größtenteils auch aus Dextroseacetaten nebst beigemengten Reversionsprodukten dieser bestehen, so ist mit Einrechnung dieser Restsirupe eine Gesamtausbeute an Dextrose- und Cellobioseacetaten von 90 Proz. der Theorie aus der angewandten Cellulose erzielt worden. Daher liefert die Acetolyse einen neuen Beweis, daß *das Cellulosemolekül nur aus Dextroseresten aufgebaut ist*.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen;

von *Th. Zincke*.

[Zweite Mitteilung.]

Über Salpetersäure-Derivate des 3,4,5- und des 3,5,6-Tribrom-o-kresols,

von *Th. Zincke* und *Nelson W. Janney*.

(Eingelaufen am 3. Mai 1913.)

In derselben Weise wie *Tetrabrom-o-kresol* (I) gehen auch die beiden *Tribrom-o-kresole* (II und III) mit Salpetersäure eigenartige Verbindungen ein. Aus den übrigen Bromderivaten des o-Kresols konnten dagegen, mit Ausnahme des *3,4-Dibrom-o-kresols*, keine derartigen Substanzen erhalten werden. (Vgl. die folgende Abhandlung.)

Empirisch verläuft die Einwirkung der Salpetersäure auf die beiden *Tribrom-o-kresole* vollständig gleich; sie vollzieht sich nach der Gleichung:

es findet gewissermaßen nur eine Addition von Salpetersäureanhydrid statt.

Die entstehenden Verbindungen zeigen aber ein merkwürdig verschiedenes Verhalten; nur die aus dem *3,5,6-Tribromderivat* (III) dargestellte gleicht in ihren Eigenschaften dem *Salpetersäureprodukt* aus *Tetrabrom-o-kresol*. Auf Grund seines gesamten Verhaltens ist diesem die Formel IV gegeben worden.¹⁾ In gleicher Weise fassen wir die *3,5,6-Tribromverbindung* auf und drücken sie durch Formel V aus:

Beide Verbindungen (IV und V) stimmen vor allem darin überein, daß sie wieder in ihre Ausgangsmaterialien, wie *Tetrabrom-* bzw. *Tribrom-o-kresol* zurückverwandelt werden können: bei dem *Tetrabromderivat* gelingt dieses am besten, wenn man es zunächst in das *Chinol* (VI) überführt und dieses dann reduziert. Bei dem *Tribromderivat* kommt man in ähnlicher Weise zum Ziel.

Eine Umwandlung des *Tribromderivats* in ein *Chinitrol* oder in ein *Chinol* ist allerdings noch nicht gelungen, ebensowenig die Darstellung des *Chinitrols* aus dem *Tribrom-o-kresol* selbst. Erhitzt man aber das *Tribrom-salpetersäurederivat* (V) mit Lösungsmitteln, wie Benzol oder Eisessig, so entweichen nitrose Gase unter Bildung harziger Produkte, die augenscheinlich *Chinol* enthalten, denn bei der Reduktion mit Zinnchlorür geben sie wieder

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 679 (1907).

Tribrom-o-kresol. Auf diese Weise gelingt die Rückverwandlung sehr leicht.

Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich die *Tribrom-Salpetersäureverbindung* (V) ähnlich wie das Tetrabromderivat (IV); es tritt Zersetzung ein unter Bildung einer Verbindung, die das Verhalten eines *p-Toluchinonderivats* zeigt. Beim Behandeln mit Sodalösung haben dagegen aus dem Salpetersäureprodukt (V) keine charakteristischen Verbindungen erhalten werden können.

In ganz anderer Weise verhält sich das aus dem 3,4,5-Tribrom-o-kresol dargestellte *Salpetersäurederivat*; es hat sich nicht wieder in *Tribrom-o-kresol* überführen lassen und gibt bei der direkten Reduktion überhaupt keine charakteristischen Produkte. Erhitzt man es aber in genügend hochsiedenden Lösungsmitteln — Toluol, Eisessig, Tetrachloräthan —, so entweichen nitrose bromhaltige Gase und man erhält eine gut krystallisierende Verbindung von der Formel $C_7H_6O_5NBr_2$, welche bei der Reduktion mit Zinnchlorür glatt in eine Verbindung $C_7H_6O_2Br_2$ übergeht. Salpetersäure oxydiert dieses Reduktionsprodukt zu einem charakteristischen tiefroten *o-Chinonderivat*; es kann also seinerseits nur ein *Brenzcatechinderivat*, ein *Dibrom-methyl-brenzcatechin*, sein.

Diese eigenartigen Umwandlungen, welche sich empirisch durch die Gleichungen

ausdrücken lassen, sprechen jedenfalls dafür, daß die aus dem 3,4,5-Tribrom-o-kresol entstehende *Salpetersäureverbindung* eine andere Konstitution besitzt wie die ebenso zusammengesetzte 3,5,6-Tribromverbindung.

Die Einwirkung der Salpetersäure wird allerdings bei beiden Tribromderivaten in derselben Weise verlaufen, also unter Addition von NO_2 und NO_3 , aber die Nitrogruppe stellt sich bei dem 3,4,5-Tribrom-o-kresol nicht neben die CH_3 -Gruppe, sondern neben das zur OH-Gruppe in Orthostellung befindliche Bromatom.

Bei einer so konstituierten Verbindung läßt sich die Abspaltung von NOBr und der Übergang in eine ortho-chinoide Verbindung verstehen und damit auch die schließliche Umwandlung in ein *Brenzcatechinderivat*. Die folgenden Formeln (VII, VIII, IX, X) bringen diese Beziehungen zum Ausdruck:

Die Bildung des *Salpetersäurechinitrols* (VII) und sein Übergang in ein *Salpetersäurechinon* (VIII) unter Abspaltung von NOBr lassen sich gut vergleichen mit der von Fries¹⁾ beobachteten Bildung eines *Bromchinitrols* aus *Brom-β-naphthol* und dessen Umwandlung in *β-Naphthochinon*:

Auffallend ist, daß die Verbindung VIII, die nichts anderes ist als ein Additionsprodukt von Salpetersäure an das Chinon X, sich nicht direkt in dieses Chinon hat überführen lassen. Es sind nach dieser Richtung hin verschiedene Versuche angestellt, aber ohne Erfolg. Möglich ist immerhin, daß beim Schmelzen der Verbindung VIII Abspaltung von Salpetersäure erfolgt. Das etwa entstehende Chinon wird dann aber sofort weiter zersetzt.

Das verschiedene Verhalten der beiden *Tribrom-o-kresole* gegen Salpetersäure muß auf der Stellung der Bromatome bzw. des einen noch vorhandenen Wasserstoffatoms beruhen. Im *3,5,6-Tribrom-o-kresol* und ebenso im *Tetrabrom-* und *Tetrachlor-o-kresol*, welche *Salpetersäurechinitrole* geben, die wieder in die Halogenderivate zurück-

¹⁾ Diese Annalen 389, 315 (1912).

verwandelt werden können, steht in Orthostellung zur CH_3 -Gruppe ein Bromatom, in dem 3,4,5-Tribrom-o-kresol dagegen ein Wasserstoffatom und dieses befindet sich in Parastellung zu einem Bromatom. Darauf könnte es beruhen, daß die Nitrogruppe neben dieses Bromatom treten kann. Auch bei dem oben erwähnten Brom- β -naphthol steht das Bromatom in Parastellung zu einem Wasserstoffatom. Bei dem 3,5,6-Tribrom-o-kresol kann dagegen, wenn das Wasserstoffatom Einfluß auf dem Eintritt der Nitrogruppe hat, diese sich nur neben die CH_3 -Gruppe stellen.

Denkbar ist es aber auch, daß bei dem 3,4,5-Tribromderivat eine Verschiebung der CH_3 -Gruppe, ein Austausch von Methyl gegen Wasserstoff, stattfinden kann und daß darauf die Verschiedenheit der beiden Tribrom-o-kresole beruht. Ist das der Fall, tritt eine derartige Verschiebung tatsächlich ein, so müssen die Formeln VII bis X in der folgenden Weise umgeändert werden:

In der Bromreihe des o-Kresols wird sich diese Frage schwerlich entscheiden lassen, wohl aber bei den korrespondierenden Chlorderivaten¹⁾, da gechlorte Homobrenzcatechine, welche zum Vergleich herangezogen werden müssen, in verschiedener Weise zugänglich sind.

Bemerkenswert ist endlich noch das Verhalten des Salpetersäurederivats (VII oder XI) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure; es geht dabei in das bekannte Tribrom-p-toluchinon über (XV); eine Umwandlung, welche sich leichter verstehen läßt, wenn man das Salpetersäure-

¹⁾ Das 3,4,5-Trichlor-o-kresol läßt sich mit Leichtigkeit in ein Salpetersäurechinitrol überführen, welches NOCl abspaltet und ein Salpetersäurechinon gibt, das bei der Reduktion Dichlorhomobrenzcatechin liefert. Die weiteren Versuche stehen noch aus.

produkt als parachinoide Verbindung auffaßt und ihm Formel XVI bzw. XVII gibt:

Auch das Tetrabromderivat (IV) zeigt die gleiche Umwandlung; wie schon erwähnt¹⁾, nehmen wir hier Umlagerung einer orthochinoiden Verbindung in eine parachinoide an. Bei dem Tribromderivat ist der Prozeß insofern komplizierter, als gleichzeitig Substitution des noch vorhandenen Wasserstoffatoms durch Brom eintritt.

Experimenteller Teil.

Salpetersäurechinitrol aus 3,4,5-Tribrom-o-kresol

[Formel VII²⁾].

10 g 3,4,5-Tribrom-o-kresol³⁾ werden unter Wasserkühlung und gutem Rühren allmählich in 30 ccm Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) eingetragen und so lange gerührt, bis alles gelöst ist. Beim Stehen der roten Lösung scheidet sich das entstandene Salpetersäurechinitrol feinkrystallinisch aus; Umrühren und Anreiben beschleunigt die Abscheidung. Nach 8—10 Stunden saugt man auf einem gehärteten Filter ab, wäscht zunächst mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht, dann mit verdünnter Säure (1,15 spez. Gew.), preßt auf Ton ab und trocknet im Vakuum. Ausbeute 8 g. Zur Reinigung wird in wenig Äther gelöst und Benzin zugesetzt. Beim Stehen scheidet sich die Verbindung in Nadeln ab.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 680 (1907).

²⁾ Von einer möglichen Verschiebung der CH₃-Gruppe sehen wir ab.

³⁾ Das 3,4,5-Tribrom-o-kresol wurde aus 4-Brom-o-kresol durch Einwirkung von Brom, sowie durch Behandeln des isomeren Ketobromids mit konz. Schwefelsäure dargestellt. Durch direktes Bromieren des o-Kresols erhält man es selten ausreichend rein. (Vgl. die folgende Abhandlung.)

Das 3,4,5-Tribrom-o-kresol-salpetersäurechinitrol bildet feine farblose Nadeln, welche sich bei 100° gelbrot färben und bei 126° unter Abspaltung von Stickoxyd und Brom schmelzen und in die Verbindung $C_7H_5O_5NBr_2$ übergehen. In Äther, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

I. 0,1414 g gaben 0,1767 AgBr.

II. 0,1841 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 19° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_5O_5N_2Br_2$	Gef.	
		I	II
Br	52,95	53,18	—
N	6,19	—	6,46

In Alkali löst sich die Verbindung unter Auftreten eines eigenartigen Geruches, es findet weitgehende Zersetzung statt. Auch Soda bewirkt Lösung, doch verläuft die Reaktion langsamer. Beim Befeuchten mit Anilin tritt heftige Zersetzung ein, in ätherischer Lösung läßt sich ein gelbes Anilid erhalten, das aber noch nicht untersucht worden ist.

Beim Aufbewahren zersetzt sich das Salpetersäurechinitrol allmählich. Auch beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln tritt Zersetzung ein; in Benzol vollzieht sie sich aber nur langsam und unvollkommen, rasch erfolgt sie in Toluol, Eisessig und Tetrachloräthan. Bei dieser Zersetzung spaltet sich Stickoxyd und Brom ab, man erhält die unten beschriebene Verbindung: $C_7H_5O_5NBr_2$.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Wird das Salpetersäurechinitrol mit Schwefelsäure erwärmt, so geht es in Tribrom-p-toluchinon über, welches leicht gereinigt werden kann. Schmelzp. 234°. (Ber. Br 66,83; Gef. Br 66,81. Vgl. auch die Einleitung.)

Salpetersäurechinon aus 3,4,5-Tribrom-o-kresol

(Formel VIII).

3 g des oben beschriebenen Salpetersäurechinitrols werden mit 12 ccm Tetrachloräthan so lange gekocht,

bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, keine rot-braunen Dämpfe mehr entweichen und die Flüssigkeit eine reine rote Farbe angenommen hat. Man läßt erkalten, setzt etwa das gleiche Volumen Benzol zu und beschleunigt die Abscheidung der entstandenen hellgelben Verbindung durch Reiben der Wände mit einem Glasstab. Ausbeute 1,7 g. Zum Umkrystallisieren dient Eisessig oder Salpetersäure (1,4 spez. Gew.).

Auch durch Erhitzen der Chinitrolverbindung auf 130° läßt sich das Chinonderivat in guter Ausbeute herstellen.

Das *4,5-Dibrom-2-salpetersäure-o-toluchinon* krystallisiert in großen hellgelben Prismen, bei 160° färbt es sich rot und schmilzt unter Aufschäumen bei 173° . In Alkohol, Eisessig und Aceton ist es ziemlich löslich, weniger in Toluol, schwer in Benzol und in Benzin.

- I. 0,1299 g gaben 0,1157 CO_2 und 0,0172 H_2O .
 II. 0,1519 g „ 0,1385 CO_2 „ 0,0251 H_2O .
 III. 0,2451 g „ 9 ccm Stickgas bei 10° u. 758 mm Druck.
 IV. 0,1586 g „ 0,1732 AgBr.
 V. 0,2086 g „ 0,2295 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{NBr}_2$	I	II	Gef. III	IV	V
C	24,50	24,29	24,85	—	—	—
H	1,47	1,48	1,83	—	—	—
N	4,09	—	—	4,38	—	—
Br	46,61	—	—	—	46,47	46,82

Die Analysen sind mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt worden.

Die Verbindung ist beständig, sie läßt sich ohne Veränderung aufbewahren. Alkali löst sie leicht mit gelber Farbe, beim Ansäuern fällt sie nicht wieder aus. Eine Acetylverbindung hat sich weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Acetylchlorid darstellen lassen. Zinnchlorür reduziert glatt zu einem Dibromhomobrenzcatechin.

4,5-Dibrom-2,3-dioxytoluol

(4,5-Dibromhomobrenzcatechin, Formel IX).

5 g des Salpetersäurechinons werden fein zerrieben, mit etwas Alkohol befeuchtet und 30—35 ccm Zinnchlorürlösung¹⁾ zugesetzt; unter starker Erwärmung tritt vollständige Reduktion ein. Man fügt ausreichend verdünnte Salzsäure zu, läßt einige Zeit stehen und saugt ab. Ausbeute 3 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Zinnchlorür um.

Das *Dibromhomobrenzcatechin* krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 104°, beim Liegen an der Luft färben sie sich dunkel; in der Mutterlauge quellen sie bei längerem Stehen zu einer voluminösen Masse auf. Eisessig, Alkohol, Benzol lösen die Verbindung leicht, weniger leicht löst sie sich in Benzin und in Wasser. Salzsäure drückt die Löslichkeit in Wasser herab. Soda und Alkali lösen ohne Veränderung. Salpetersäure oxydiert zum entsprechenden *o-Chinon*. Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0,1558 g gaben 0,2081 AgBr.

	Ber. für $C_7H_6O_2Br_2$	Gef.
Br	56,70	56,84

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 137—138°.

0,1434 g gaben 0,1463 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Br_2$	Gef.
Br	43,68	43,42

4,5-Dibrom-2,3-toluchinon (Formel X).

Man reibt das entsprechende Dioxyderivat vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure (1,15 spez. Gew.) an. Die Oxydation tritt sofort ein, das Produkt wird ab-

¹⁾ Durch Lösen von Zinn in konz. Salzsäure dargestellt
1 ccm = 0,25 g Zinn.

gesaugt, zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dunkelrotes, krystallinisches Pulver, bei 92° zusammensinternd und unscharf bei $96\text{--}98^{\circ}$ schmelzend. In Äther, Eisessig, Benzol leicht löslich, etwas schwerer löst es sich in Benzin und in Alkohol; ein Umkrystallisieren ist aber nicht gelungen. Beim Behandeln mit Zinnchlorür in Eisessiglösung entsteht wieder das Dioxysterivat.

0,1501 g gaben 0,2021 AgBr.

Ber. für $C_7H_4O_3Br_2$

Br

57,11

Gef.

57,30

Salpetersäurechinitrol aus 3,5,6-Tribrom-o-kresol
(Formel V).

5 g feingeriebenes 3,5,6-Tribrom-o-kresol¹⁾ werden unter Eiskühlung und gutem Umrühren allmählich in 15 ccm Salpetersäure, 1,48 spez. Gew., eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich rot und in der Regel findet vollständige Lösung statt. Beim Stehen scheidet sich das Salpetersäurechinitrol in dicken rötlichen Prismen aus; verzögert sich die Abscheidung, so kann man sie durch Animpfen oder durch Reiben der Gefäßwände beschleunigen. Tritt beim Eintragen des Tribromkresols in die Salpetersäure keine vollständige Lösung ein, sondern bilden sich halbfeste Massen, so rührt man diese mit der Salpetersäure durch, bis sie krystallinisch geworden sind. Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Abscheidungen werden abgesaugt, zunächst mit konz. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), dann mit verdünnter Säure (1,15 spez. Gew.) ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung löst man vorsichtig in wenig warmem Benzol und setzt Benzin zu.

Das 3,5,6-Tribrom-o-kresol-salpetersäurechinitrol krystallisiert in schwach gelblichen Blättern oder breiten Nadeln, welche bei 96° unter Zersetzung schmelzen. In

¹⁾ Über die Darstellung dieser Verbindung siehe die folgende Abhandlung.

Äther, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

I. 0,2000 g gaben 10,4 cem Stickgas bei 19° u. 760 mm Druck.

II. 0,1397 g „ 0,1738 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5O_6N_3Br_3$	Gef.	
		I	II
N	6,19	6,07	—
Br	52,95	—	52,94

Die Verbindung zersetzt sich beim Kochen mit Benzol oder Eisessig unter Abgabe nitroser Gase; wahrscheinlich entsteht hierbei das zugehörige Chinol. Isolieren haben wir es bis jetzt nicht können, beim Abdunsten der Lösungsmittel hinterbleiben schmierige Produkte, welche aber beim Behandeln mit Zinnchlorür 3,5,6-Tribrom-o-kresol liefern, was für das Vorliegen eines Chinols spricht.

Alkali löst das Salpetersäurechinitrol unter weitgehender Zersetzung und Auftreten eines eigenartigen Geruches; mit Anilin reagiert es heftig.

Wird das *Salpetersäurechinitrol* mit konz. Schwefelsäure und etwas Eisessig erhitzt, so entsteht ein in gelben Blättchen krystallisierender Körper, wahrscheinlich ein Paratoluchinonderivat. Näher verfolgt ist diese Umwandlung noch nicht.

Reduktion des Salpetersäurechinitrols. Überführung in 3,5,6-Tribrom-o-kresol. Durch direkte Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessiglösung kann man das Salpetersäureprodukt nicht wieder in das Ausgangsmaterial zurückführen.¹⁾ Leicht gelingt diese Überführung dagegen, wenn das Produkt zunächst kurze Zeit mit Eisessig gekocht und dann erst Zinnchlorürlösung zugefügt wird. Wahrscheinlich entsteht zunächst das *Chinol*, welches sich leicht reduzieren läßt. Das erhaltene Reduktionsprodukt stimmt in allen Eigenschaften mit dem 3,5,6-Tribrom-o-kresol überein.

¹⁾ Bei der direkten Reduktion entsteht ein hochschmelzender, anscheinend stickstoffhaltiger Körper.