XIV. Zur Kenntniss des Orthokresols;

von

Ad. Claus und U. A. Jackson.

Unter den Abkömmlingen des o-Kresols findet sich in der chemischen Literatur als Monobromderivat ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Präparat aufgeführt, welches von Wroblevsky¹⁾ aus Brom-o-toluidin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten worden ist. Es muss auffallend erscheinen, dass ein Bromkresol intensiv gelb gefärbt sein soll, und in dieser Erwägung haben wir diesen Versuch wiederholt. Dabei hat sich denn in der That herausgestellt, dass die Angabe Wroblevsky's auf einem Irrthum beruht, dass das von ihm beschriebene gelbe Präparat nicht Monobromkresol, sondern ein nitrirtes Derivat desselben ist. Je nach der Art der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Parabromorthotoluidin entsteht diese Nitroverbindung neben Parabromorthokresol in grösserer oder geringerer Menge, und während man einerseits durch recht lebhafte Einwirkung eines grossen Ueberschusses von salpetriger Säure die Ausbeute an diesem Nitroprodukt zu einer fast quantitativen steigern kann, lässt sich andererseits nach unseren Erfahrungen seine Bildung auch durch noch so vorsichtiges Arbeiten mit der genau berechneten Menge Kaliumnitrits niemals ganz ausschliessen. Um die beiden Produkte von einander zu trennen, verfährt man am besten so, dass man das bei der Destillation der sauren Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf erhaltene gelbe, in der Regel theilweise im Kühler erstarrende Oel mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung aufnimmt und diese, die eine intensiv rothe Farbe angenommen hat, mit Aether ausschüttelt. Dabei geht nur das nicht nitrirte Bromkresol in die ätherische Lösung, während das Nitroprodukt unter Austreiben von Kohlensäure ein beständiges Natronsalz

¹⁾ Ann. Chem. 168, 165.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 38.

bildet. Aus der Lösung dieses Salzes fällt nach genügender Concentration verdünnte Salzsäure einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, welcher ein

Mononitromonobrom-o-kresol ist. Bei der Sublimation liefert das Präcipitat schöne, goldglänzende Nadeln, welche bei 88° (uncorr.) schmelzen und alle von Wroblevsky für sein Brom-o-kresol angegebenen Eigenschaften haben. Die Analyse führte zu der Formel:

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,21	36,61 %
H = 2,58	2,64 „
Br = 34,48	34,4 „
N = 6,03	6,14 „.

Dieselbe Verbindung wird aus dem gleich zu beschreibenden p-Brom-o-kresol¹⁾ ausserordentlich leicht erhalten, wenn man die Auflösung des letzteren in Eisessig unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Salpetersäure behandelt; doch muss dabei sehr vorsichtig verfahren werden, da unter Eliminirung des Broms sonst nur das bei 85°—86° schmelzende o-p-Dinitro-o-kresol gebildet wird.

Während über die Stellung des Bromatoms, als paraständig zur Hydroxylgruppe, der doppelten Entstehungsart dieses Nitrobrom-o-kresols nach kein Zweifel ist, liegt die Frage nach der Stellung der Nitrogruppe anders. Im p-Brom-o-kresol

sollte man nach den gewöhnlichen Orientierungsregeln die Stelle 5 für die bestorientirte halten, da sie zur Methylgruppe para- zum Bromatom ortho-ständig ist, und nur die Hydroxylgruppe, als metaständig, ihr widerspricht; danach sollte man also für das Nitrobrom-o-kresol die Structur:

¹⁾ Bei allen Ortsbezeichnungen ist stets von der Hydroxylgruppe des o-Kresols ausgegangen und in allen derartigen Zahlenbezeichnungen ist stets OH = 1 angenommen.

ableiten. Dem gegenüber wurde aber die leichte Ueberführbarkeit dieser Verbindung in das Dinitro-o-kresol, dem wohl unweigerlich für die beiden Nitrogruppen die Stellen 4 und 6 im obigen Schema zugeschrieben werden müssen, keine einfache Erklärung finden können, denn die dazu nothwendige Annahme, dass, indem das Bromatom durch die Nitrogruppe verdrängt wird, zugleich die bereits vorhandene Nitrogruppe von ihrer Stelle 5 nach 6 wandere, darf nach unseren heutigen Kenntnissen keinen Anspruch auf irgend welche Wahrscheinlichkeit machen. Wir werden nun weiter unten noch mehrere Thatsachen anführen, die entschieden dafür sprechen, dass nicht nur beim Nitriren, sondern überhaupt beim weitem Substituiren des p-Brom-o-kresols die Stellung 6 besetzt wird, so dass also nicht immer die Anzahl der auf einen bestimmten Punkt orientirenden Substituenten für dessen Besetzung bei der weitergehenden Substitution massgebend ist — wie man wohl als natürlichste und nächstliegende Hypothese bis jetzt annehmen konnte —, sondern dass in diesem Fall ein Beispiel vorliegt dafür, dass die Hydroxylgruppe allein das gemeinsame Orientirungsstreben eines Bromatoms und einer Methylgruppe überwindet. Mit der längst bekannten Thatsache, dass Phenol beim Substituiren stets sofort die symmetrisch trisubstituirten Diorthoparaderivate bildet, steht das im schönsten Einklang.

Wir tragen hiernach kein Bedenken, die Verbindung als o-Nitro-p-brom-o-kresol der Structur:

zu bezeichnen. Auch die intensiv gelbe Farbe der Ver-

bindung, sowie ihre Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen weisen auf die Orthobeziehung zwischen Hydroxyl- und Nitro-Gruppe hin.

Das Natriumsalz: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{ONa}$ krystallisirt in schönen, granatrothen Prismen mit grünem Metallreflex, die in Wasser leicht, in Sodalösung schwer löslich sind, und dem Natriumsalz des o-Nitrophenols frappant ähnlich sind.

Baryum-, Blei- und Silber-Salz bilden flockig krystallinische, gelbrothe, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

Durch Kochen mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure in alkoholischer Lösung wird die Nitroverbindung leicht reducirt zu:

o-Amido-p-brom o-kresol: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$
Dasselbe bildet aus ätherischer Lösung eine weisse, krystallinische Masse, die sich rasch bräunt, und leicht zu farblosen Krystallnadeln sublimirt, welche bei 110° (uncorr.) schmelzen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserfreien, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen, glänzenden, farblosen Blättern; die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung. Die Säurebestimmung liess finden:

Berechnet:	Gefunden:
HCl = 14,8	14,4 %.

p-Brom-o-kresol: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{OH}$. Ausser auf die oben beschriebene Weise aus dem p-Brom-o-toluidin kann diese Verbindung auch durch directe Bromirung aus dem o-Kresol dargestellt werden. Dazu ist es nöthig, dass das Kresol in Chloroform gelöst, und dieser abgekühlten Lösung nach Zusatz von etwa $\frac{1}{10}$ Gewicht Eisendraht die genau berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, vorsichtig tropfenweise zugegeben wird. Das Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es bildet sowohl beim Krystallisiren aus heisser wässriger, oder aus weingeistiger Lösung, als auch beim Sublimiren lange, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt scharf bei 64° (uncorr.) liegt, und die bei 235° (uncorr.) sieden.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,92	44,84 ^o / ₁₀₀
H = 3,74	3,80 „
Br = 42,78	42,65 „

Das p-Brom-o-kresol hat kaum saure Eigenschaften; es vermag nicht, beständige Salze zu bilden, löst sich, wie schon erwähnt, in Sodalösung, ohne Kohlensäure zu entwickeln, auf und wird dieser Lösung durch Aether oder Chloroform entzogen. Durch Oxydation mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure wird das p-Chlor-o-kresol nicht, wie man erwarten könnte, in Toluchinon übergeführt, vielmehr entsteht bei dieser Reaction ein von uns noch nicht untersuchtes, bräunliches Oel, das allmählich krystallinisch zu erstarren scheint. Aller Voraussicht nach ist dieses Produkt ein Dibromdikresol oder ein demselben nahe stehendes Derivat, welches dadurch entstanden ist, dass sich in diesem Falle, so lange noch ein dem Hydroxyl orthoständiges Wasserstoffatom am Benzolkern vorhanden ist, die Oxydation auf dieses zunächst wirkt, und eine Condensation zweier Bromkresolmoleküle zu einem Diphenylderivat etwa der folgenden Zusammensetzung unter Wasserbildung bewirkt:

Auch durch die Kalischmelze wird aus dem p-Brom-o-kresol nicht Hydrotoluchinon gebildet; wir konnten bei dieser Reaction überhaupt kein greifbares Produkt erhalten.

Durch Behandeln des p-Brom-o-kresols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht leicht eine Sulfonsäure, die wir auch auf anderem Wege erhalten haben, und von der noch weiter unten die Rede sein wird.

o-p-Dibrom-o-kresol: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{OH}$ ist das schon früher von Werner¹⁾ dargestellte, beim Behandeln

¹⁾ Bull. 46, 278.

von o-Kresol mit Bromwasser entstehende Produkt. Man erhält es auch, wenn man o-Kresol mit 2 Mol., oder das eben beschriebene p-Brom-o-kresol mit 1 Mol., Brom in Eisessiglösung bei Gegenwart von etwas Eisen bromirt. Der Schmelzpunkt der mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, in langen, glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirenden Verbindung ist, genau wie Werner angiebt, 57° (uncorr.)

Es ist in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,57	31,46 %
H = 2,25	2,47 „
Br = 60,15	59,86 „.

Im auffallenden Gegensatz zum p-Brom-o-kresol wird dieses o-p-Dibrom-o-kresol durch Chromsäure ausserordentlich leicht zu Chinon oxydirt. Wendet man hierbei absoluten Eisessig¹⁾ an, so erhält man ein Gemisch von verschiedenen — einfach-, zweifach- und dreifachgebromten — Toluchinonen; führt man aber die Oxydation in Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt ist, am besten so, dass man die Chromsäure in wässriger Lösung zusetzt, aus, so entsteht glatt Monobromtoluchinon, und zwar

m-Bromtoluchinon der Formel²⁾: $\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{3}{\text{Br}} \cdot \overset{2}{\text{O}} \cdot \overset{4}{\text{O}}$. Dieses fällt aus der wässrigen Oxydationslösung als gelber, flockiger Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Aether zu schönen, reingelben, prismatischen Krystallen, durch Sublimation zu gelben, langen Nadeln führt, deren Schmelzpunkt 93° (uncorr.) ist.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 39,8	39,9 %.

Das gleiche m-Bromtoluchinon, welches in Wasser nur wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich ist, wird auch aus der weiter unten zu beschreibenden,

¹⁾ Vergl. Claus u. Schweitzer, Ber. 19, 928.

²⁾ In diesem Toluchinon ist natürlich für die Ortsbezeichnung von der Methylgruppe ausgegangen, und die von dieser eingenommene Stelle bei der Zahlenbezeichnung als 1 gesetzt.

aus der o-Kresol-p-sulfonsäure durch Bromiren entstehenden, Brom-o-kresol-p-sulfonsäure bei der gleichen Oxydation mit Chromsäure erhalten. Da in dieser Bromsulfonsäure wohl unzweifelhaft das Bromatom in Metastellung zur Sulfon-, also in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, gemäss folgendem Schema:

getreten ist, so folgt daraus mit Bestimmtheit die Metastellung des Bromatoms zur Methylgruppe in unserm Monobromtoluchinon. Und damit ist denn auch der Beweis für die Constitution des Dibrom-o-kresols als o-p-Dibrom-o-kresol geliefert. Aber auch die Thatsache, dass dieses Dibromkresol sich bei der Oxydation in ganz anderer Weise verhält, wie das Monobromkresol, spricht unter Zugrundelegung der für die Oxydation des letzteren oben gegebenen Erklärung (S. 325) direct dafür, dass das zweite Bromatom im Dibrom-o-kresol die Stellung 6, d. h. die Orthostellung zur Hydroxylgruppe, eingenommen hat. Denn damit ist das Wasserstoffatom entfernt, welches im p-Brom-o-kresol die Oxydation auf sich zieht, und so erklärt es sich von selbst, warum beim Dibrom-o-kresol so glatt die Oxydation zum Chinon erfolgt.

Metabromtoluhydrochinon: $\overset{1}{\text{CH}_3}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\overset{3}{\text{Br}}\cdot\overset{2}{\text{OH}}\cdot\overset{5}{\text{OH}}$, wird leicht erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Chinons so lange mit salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung schüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Die Verbindung bildet glänzende, weisse Krystallblättchen, welche bei 112° (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform etc. sehr leicht, aber auch in Wasser löslich sind. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht entstehende Acetylverbindung schmilzt bei 57° (uncorr.)

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure wird das Dibromkresol unter Entwicklung bromhaltiger Dämpfe

gelöst und dadurch in das bei 85° — 86° schmelzende o-p-Dinitro-o-kresol übergeführt: Eine Reaction, die auch wohl zu Gunsten der Orthoparastellung für die beiden Bromatome im Dibrom-o-kresol aufgefasst werden darf, da man andernfalls annehmen müsste, dass die eine Nitrogruppe direct an die Stelle des von ihm verdrängten Bromatoms, die zweite Nitrogruppe aber an eine andere Stelle träte, als die ist, welche das von ihr verdrängte Bromatom einnahm.

o-Chlor-p-brom-o-kresol: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{OH}$. Wird durch vorsichtiges Einleiten der berechneten Menge, aus Kaliumpermanganat und Salzsäure bereiteten, Chlors in die kalt gehaltene Eisessiglösung von p-Brom-o-kresol erhalten. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 48° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
Cl + Br = 52,14	52,80 %.

Durch Oxydation mit Chromsäure in der oben (S. 326) beschriebenen Weise entsteht in guter Ausbeute:

m-Chlortoluchinon: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$. Dasselbe krystallisirt in schönen, gelben, prismatischen Nadeln, die bei 90° (uncorr.) schmelzen. Das aus ihnen erhaltene m-Chlortoluhydrochinon bildet farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 115° (uncorr.) liegt. Wie vorauszusehen war, ist dieses Chlortoluchinon identisch mit der von Claus und Schweitzer aus dem Dichlor-o-kresol erhaltenen Verbindung, und mit diesem Nachweis ist denn auch die Frage nach der Constitution des Dichlor-o-kresols direct entschieden zu Gunsten der von Claus und Schweitzer (a. a. O. S. 929) aufgestellten Formel III.

p-Chlor-o-kresol: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{OH}$. Diese Verbindung wird nur erhalten, wenn man langsam die genau berechnete Menge Chlor in die gut gekühlte Eisessiglösung des o-Kresols, der etwas Eisen zugegeben ist, einleitet. Man erhält sie als ein lange flüssig bleibendes, nur schwierig krystallisirendes Oel. Die durch vorsichtige Sublimation erhaltenen Krystalle schmelzen bei 33° (uncorr.) und siedend

bei 220° (uncorr.) Die von uns in nicht sehr grosser Menge dargestellte Verbindung war nicht ganz rein

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,90	24,27 %.

Wir haben sie zur weiteren Charakterisirung in Eisessiglösung mit einem Mol. Brom behandelt und aus dem dadurch erhaltenen o-Brom-p-chlor-o-kresol durch Oxydation mit Chromsäure das m-Bromtoluchinon vom Schmelzpt. 93° erhalten.

Sulfonsäuren des o-Kresols.

Bevor wir die zwei oben beschriebenen Darstellungsmethoden des p-Brom-o-kresols aufgefunden hatten, beabsichtigten wir, zu versuchen, ob sich von den Sulfonsäuren aus durch Umsetzung mit Brom die einfach gebromten Derivate des o-Kresols gewinnen liessen. Ueber o-Kresolsulfonsäuren verschiedenen Ursprungs liegt eine ganze Reihe von Angaben¹⁾ vor, die jedoch im Ganzen recht wenig Einblick in die Beziehungen derselben gewähren, und auch die neueste Mittheilung²⁾ Hantke's dürfte wohl kaum dazu beigetragen haben, einen klareren Einblick in die Verhältnisse dieser Säuren gewinnen zu lassen. Denn nach Hantke werden beim Sulfoniren des o-Kresols zwei Sulfonsäuren erhalten, von denen die eine, namentlich in der Wärme sich bildende, die Sulfongruppe in der Metastellung zum Hydroxylrest enthalten soll, während die zweite Sulfonsäure, die nur beim Sulfoniren in der Kälte erhalten werden kann, Sulfon- und Hydroxyl-Gruppe zu einander in Parastellung stehend haben und durch Erhitzen leicht in die erstere übergehen soll. Muss schon vom rein theoretischen Gesichtspunkt aus diese Auffassung der Stellungsbeziehungen zwischen Hydroxyl- und Sulfon-Gruppe gegenüber dem, was sonst über die Substitutionsvorgänge bei aromatischen Hydroxylverbindungen beobachtet, und man kann wohl sagen, als festgestellt zu betrachten ist, in hohem Grade auffallend

¹⁾ V. Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 2. Aufl. 2, 544.

²⁾ Ber. 20, 3210.

erscheinen, so haben in der That auch unsere Untersuchungen uns zu ganz anderen Resultaten, die in jeder Hinsicht von den Angaben Hantke's abweichen, geführt.

Wenn man o-Kresol mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht Schwefelsäurehydrat, oder auch englischer Schwefelsäure 8—10 Stunden auf dem Wasserbad etwa auf 90° erhitzt, so ist die Sulfonirung eine vollständige. Stellt man aus dem mit Wasser verdünnten Reactionsprodukt das Baryumsalz dar, so erhält man dasselbe je nach Umständen in zwei verschiedenen Formen; dampft man nämlich die neutrale Salzlösung schnell ziemlich weit ein, so erstarrt auf dem Wasserbad die concentrirte Lösung zu einer vollständig amorphen, halbdurchsichtigen, gummiartigen Masse, lässt man aber die Lösung, ohne sie heiss einzudampfen, langsam eindunsten, so erhält man das Salz in deutlichen, glasglänzenden Krystallblättchen, und dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man das amorphe Salz in wenig lauwarmem Wasser löst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation eindunsten lässt. Umgekehrt gehen die Krystalle wieder in die amorphe Form über, wenn man ihre wässrige Lösung rasch zur nöthigen Concentration eindampft. Löst man diese gummiartige Form des Barytsalzes in kaltem Wasser auf, so bleiben immer allerdings recht geringe Mengen kleiner Körner ungelöst zurück, die durch Zersetzung einer entsprechenden Menge des Baryumsalzes beim Eindampfen immer wieder zu entstehen scheinen. Soweit wir dies Produkt bis jetzt untersuchen konnten, scheint es ein basisches Salz zu sein, und man dürfte daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass nur durch seine Bildung das Auftreten der gummiartigen Form bedingt ist, dass also diese Form nicht in dimorphistischem Sinn dem reinen Salz zukommt, sondern nur durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird. Allerdings würde man auch für das Auftreten dieses Baryumsalzes in reinem Zustande in zwei verschiedenen Modifikationen eine, namentlich für die Anhänger der, lokale Beziehungen in den Strukturformeln verfolgenden, Theorie willkommene Erklärung geben können, wie es die beiden folgenden Schemata ausdrücken:

Allein vor der Hand haben doch diese Lokalspeculationen noch zu wenig sichern factischen Hintergrund, als dass ich mich zu ihren Verehrern bekennen möchte; mir erscheint daher die erstere Auffassung vor der Hand die plausiblere; aber ich werde die Untersuchung dieses Gegenstandes jedenfalls fortsetzen lassen. Mag sich aber nun diese Frage entscheiden, wie sie will, jedenfalls ist durch die Thatsache, dass sich die beiden Formen beliebig in einander überführen lassen, bewiesen, dass ihnen beiden dieselbe Säure zu Grunde liegt. Und dass das in der That so ist, dafür können wir die weiteren ebenso sichern Belege anführen, dass nämlich einmal beide Formen des Baryumsalzes beim Umsetzen mit der berechneten Menge Kaliumsulfat dasselbe, durch seine Form sehr gut charakterisirte, gleich zu beschreibende Kaliumsalz bilden, und zweitens dass sie beide bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in reichlicher Ausbeute Toluchinon vom Schmelzpunkt 69° , in den charakteristischen, rhombischen Blättchen krystallisirend, liefern.

Mit dieser letzteren Reaction ist dann aber weiter, wie mir scheint, über jeden Zweifel erhaben nachgewiesen, dass diese, beim Sulfoniren in höherer Temperatur entstehende, also in höherer Temperatur beständige Sulfonsäure die der Phenol-p-sulfonsäure entsprechende Kresolsulfonsäure, also die

o-Kresol-p-sulfonsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ist, wie man es auch nach den Orientierungsregeln a priori er-

warten musste. Die aus dem Baryumsalz durch Titration abgeschiedene freie Säure bildet beim Eindunsten ihrer concentrirten Lösung im Exsiccator eine strahlig krystallinische Masse, die an feuchter Luft rasch wieder zerfliesst.

Von den Salzen besonders charakteristisch ist, wie erwähnt:

Das Kaliumsalz: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Berechnet:	Gefunden:
$\text{H}_2\text{O} = 13,7$	13,7 %
K = 17,2	16,7 „

Es krystallisirt in grossen, farblosen, glänzenden, flachen Prismen, deren krystallographische Bestimmung Hr. v. Kraatz auszuführen die Güte hatte.

Krystallsystem : monosymmetrisch

$$a : b : c = 0,8920 : 1 : 1,5384$$

$$\beta = 91^\circ 47'$$

Beobachtete Formen (Siehe Figur): $c = (001)$

oP , $r = (101)$ — $P\infty$, $m = (110) \infty P$.

Bis 1 Cm. grosse, nach $c = (001)$ tafelförmige, wasserhelle Krystalle:

$m : m : = (110) : (110)$	Gem. $^{\circ}83^{\circ}26'$	Ber. —
$m : c : = (110) : (001)$	„ $^{\circ}88^{\circ}40'$	„ —
$m : r : = (110) : (101)$	„ $^{\circ}61^{\circ}14'$	„ —
$r : c : = (101) : (001)$	„ $^{\circ}50^{\circ}10'$	„ 50° .

Die Schwingungsrichtungen auf $c = (001)$ sind parallel und senkrecht zur Kante c r. Auf c ist das Lemniscaten-System zwischen zwei optischen Axen sichtbar.

Das Barymsalz in der krystallisirten Form bildet glasglänzende, blättrige Krystalle, die wasserfrei sind.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 26,8	26,6 %.

Die anderen Salze, von denen namentlich noch das Kupfer- und Nickelsalz sehr schön und charakteristisch krystallisiren, werden ebenfalls eingehender untersucht.

Behandelt man die o-Kresol-p-sulfonsäure mit rauchender Salpetersäure, so entsteht o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86° . Ob auch die entsprechende Nitrosulfonsäure, etwa durch vorsichtiges Nitriren in Eisessiglösung, erhalten werden kann, ist noch festzustellen.

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der freien Säure entsteht unter Ausscheidung von Schwefelsäure das oben beschriebene Dibrom-o-kresol vom Schmelzp. 57° (uncorr.); doch lässt sich auch, namentlich beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Brom, leicht die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure darstellen, die weiter unten beschrieben wird.

Behandelt man o-Kresol in der Kälte, unter möglichster Vermeidung einer jeden Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure, so erhält man neben der eben beschriebenen p-Sulfonsäure noch eine zweite Kresolsulfonsäure, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes in Wasser von der ersteren leicht getrennt werden kann. Diese zweite Säure, deren eingehendere Untersuchung wir uns jedoch noch vorbehalten müssen, ist nach Allem anzusprechen als:

o-Kresol-o-sulfonsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$.
 Sie krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadelchen; giebt bei der Oxydation mit Chromsäure nicht Toluchinon, wird durch rauchende Salpetersäure ebenfalls in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86° übergeführt und liefert endlich bei der Behandlung mit Brom je nachdem entweder das o-p-Dibrom-o-kresol vom Schmelzp. 57° , oder p-Brom-o-kresol-o-sulfonsäure, die noch weiter unten erwähnt wird.

Das o-kresol-o-sulfonsaure Baryum bildet in Wasser recht schwer lösliche, glänzende Krystallblättchen, die Krystallwasser nicht enthalten.

Berechnet:

Ba = 26,8

Gefunden:

26,74 %.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen, dünnen, meist concentrisch gruppirten, durchsichtigen Blättchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten $1-1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Berechnet:

$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 10,6$

K = 17,25

Gefunden:

9,8 %

17,52 „.

Kupfer- und Nickelsalz liefern nur undeutlich krystallinische Massen.

Wie sich den beiden beschriebenen Säuren gegenüber

die übrigen in unserer Literatur aufgeführten o-Kresol-sulfonsäuren stellen, das muss noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ich habe, um dieser Frage näher zu treten, sowohl die Sulfonirung des o-Toluidins, wie die des o-Nitrotoluols in grösserem Massstab in Angriff nehmen lassen, und beabsichtige, die dabei erhaltenen Sulfonsäuren sämmtlich in die entsprechenden o-Kresolsulfonsäuren überführen und diese genauer untersuchen zu lassen.

Durch Behandeln des o-Kresols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad bis zur anfangenden Entwicklung von schwefliger Säure erhält man eine Disulfonsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach die

o-Kresol-o-p-disulfonsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$. Die Lösung dieser Säure dampft zu einem nichtkrystallisirbaren Syrup ein. Dagegen werden die Salze meist schön krystallisirt erhalten.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kurzen, flächenreichen, gut ausgebildeten Prismen, die folgender Formel entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
$\text{H}_2\text{O} = 10,2$	9,6 $\frac{9}{10}$
$\text{K} = 22,6$	22,9 „

Das Baryumsalz bildet warzige Aggregate, die wasserfrei sind.

Das Kupfersalz, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in schönen, blaugrünen Tafeln.

Das Bleisalz, ebenfalls in Wasser leicht löslich, bildet meist concentrisch gruppirte prismatische Krystalle.

o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure:

entsteht am einfachsten, wenn man in die wässrige Lösung des Kalisalzes der o-Kresol-p-sulfonsäure die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung tropfenweise unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung einträgt. Nachdem man nach beendigter Reaction durch Ausschütteln mit Aether die geringen Mengen Dibromkresol, die gar leicht entstehen, entfernt hat, erhält man aus der concentrirten Lösung das Kalisalz leicht rein. Versetzt man die heisse Lösung des Kalisalzes mit der entsprechenden Menge Chlorbaryumlösung, so krystallisirt das Baryumsalz beim Erkalten rein aus. Die aus diesem abgeschiedene freie Säure ist in Wasser leicht löslich und bildet beim Eindunsten ihrer wässrigen Lösungen eine krystallinisch blättrige Masse, welche nach dem Abpressen bei 95° (uncorr.) im Krystallwasser schmilzt. Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,46	31,20 %
H = 2,62	2,71 „

Das Kaliumsalz bildet ziemlich leicht lösliche, farblose, prismatische Krystalle, die 1 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
1 H ₂ O = 5,6	5,5 %
K = 12,78	12,78 „

Das Baryumsalz, auf die oben erwähnte Weise dargestellt, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die in Wasser schwer löslich und nach folgender Formel zusammengesetzt sind:

Berechnet:	Gefunden:
2½ H ₂ O = 6,2	6,3 %
Ba = 20,47	20,42 „
Br = 23,91	24,09 „

Das Calciumsalz bildet leicht lösliche, seideglänzende, farblose Nadeln, die 3 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
3 H ₂ O = 11,2	11,8 %
Ca = 6,99	6,64 „

Das Kupfersalz bildet leicht lösliche, schön blassgrüne Blättchen.

Das Bleisalz krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden, aus prismatischen Säulen gebildeten, fächerförmigen Aggregaten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
3 H ₂ O = 6,8	7,2 %

Auch das Silbersalz kann aus Wasser umkrystallisirt werden und bildet glänzende, farblose, jedoch ziemlich lichtempfindliche prismatische Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
1 H ₂ O = 4,5	4,3 %
Ag = 28,8	28,2 „

Die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure wird durch Oxydation mit Chromsäure in das schon mehrfach erwähnte m-Bromtoluchinon vom Schmelzp. 93° übergeführt, dessen Constitution eben durch diese Bildungsweise sicher nachgewiesen ist, da man an der Constitution der durch Bromiren von o-Kresol-p-sulfonsäure gebildeten o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure, eben dieser Bildungsweise wegen, nicht zweifeln kann.

Unter der Einwirkung von rauchender Salpetersäure geht die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure glatt in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzpunkt 86° über.

p-Brom-o-kresol-o-sulfonsäure. Lässt man auf das Kalisalz der zweiten, als o-Kresol-o-sulfonsäure beschriebenen Säure in der oben angegebenen¹⁾ vorsichtigen Weise 1 Mol. Brom einwirken, so gelingt es, einfach ein Bromatom einzuführen. Aus der einigermaßen concentrirten Lösung des Reactionsproduktes krystallisirt direct das Kalisalz der bromirten Säure in glänzenden Krystallschuppen aus. Dieselben sind in kaltem Wasser wenig löslich und enthalten kein Krystallwasser.

Berechnet:
K = 17,26

Gefunden:
17,10 %.

Die diesem Kalisalz zu Grunde liegende gebromte Säure ist allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der oben (S. 325) erwähnten, von uns durch Sulfoniren des p-Brom-o-kresols erhaltenen Bromkresolsulfonsäure; und damit ist der Beweis geliefert, dass beim Bromiren der o-Kresol-o-sulfonsäure das eintretende Bromatom der Hydroxylgruppe gegenüber die Parastellung, die zugleich die Metastellung gegenüber der Sulfongruppe ist, einnimmt.

Indem wir uns die ausführlicheren Mittheilungen über diese Brom-o-kresol-sulfonsäure bis zur Beendigung der eingehenderen Untersuchung vorbehalten, sei hier nur hervorgehoben, dass diese Säure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure ebenfalls in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzpt. 86° übergeführt wird, dass dagegen die Oxydation mit Chromsäure nicht zu einem Chinon führt, vielmehr unter Entwicklung von Brom und Bildung von Schwefelsäure eine tiefer gehende Zersetzung veranlasst.

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

1. Dimolekulares Cyanäthyl: $C_6H_{10}N_2$;

von

E. von Meyer.

Vor einigen Monaten habe ich über die Entstehung einer dem Cyanäthyl polymeren Verbindung aus letzterem kurz berichtet.²⁾ Die Frage über die Molekulargrösse und

¹⁾ Siehe S. 324.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 411. In dem letzten, mir jetzt zugekommenen Hefte des Bulletin de la soc. chim. (vom 5. September 1888) findet sich zu einem recht unvollständigen Referate über meine eben