mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt das Chinol in grossen, schönen Krystallen. Die Ausbeute beträgt 50—60 pC. der berechneten.

Das *Dibrommethylchinol* krystallisirt aus Benzin-Benzol in farblosen Nadeln, aus Aether- oder Eisessiglösung bei langsamem Abdunsten in dicken, gut ausgebildeten Prismen; es schmilzt bei 134—135°. In Aether, Alkohol, Eisessig ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzol und Benzin auch von heissem Wasser wird es gelöst.

In Soda ist das Chinol unlöslich, von Alkali wird es gelöst; Zinnchlorür reducirt zum *Dibrom-p-kresol*. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure wurde kein charakteristisches Product erhalten

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Ueberführung in Tetrabrom-p-diphenolmethan.

Man löst das Dibromchinol in fünf Theilen Alkohol und setzt unter Kühlen zehn Theile concentrirte Schwefelsäure zu, lässt einige Stunden stehen und fällt dann mit Wasser aus. Die ausgeschiedene Masse wird in Eisessig gelöst, längere Zeit mit Thierkohle gekocht, filtrirt und erkalten gelassen. Es scheiden sich glänzende Krystalle aus, welche nochmals umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 227°, die Verbindung ist identisch mit dem von Zincke und Krügener beschriebenen *Tetrabromdiphenolmethan*:

Zur Controlle wurde die *Acetylverbindung* dargestellt; der Schmelzpunkt lag bei 168°, in Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen.

6. Ueberführung von Chinolen in Dichinole.

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, haben wir die Darstellung und Untersuchung der *Dichinole* wesentlich in Angriff genommen, um von ihnen aus die den Methylenchinonen entsprechenden *chinoïden Kohlenwasserstoffe* darzustellen. Einige Erfolge haben diese Versuche gehabt; die Chinole lassen sich mit Hilfe der Grignard'schen Reaction in *Dichinole* überführen, sie gehen auch fraglos durch concentrirte Schwefelsäure in *chinoïde Kohlenwasserstoffe* über, aber die Reindarstellung letzterer ist noch nicht gelungen. Die *Dichinole* sind aber auch sonst noch reactionsfähig; einige Beobachtungen können wir in dieser Beziehung hier vorläufig mittheilen. (Vergl. auch die Einleitung.)

Tetrabrommethyläthyl-dichinol,

Man kann dieses Dichinol sowohl aus *Tetrabrommethylchinol* als auch aus *Tetrabromäthylchinol*⁴⁰⁾ darstellen; im ersteren Falle lässt man Magnesiumjodäthyl, im zweiten Magnesiumjodmethyl einwirken.

1 g Magnesiumpfähne werden in der bekannten Weise mit 20 ccm Aether und 10 g Jodäthyl in Lösung gebracht und dann nach und nach 5 g möglichst fein gepulvertes *Tetrabrommethylchinol* eingetragen. Anfangs löst es sich rasch, später langsamer und unter gleichzeitiger Ausscheidung eines gelblich-braunen, öligen Körpers. Ist alles Chinol eingetragen, so setzt man 20 ccm trocknes Benzol zu und erhitzt einige Stunden am umgekehrten Kühler, wobei die ölige oder schmierige Abscheidung grösstentheils fest und körnig wird. Man trägt dann das Reactionsgemisch in gekühlte verdünnte Salzsäure und

⁴⁰⁾ Vergl. Abhandlung IV.

schüttelt die klare, gelbe Flüssigkeit mit Aether aus. Beim Verdunsten hinterlässt der Aether ein öliges Product, das beim Anreiben mit Benzin fest wird. Man presst aus, löst in Benzol, kocht längere Zeit mit Thierkohle und überlässt nach Zusatz von Benzin der Krystallisation.

Leichter scheint sich das *Dichinol* aus dem *Tetrabromäthylchinol* zu bilden. Auf 1 g Magnesium kamen 20 ccm Aether, 8 g Jodmethyl und 4 g Chinol in Anwendung. Das Chinol wurde in Aether gelöst der Magnesiumjodmethylatlösung zugesetzt. Die Reaction war ziemlich heftig, so dass weiteres Erwärmen nicht nöthig schien, das Reactionsproduct wurde sofort mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Aether verdunstet und der Rückstand wie oben behandelt.

Das *Tetrabrommethyläthylchinol* krystallisirt in schönen weissen Nadeln, welche bei 190—191° zu einem gelblichen Oel schmelzen. In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin. In Soda ist es unlöslich, in Alkali leicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein gelber Körper, mit Bromwasserstoff ein gebromtes Methyläthylbenzol. (Siehe unten.)

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0,2236 g gaben 0,1863 CO₂ und 0,0599 H₂O.

II. 0,1602 g „ 0,2565 AgBr.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ Br ₄ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	22,98	22,72	—
H	2,14	2,39	—
Br	68,06	—	68,13

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure führt jedenfalls zur Bildung der Verbindung

doch ist die Abscheidung derselben in reinem Zustande noch nicht gelungen. Die besten Resultate wurden erhalten, als das *Dichinol* in Aether gelöst und dann etwa das gleiche Volumen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wurde. Die Aetherlösung färbt sich intensiv gelb, man lässt abdunsten und reibt den gelben öligen Rückstand mit etwas Wasser an, er wird dann rasch fest und stellt ein gelbes, anscheinend krystallinisches Pulver dar, das sich aber sehr leicht weiter verändert.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Wird das *Dichinol* mit Bromwasserstoff-Eisessig einige Stunden im geschlossenen Rohre erhitzt, so geht es in einen sehr beständigen Körper über, dessen Brombestimmung für die Formel $C_9H_7Br_5$ stimmt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzp. $169-170^\circ$; in Alkali ist sie unlöslich.

0,1019 g gaben 0,1861 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7Br_5$	
Br	77,66	77,72

Tetrabromdiäthylchinol,

Auf 0,6 g Magnesium kamen 20 ccm Aether, 4 g Jodäthyl und 5 g Tetrabromäthylchinol in Anwendung; das Chinol wurde in Aether gelöst. Die Reaction ist ziemlich heftig und eine weitere Erwärmung nicht nöthig. Das Product wurde wie bei dem ersten Dichinol behandelt und aus Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Das *Tetrabromdiäthylchinol* krystallisirt in schönen wasserhellen Tafeln; es schmilzt unter Bläschenbildung bei $179-180^\circ$. In Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0,2418 g gaben 0,2241 CO₂ und 0,0574 H₂O.

II. 0,1693 g „ 0,2649 AgBr.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ Br ₄ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	24,80	25,28	—
H	2,49	2,65	—
Br	66,09	—	66,58

Die Analysen sprechen dafür, dass das Dichinol nicht ganz rein war.

In Soda ist das *Dichinol* unlöslich, in Alkali löst es sich; gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das oben beschriebene Methyläthylidichinol. Mit Bromwasserstoff-Eisessig erhitzt geht es in einen bei 112—114° schmelzenden Körper über, welcher vielleicht identisch ist mit dem von Vosswinkel dargestellten *Tetrabrom-p-diäthylbenzol*. (Vergl. die Einleitung.)

Dibromdichlormethyläthylidichinol,

Aus dem oben beschriebenen Dibromdichlortoluchinol in derselben Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung und aus Benzol-Benzin umkrystallisirt.

Weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 183°; in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Benzin schwer löslich.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

0,0917 g gaben 0,1586 Halogensilber (AgBr, AgCl).

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ Br ₂ Cl ₂ O ₂	Gefunden
Br	41,99	41,80
Cl	18,62	18,55

In Alkali ist das *Dichinol* löslich, in Soda nicht; concentrirte Schwefelsäure führt es in einen gelben Körper über.