Der unlösliche, geringe Rückstand hatte die Eigenschaften des sekundären Succinhydrazids.

Beim Eindunsten der wäßrigen Lösung blieb ein weißer Körper vom Schmp. 233—234° zurück, der beim vorsichtigen Erhitzen im Reagenrohr unter Bräunung lebhaft Stickstoff entwickelte. Das ursprüngliche Succindihydrazid dagegen schmilzt ohne Gasentwicklung und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Die wäßrige Lösung reagierte sauer und gab mit Benzaldehyd ein weißes Produkt.

Aus der rohen Benzalverbindung konnten durch Äther Spuren von Benzaldazin ausgezogen werden. Beim Kochen der Benzalverbindung mit absolutem Alkohol ging ein geringer Teil in Lösung, der den Schmp. 217—218° besaß und also aus Dibenzalsuccindihydrazid bestand. Die Hauptmenge der Benzalverbindung wurde durch weiteres wiederholtes Kochen mit Alkohol nicht gelöst. Sie sinterte bei 223°, war bei 230° geschmolzen und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1684 g gaben 29,3 ccm N bei 15° u. 769 mm, entsprechend 20,51% N.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXI. Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. II;

von

R. Frh. von Walther und K. Demmelmeyer.¹⁾

p-Cl-m-Kresolsulfonsäure
(6-Cl-3-Oxy-1-Methylbenzol-4-Sulfonsäure,

p-Cl-m-Kresol wurde schon früher sulfoniert, doch geschah die Sulfonierung nicht zur näheren Identifizierung der Sulfon-

¹⁾ Vgl. hierzu Karl Demmelmeyer, Dissertation 1914.

säure und ihrer Salze, sondern vielmehr zur Ausarbeitung einer Trennungsmethode von p-Cl-m-Kresol und seinen Isomeren. A. Liebrecht¹⁾ chloriert das Rohkresol, sulfoniert hierauf und stellt die Salze der Sulfonsäure her; er fand hierbei, daß die Salze der Sulfonsäure von p-Cl-m-Kresol schwer löslich sind und somit leicht von den Isomeren getrennt werden können. Die Sulfonierung von p-Cl-m-Kresol erfolgt ziemlich leicht. Eine abgewogene Menge konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) wurde über den Schmelzpunkt von p-Cl-m-Kresol (66°) auf 70° erwärmt und hierzu unter Umrühren allmählich die gleiche Gewichtsmenge p-Cl-m-Kresol gegeben. Nachdem gegen $\frac{2}{3}$ der Menge p-Cl-m-Kresol eingetragen war, erfolgte bei weiterer Zugabe von p-Cl-m-Kresol eine Erstarrung des Reaktionsgemisches unter Auskrystallisation der gebildeten Sulfonsäure. Dieser Umstand erschwerte allerdings das weitere Eintragen von p-Cl-m-Kresol, doch kann ihm dadurch abgeholfen werden, daß man stärker erhitzt, bis wieder Lösung eintritt, da eine Bildung von Disulfonsäure bei stärkerem Erhitzen nicht zu befürchten ist. Mit dem Beginn der Ausscheidung der Sulfonsäure begann die Temperatur auf 110° zu steigen. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Erkalten bildete das Reaktionsgemisch eine ziemlich feste Krystallmasse. Zur Abscheidung der Sulfonsäure wurde der Ansatz mit so viel Wasser verdünnt, bis vollständige Lösung eintrat. Beim Abkühlen schied sich die Sulfonsäure in weißen, blättrigen Krystallen ab. Eine zu reichliche Zugabe von Wasser beim Lösen des Ansatzes ist zu vermeiden, da sonst die Sulfonsäure in Lösung bleibt.

Zur weiteren Reinigung wurde die abgenutzte Sulfonsäure zuerst aus heißer, konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert, hierbei scheidet sie sich ebenfalls in weißen, blättrigen Krystallen ab. Die über gehärtetem Filter abgenutzte Sulfonsäure wurde auf einem Tonteller im Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd bis zur vollkommenen Verflüchtigung der Salzsäure getrocknet. Die so gereinigte Säure enthielt noch immer Spuren von p-Cl-m-Kresol; um diese zu entfernen, wurde sie längere Zeit am Rückflußkühler mit Petroläther extrahiert und

¹⁾ D.R.P. Nr. 233118.

zum Schluß heiß filtriert. Hierauf in gleichen Teilen Äther und Benzol gelöst, scheidet sich reine Sulfonsäure, beim Versetzen mit Ligroin bis zur beginnenden Krystallisation, in weißen Blättchen ab. Fp. 93°.

Die p-Cl-m-Kresolsulfonsäure krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,1631 g gaben 0,1944 g CO₂ und 0,0709 g H₂O.

0,2857 g gaben 0,1574 g AgCl = 0,0389 g Cl.

0,2988 g gaben 0,2710 g BaSO₄ = 0,0929 g SO₃.

Berechnet für C ₇ H ₇ O ₄ SO ₃ Cl + 2H ₂ O:		Gefunden:
C	32,49	32,50 %
H	4,25	4,82 „
Cl	13,71	13,61 „
SO ₃	30,97	31,09 „

Die p-Cl-m-Kresolsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Essigäther, schwer löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Petroläther. Auffallend ist die leichte Löslichkeit der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure in Äther, während Phenolsulfonsäuren diese Eigenschaft nicht aufweisen. Bei Kresolsulfonsäuren wurde die leichte Ätherlöslichkeit schon früher festgestellt; so fanden A. Claus und Krauss¹⁾, daß m-Kresolsulfonsäure ebenfalls leicht löslich in Äther ist.

Die Krystallwasserbestimmung durch längeres Erhitzen der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure im Trockenschrank ließ sich nicht durchführen, da sie bei höherer Temperatur auffallend wenig beständig ist. Trotzdem der Schmelzpunkt der Sulfonsäure bei 93° liegt, schmilzt sie bei längerem Erhitzen auf 75° allmählich im Krystallwasser zusammen unter gleichzeitiger langsamer Zersetzung. Eine Menge von 0,7948 g Sulfonsäure zeigte nach 5stündigem Erhitzen auf 70° eine Gewichtsabnahme von 0,0948 g = 11,92%; nach weiteren 8 Stunden bei einer Temperatursteigerung auf 75° betrug die Abnahme 0,4046 g = 50,90%. Der deutlich wahrnehmbare Geruch des p-Cl-m-Kresols bewies die Zersetzung der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure. Als Rückstand hinterblieb eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser aufgenommen beim Versetzen mit Baryumchlorid eine starke Fällung von Baryumsulfat ergab, wodurch

¹⁾ Ber. 20, 3090.

die Abspaltung der Sulfongruppe unter Bildung von Schwefelsäure bewiesen ist. Eine ähnliche Zersetzlichkeit beim Erhitzen erwähnen schon A. Claus und Krauss bei ihren Arbeiten über m-Kresolsulfonsäure. Einen weiteren Beweis der leichten Zersetzlichkeit der Sulfonsäure lieferte das 4stündige Erhitzen der Sulfonsäure für sich im Einschlußrohr auf 100°. Nach Beendigung der Erwärmung wurden deutlich zwei Flüssigkeitsschichten im Rohr wahrgenommen. Die weitere Untersuchung beider Schichten ergab sowohl die Anwesenheit von freier Schwefelsäure als auch von p-Cl-m-Kresol. Die beiden Versuche ließen allerdings den Verdacht aufkommen, daß statt der p-Cl-m-Kresolsulfonsäure nur p-Cl-m-Kresylschwefelsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOSO}_2\text{OH}$ vorliegen könnte. Tatsächlich spaltet sich auch die Sulfonsäure bei 4stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 150°, sowohl beim Einschluß mit 10prozent. Salzsäure als auch beim Einschluß mit Wasser. In beiden Fällen scheidet sich beim Erkalten ein fester Rückstand ab, der bei 65° schmilzt (p-Cl-m-Kresol 66°); desgleichen konnte in beiden Filtraten mit Baryumchlorid Schwefelsäure nachgewiesen werden. So sehr auch diese Versuche für das Vorliegen einer Estersäure sprechen, bestätigen weitere Versuche doch das Vorhandensein einer Sulfonsäure. Estersäuren werden durch Kochen mit verdünnter Natronlauge leicht in ihre Komponenten gespalten, bei vorliegender p-Cl-m-Kresolsulfonsäure trat diese Spaltung nach längerem Kochen nicht ein. Die gleiche Spaltung erleiden Estersäuren beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Daß die vorliegende Sulfonsäure diese Spaltung nicht zeigt, ergibt sich schon aus dem beschriebenen Reinigungsprozeß, nach dem die Sulfonsäure aus konzentrierter heißer Salzsäure umkrystallisiert wurde. Des weiteren wurden 0,5 g Sulfonsäure mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit 10prozent. Salzsäure gekocht; da die Lösung mit Baryumchlorid keine Baryumsulfatfällung ergab, konnte keine Spaltung stattgefunden haben. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß die Säure tatsächlich eine Sulfonsäure ist.

Es ist anzunehmen, daß die 6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzol-4-Sulfonsäure vorliegt. Ein Versuch zur Aufklärung der Stellung der Sulfongruppe durch Ersatz von Cl gegen Wasserstoff und Bildung der 1-Methyl-3-oxy-4-sulfonsäure durch Reduktion

der Sulfonsäure in alkoholischer Lösung mit Natrium war vorgenommen worden; doch gelang die Reduktion nicht, trotzdem die Einwirkung sehr energisch und langandauernd durchgeführt wurde.¹⁾

Während es bei Phenolsulfonsäure möglich ist, Säurechloride herzustellen, gelang es nicht, aus p-Cl-m-Kresolsulfonsäure nach den üblichen Methoden das Säurechlorid zu gewinnen. Das p-Cl-m-kresolsulfonsaure Natrium mit Phosphorpentachlorid 5 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt, ließ die Bildung des Säurechlorids nicht feststellen.

Mit gleichem Mißerfolg wurde die Esterifizierung der Sulfonsäure versucht. Einschlüsse des Natriumsalzes der Sulfonsäure sowohl mit Jodmethyl als auch mit Jodäthyl ergaben bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° keine Esterbildung, gleichfalls negativ verliefen Versuche mit Dimethylsulfat.

Da die Bildung der Monosulfonsäure sehr glatt vor sich ging, wurde versucht, durch Anwendung höherer Temperatur und größerer Schwefelsäuremengen noch eine weitere Sulfongruppe in den Kern einzuführen. p-Cl-m-Kresol wurde mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden lang im Ölbad auf 165°—170° erhitzt, doch resultierte bei diesem Versuche an Stelle der erhofften Disulfonsäure wieder Monosulfonsäure. Monosulfonsäure liefert bei höherem Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auch kein Disulfonsäureprodukt. Bei einem Versuch wurde mit Chlorsulfonsäure die Sulfonierung vorgenommen, als Reaktionsprodukt resultierte auch hierbei nur Monosulfonsäure.

Wird Sulfonsäure in wenig Wasser gelöst und mit Soda-lösung versetzt, so scheidet sich das Natriumsalz als weiße Fällung ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es in weißen, blättrigen Krystallen gewonnen.

¹⁾ Von A. Stephanow, Chem. Centr. 1905, I, S. 1273, ist die Methode der Bestimmung von Halogenen durch Reduktion der Halogenverbindungen mit Na eingeführt worden. Die Methode leidet unter dem Umstand, daß sich nicht alle Halogenverbindungen gleichmäßig verhalten. Manche lassen sich relativ leicht reduzieren, andere sehr schwer, andere wieder überhaupt nicht. So verhält sich auch obige Sulfonsäure. Neben anderen Substanzen sind auch die Chlortoluidine nicht reduzierbar (Wroblesky, Ann. Chem. 168, 208).

0,1892 g gaben 0,1817 g $\text{BaSO}_4 = 0,0623 \text{ g SO}_3$.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{ClSNa}$:

Gefunden:

SO_3 32,74

32,93 %.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, 100 ccm Wasser lösen bei 14° 1,82 g; in der Wärme löst es sich leicht. In absolutem Alkohol ist es schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich. Die Sulfonsäure aus dem Natriumsalz wieder abzuscheiden, gelang nicht, selbst verdünnte Schwefelsäure führte keine Zerlegung herbei; dieses Verhalten dürfte sehr vereinzelt dastehen.

Sulfonsäure mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge erhitzt, gibt Bildung der Dinatriumverbindung; sie krystallisiert beim Abkühlen in kleinen weißen Nadeln aus.

Das Kaliumsalz wurde analog dem Natriumsalz hergestellt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Das Salz scheidet sich hierbei in weißen Blättchen ab, es krystallisiert mit 4 Mol. Wasser.

Zur Analyse wurde das getrocknete wasserfreie Salz verwendet.

0,1050 g gaben 0,0342 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,0153 \text{ g K}$.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{ClSK}$:

Gefunden:

K 15,02

14,63 %.

Das Kaliumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer, in verdünnterem Alkohol leichter löslich.

Das neutrale Baryumsalz bildet sich beim Versetzen einer wäßrigen Sulfonsäurelösung mit Baryumchlorid. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, es scheidet sich hierbei in weißen Blättchen ab.

0,1025 g gaben 0,0412 g $\text{BaSO}_4 = 0,0242 \text{ g Ba}$.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Ba}$:

Gefunden:

Ba 23,67

23,65 %.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure findet Zerlegung unter Bildung von Baryumsulfat statt.

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem. In absolutem Alkohol ebenfalls sehr schwer löslich, löst es sich leichter in verdünntem heißen Alkohol. Der Versuch, das basische Baryumsalz durch Kochen von Sulfonsäure mit Barythydratlösung zu bekommen, gelingt nicht; es scheidet sich hierbei ebenfalls das neutrale Salz ab.

Das Calciumsalz wurde direkt aus wäßriger Sulfonsäure und Calciumchlorid hergestellt; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen. Das Calciumsalz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser.

0,1023 g gaben 0,0274 g $\text{CaSO}_4 = 0,00807 \text{ g Ca}$.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Ca 7,72	7,88 %.

In heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol ist es löslich, schwer dagegen in der Kälte.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure und salpetersaurem Silber gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in weißen Prismen, die sich am Lichte schwach rosa färben.

0,1158 g gaben 0,0502 g $\text{AgCl} = 0,03778 \text{ g Ag}$.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{SClAg}$:	Gefunden:
Ag 32,76	32,63 %.

In kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich, leichter löslich beim Erwärmen. In absolutem Alkohol auch beim Erwärmen schwer löslich.

Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen der Sulfonsäurelösung mit Ammoniak; aus heißem Wasser scheidet es sich in weißen, länglichen Prismen ab. Es löst sich in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol leicht, schwer dagegen in beiden kalten Lösungsmitteln.

Das Anilinsalz scheidet sich als weißes Salz ab beim Versetzen einer Sulfonsäurelösung mit essigsauerm Anilin. Aus heißem Wasser krystallisiert es in weißen Prismen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol; in der Kälte wird es nur schwer von beiden Lösungsmitteln aufgenommen.

Die Nitrierung der Sulfonsäure ergibt unter Abspaltung der Sulfonsäuregruppe das Dinitro-p-Cl-Metakresol vom Fp. 68° .

Di-p-Cl-m-kresylcarbonat.

[Di(6-Cl-1-Methyl-3-phenylester) der Kohlensäure.]

Beim Einleiten von Phosgen in eine alkalische Lösung von p-Cl-m-Kresol findet Bildung von Di-p-Cl-m-kresylcarbonat statt, das sich als weißer Niederschlag absetzt.

Zur endgültigen Reinigung wurde das Carbonat nach dem Trocknen aus heißem Ligroin umkrystallisiert, man erhält es hierbei in langen, weißen, seidenglänzenden Fäden. Fp. 141°.

0,1504 g gaben 0,3206 g CO₂ und 0,0563 g H₂O

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ O ₈ Cl ₂ :	Gefunden:
C 57,89	58,13 %
H 3,85	4,15 „

Das Di-p-Cl-m-kresylcarbonat ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer löslich in Äther und Petroläther. In Ligroin und 96prozent. Alkohol in der Wärme löslich, scheidet es sich beim Abkühlen wieder ab.

p-Cl-m-Kresotinsäure.

[6-Cl-3-Oxy-1-Methylbenzol-4-carbonsäure.]

Unter den Salicylsäuresynthesen ist auch eine Methode¹⁾ bekannt, die Salicylsäure aus Diphenylcarbonat durch Destillieren mit trockenem Natriumäthylat im Wasserstoffstrom gewinnen läßt. Diese Methode läßt sich auch auf Di-p-Cl-m-kresylcarbonat übertragen und führt dann zur Gewinnung von p-Cl-m-Kresotinsäure. Di-p-Cl-m-kresylcarbonat wurde mit trockenem, staubförmigem Natriumäthylat in einem Rundkolben im Wasserstoffstrom auf 215° erhitzt. Um möglichst gleichmäßige Temperatur zu bekommen, wurde das Erhitzen in einem Ölbad vorgenommen. Schon nach kurzem Erhitzen beginnt der Kolbeninhalt zusammenzuschmelzen und alsbald beginnt auch ein Gemisch von p-Cl-m-Kresyläthyläther mit p-Cl-m-Kresotinsäureäthylester, der sich in geringer Menge in Nebenreaktion bildet, überzudestillieren. Mit dem Erhitzen wurde so lange fortgefahren, bis kein Überdestillieren mehr wahrnehmbar war. Im Kolben hinterblieb eine weiße Masse, die in Wasser gelöst wurde. Nach dem Abfiltrieren der Verunreinigungen wurde die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die p-Cl-m-Kresotinsäure als weiße Fällung abschied. Aus heißem Wasser krystallisiert die p-Cl-m-Kresotinsäure in weißen Nadelchen. Zur vollkommenen Reinigung nochmals aus Chloroform umkrystallisiert, wurde sie in weißen Blättchen erhalten. Fp. 206°.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 27, 41, 42; 31, 477; 36, 316.

0,1138 g gaben 0,2155 g CO_2 und 0,0383 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$:

C	51,49
H	3,75

Gefunden:

51,64 %
3,73 „

Die Ausbeute an p-Cl-m-Kresotinsäure nach diesem Verfahren ist gering.

p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester,

In einem Kolben wurde p-Cl-m-Kresol in einer berechneten Menge Natronlauge gelöst und längere Zeit mit der molekularen Menge chlorkohlensaurem Methyl durchgeschüttelt; hierbei findet Bildung des p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylesters statt.

Der gebildete Ester wurde durch Ausschütteln mit Äther aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb der p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester, der noch Spuren von p-Cl-m-Kresol enthielt; durch kurzes Ausschütteln mit 5prozent. Natronlauge wurde er hiervon gereinigt. Nach abermaligem Ausschütteln mit Äther wurde die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der zurückbleibende Ester im Vakuum destilliert. Bei 135° und 6 mm Druck destilliert der p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit über.

0,0958 g gaben 0,1884 g CO_2 und 0,0386 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$:

C	53,88
H	4,49

Gefunden:

53,63 %
4,47 „

p-Cl-m-Kresolkohlensäureäthylester.

Der Äthylester wurde analog dem Methylester hergestellt. Der Ester wurde im Vakuum destilliert bei 148° und $8\frac{1}{2}$ mm und als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit gewonnen.

0,0937 g gaben 0,1917 g CO_2 und 0,0467 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$:

C	55,96
H	5,12

Gefunden:

55,79 %
5,53 „

Die Gewinnung von p-Cl-m-Kresoxyessigsäure erfolgte nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Phenolglykolsäuren¹⁾ aus Monochloressigsäure und p-Cl-m-Kresol in alkalischer Lösung.

Molekulare Mengen p-Cl-m-Kresol und Monochloressigsäure wurden auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. In die geschmolzene Mischung wurde allmählich unter Umrühren heiße Natronlauge (spez. Gew. 1,3) in vierfacher Menge des angewandten Kresols fließen gelassen. Eine heftig einsetzende Reaktion bringt beim Zufießen der Natronlauge das Gemisch allmählich zum Sieden. Außer der starken Temperatursteigerung konnte auch noch ein auffallender Farbenwechsel wahrgenommen werden. Die zu Beginn der Reaktion fast farblose Mischung nimmt beim Zufießen der Lauge eine Farbenänderung bis in Rotbraun an, die jedoch immer wieder verschwindet. Um ein Übersäumen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Natronlauge nur ganz allmählich zufließen zu lassen; durch zu rasche Zugabe wird die Reaktion derartig heftig, daß der Inhalt leicht überschäumt. Gegen Ende der Reaktion findet bereits Auskrystallisieren des Natriumsalzes der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure statt. Nach vollständigem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde das in Krystallen ausgeschiedene Natriumsalz der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure abgenutscht, in heißem Wasser gelöst und zur Abscheidung der freien p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in verdünnte Salzsäure gegossen. Die freie Säure scheidet sich hierbei als weißer Niederschlag ab. Um die freie Säure von den hartnäckig anhaftenden Spuren des p-Cl-m-Kresols zu befreien, wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Wasserdampf abgetrieben; die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure ist nicht flüchtig, während p-Cl-m-

¹⁾ P. Giacosa, dies. Journ. 19, 396.

Kresol mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Die Reinigung der Säure wird am besten durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erreicht; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem aber auch nur wenig löslich. Aus Wasser erhält man die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in weißen Prismen. Fp. 176°. Zwar läßt sich die Säure leichter aus 50prozent. Essigsäure und aus 50prozent. heißen Alkohol umkrystallisieren, doch tritt bei Verwendung von Alkohol etwas Veresterung ein. Die Ausbente an reiner Säure ist ziemlich gut.

0,1698 g gaben 0,3340 g CO₂ und 0,0684 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₇ O ₃ Cl:		Gefunden:
C	53,88	53,65 %
H	4,49	4,47 „

Die p-Cl-m-Kresoxyessigsäure ist in Äther, Eisessig und absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich; schwerer löst sie sich in Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. In verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure ist sie nur heiß löslich, beim Abkühlen scheidet sie sich wieder ab.

Das Natriumsalz fällt aus, wenn man eine Lösung der Säure mit Natriumcarbonat versetzt. Aus Wasser krystallisiert das Salz in weißen, langen Nadeln. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist es ziemlich löslich.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in langen, weißen, seidenglänzenden Fäden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löst es sich schwer in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem.

Das Ammonsalz krystallisiert aus Wasser in weißen Blättchen. Es ist in Wasser und 96prozent. Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das Calciumsalz wurde aus dem Natriumsalz und Calciumchlorid hergestellt. Umkrystallisiert aus kochendem Wasser, scheidet es sich in langen, weißen Prismen ab. In heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol ist es löslich, schwer löst es sich kalt in beiden.

Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid, krystallisiert aus kochendem Wasser in kleinen, weißen Blättchen

0,1871 g gaben 0,0809 g BaSO₄ = 0,0476 g Ba.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₃ Cl ₂ Ba:		Gefunden:
Ba	25,62	25,44 %

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol sehr schwer löslich, leichter löst es sich in der Hitze.

Das Silbersalz krystallisiert aus kochendem Wasser in Büscheln kleiner, weißer Nadeln. Es ist in kaltem Wasser und 96prozent. Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter erfolgt Lösung beim Erhitzen. Am Lichte färbt sich das Salz schwach rosa.

Das Kupfersalz bildet sich aus dem Natriumsalz und Kupfersulfat. Aus 75prozent. Alkohol krystallisiert es in blauen Nadelchen, die sich zu sternartigen Gebilden vereinigen. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, leichter löst es sich in der Wärme.

Das Bleisalz wurde aus dem Natriumsalz und Bleisulfat hergestellt, es krystallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in weißen Nadeln. In Wasser und Alkohol ist es sehr schwer löslich, selbst beim Erhitzen.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäuremethylester.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäure wurde in Methylalkohol gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, wobei Abscheidung des Methylesters als ölige Flüssigkeit erfolgt. Nach längerem Stehen erstarrte die ölige Flüssigkeit. Der Ester wurde dann abgenutscht und auf dem Tonteller getrocknet. Zur Reinigung wurde er in Petroläther gelöst, die Lösung durch Filtrieren von den Verunreinigungen befreit und das Filtrat in eine Kältemischung gebracht. Schon nach kurzer Zeit begann sich der Ester in weißen, blättrigen Krystallen abzuscheiden. Fp. 37°.

0,1538 g gaben 0,3141 g CO₂ und 0,0710 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₁O₃Cl:

Gefunden:

C 55,96

55,70 %

H 5,12

5,12 „ .

Der p-Cl-m-Kresoxyessigsäuremethylester ist in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol sehr leicht löslich. Er besitzt ganz schwach aromatischen Geruch.

p-Cl-m-Kresoxyessigsäureäthylester.

Der Äthylester wurde analog dem Methylester hergestellt, indem in die Lösung von p-Cl-m-Kresoxyessigsäure in Äthyl-

alkohol bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde. In Eiswasser gegossen, scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch der Äthylester als ölige Flüssigkeit ab, die nach kurzem Stehen erstarrte. Der abgenutzte Ester wurde auf dem Tonteller getrocknet, hierauf in Petroläther gelöst, von den Verunreinigungen abfiltriert und dann durch Ausgefrierenlassen in weißen Blättchen gewonnen. Fp. 32°.

0,1514 g gaben 0,3191 g CO₂ und 0,0786 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₃O₃Cl:

C 57,78

H 5,69

Gefunden:

57,48 %

5,76 „

Der p-Cl-m-Kresoxyessigsäureäthylester besitzt schwach aromatischen Geruch. In Äther, Benzol, Ligroin und Alkohol löst er sich leicht.

Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure,

Da Nitrierungsversuche in der Kälte keine merkliche Einwirkung der Salpetersäure erkennen ließen, wurde in der Hitze nitriert. Kresoxyessigsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen und schwachem Verdünnen mit Wasser schied sich der Nitrokörper als schwach gelbliche, schwammige Masse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Nitroverbindung in schwach gelben, langen Fäden gewonnen, die sich zu Büscheln vereinigen. Fp. 155°.

0,1537 g gaben 8 ccm N bei 13,5° und 733 mm.

Berechnet für C₉H₈O₅ClN:

N 5,72

Gefunden:

5,76 %

Die Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Wasser und verdünnte Essigsäure löst sie nur in der Hitze, Eisessig jedoch schon kalt. Die Salze der Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure besitzen nur eine ganz schwache Färbung.

Eine Dinitroverbindung wurde nicht erzielt, auch bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid [nach Witt¹⁾] wurde nur obiges Mononitroprodukt erhalten.

3-Keto-6-Cl-methyl-1,4-benzoxazin,

Bei der Reduktion der Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure zur Aminokresoxyessigsäure war zu vermuten, daß die entstehende Aminosäure unter Wasseraustritt Ringschluß zu einem Benzoxazin erleiden würde, ähnlich wie bei den Versuchen der Verkettung von Aminophenol mit Bromfettsäureestern nach Bischoff.²⁾

Nitro-p-Cl-m-kresoxyessigsäure wurde in heißem Wasser gelöst und mit Hydrosulfit reduziert. Die Reduktion wurde bis zum Verschwinden der gelben Farbe der Lösung durchgeführt. Bei Zugabe von Hydrosulfit schied sich sofort eine weiße, voluminöse Fällung ab. Nach Beendigung der Reduktion wurde das gebildete Benzoxazin abgenutscht und auf dem Tonteller getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus 70 prozent. Alkohol oder 70 prozent. Essigsäure wurde es in langen, weißen Nadeln gewonnen. Es beginnt bei 187° zu schmelzen. Die freie Aminosäure wurde nicht isoliert.

0,0962 g gaben 0,1921 g CO₂ und 0,0397 g H₂O.

0,0825 g gaben 5,55 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für C₉H₆O₂ClN:

C	54,68
H	4,05
N	7,11

Gefunden:

54,46 %
4,58 „
7,43 „

Es ist in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlensstoff schwer löslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig. In verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure ist es nur in der Wärme löslich, in Wasser ist es sehr schwer löslich.

¹⁾ Ber. 39, 3902.

²⁾ Ber. 30, 2926.

Der p-Cl-m-Kresylaldehyd läßt sich nach der allgemeinen Synthese der Oxyaldehyde von Reimer und Tiemann¹⁾ aus p-Cl-m-Kresol herstellen. Während z. B. beim Salicylaldehyd die Reaktionsdauer ziemlich lang währt und die Ausbeute verhältnismäßig gering ist, vollzieht sich die Umsetzung des p-Cl-m-Kresols in den Aldehyd ziemlich rasch und die Ausbeute an rohem Natriumsalz des p-Cl-m-Kresylaldehyds ist relativ gut.

Zur Darstellung des Aldehyds wurden 10 Teile p-Cl-m-Kresol in einer Lösung von 20 Teilen NaOH in 35 Teilen Wasser am Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf 55°—60° erwärmt. Bei allmählicher Zugabe von 15 Teilen Chloroform durch das Kühlerrohr setzte alsbald eine heftige Reaktion ein unter reichlicher Abscheidung des Natriumsalzes des Aldehyds in glänzenden, goldgelben Blättchen. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch während einer Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chloroforms wurde das gelbe Natriumsalz abgenutscht und auf einem Tonteller im Exsiccator getrocknet. Das erhaltene Natriumsalz zeigt an der Luft große Unbeständigkeit; schon kurze Zeit im feuchten Zustande mit Luft in Berührung oxydiert es sich sehr rasch, indem es die gelbe Farbe verliert und allmählich einen schmutzig dunkelgrauen Farbenton annimmt. Es empfiehlt sich daher, bei der weiteren Verarbeitung rasch und vorsichtig zu verfahren. Das kurz getrocknete gelbe Salz ist noch stark durch harzige Beimengungen verunreinigt; von diesen wurde es vor dem Zersetzen mit Säure durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther möglichst befreit. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Salz zur Zersetzung in Essigsäure gelöst. Beim Versetzen der essigsäure Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung erfolgte die Abscheidung des Aldehyds in langen, schwach gelben Nadeln. Zur Reinigung läßt er sich aus 50 prozent. heißer Essigsäure und aus 50 prozent.

¹⁾ Ber. 9, 423, 824; 10, 1562; 15, 2685.

heißen Alkohol umkrystallisieren. Aus Petroläther wird er durch Verdunsten des Lösungsmittels in langen, schwach gelblichen Prismen gewonnen. Fp. 68°.

0,1034 g gaben 0,2132 g CO₂ und 0,0413 g H₂O.

Berechnet für C₆H₄O₂Cl:

C 56,32

H 4,10

Gefunden:

56,23 %

4,43 „ .

Der p-Cl-m-Kresylaldehyd ist leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig und absolutem Alkohol; schwer löslich in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure. In kochendem Wasser löst er sich, scheidet sich dann beim Abkühlen als gelbes Öl ab.

Die Nitrierung des p-Br-m-Kresols verläuft wie beim p-Cl-m-Kresol ohne besondere Schwierigkeiten. p-Br-m-Kresol wird in ziemlich viel Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure allmählich unter Kühlung versetzt. Die Nitrierung verläuft unter geringer Wärmeentwicklung. In kleinen, gelben, prismatischen Nadeln scheidet sich nach einiger Zeit das Mononitroprodukt, mit geringen Mengen Dinitroprodukt verunreinigt, aus. Durch Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol läßt sich das Mononitro-p-Br-m-kresol rein in dunkelgelben Nadeln gewinnen, während das Dinitroderivat in Lösung bleibt. Fp. 124°.

0,1407 g gaben 7,55 cem N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für C₇H₅O₃BrN:

N 6,05

Gefunden:

5,95 % .

Mononitro-p-Br-m-kresol ist in Wasser und Ligroin wenig löslich, etwas löslicher in Äther und Benzol; in 96 prozentigem Alkohol und Eisessig kalt wenig, löst es sich leicht beim Kochen. Mit Wasserdampf ist das Mononitroprodukt flüchtig.

Das Ammoniumsalz wird erhalten durch Auflösen der Nitroverbindung in Alkohol und Versetzen mit wäßrigem Ammoniak. Bei vorsichtigem Eindampfen scheidet sich dann das

Salz ab. Es krystallisiert in hell orangefarbigen Nadeln, in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Das Natriumsalz krystallisiert in roten Nadeln, es wird erhalten aus einer alkoholischen Lösung des Nitroproduktes beim Versetzen mit Natronlauge. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Das Kaliumsalz krystallisiert in dunkelroten prismatischen Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Das Calciumsalz krystallisiert in hell orangefarbigen Blättchen, in heißem Wasser und 96 prozent. Alkohol löst es sich leicht, schwer hingegen in der Kälte. Es wird aus dem Natriumsalz und Chlorcalcium hergestellt. Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid hergestellt, krystallisiert aus Alkohol in dunkel orangefarbigen Blättchen. Es löst sich in heißem 96 prozent. Alkohol ziemlich leicht, schwerer in kochendem Wasser. Schwer löslich ist es in kaltem Wasser und Alkohol. — Das Silbersalz krystallisiert in dunkelroten Nadeln, die in Alkohol und Wasser in der Hitze schwer löslich sind, noch weniger lösen sie sich in der Kälte.

Wie schon erwähnt, bildet sich das Dinitroprodukt als Nebenprodukt bei der Darstellung des Mononitroderivates, nach dem Abnutschen des Monokörpers scheidet sich aus der Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser zum großen Teil Dinitroderivat ab. Einfacher gewinnt man Dinitro-p-Br-m-kresol, wenn man die Nitrierung mit der berechneten Salpetersäuremenge ohne Kühlung vornimmt. Durch Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol läßt es sich vom Monoderivat trennen. Schneller erfolgt die Trennung durch Abtreibung mit Wasserdampf; während das Mononitroprodukt leicht flüchtig ist mit Wasserdämpfen, ist das Dinitroprodukt kaum flüchtig. Durch Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure erhält man Dinitro-p-Br-m-kresol in hellgelben Blättchen. Fp. 111°

124 von Walther u. Demmelmeyer: Parachlor- etc. II.

0,1423 g gaben 12,55 ccm N bei 17° und 749,5 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_3BrN$:
N 9,88

Gefunden:
10,11 %.

Dinitro-p-Br-m-kresol ist in 96 prozent. Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht löslich, schwer in Ligroin und Wasser. In verdünntem Alkohol und Essigsäure nur in der Wärme löslich.

Das Ammoniumsalz erhält man aus einer alkoholischen Lösung von Dinitroprodukt beim Versetzen mit Ammoniak und vorsichtigem Eindampfen. Es krystallisiert in kleinen, orangefarbenen Nadeln, leicht löslich ist es in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

Das Natriumsalz krystallisiert in hell orangefarbenen Nadeln, es ist in Wasser und 96 prozent. Alkohol sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, es krystallisiert in orangefarbenen Nadeln.

Das Calciumsalz krystallisiert in orangefarbenen, länglichen Prismen aus Alkohol. Es ist ziemlich löslich in Alkohol, etwas schwerer löst es sich in Wasser. Das Baryumsalz bildet hellgelbe Nadeln, in Wasser und Alkohol löst es sich kalt schwer, leichter löslich ist es in der Wärme. — Das Silbersalz krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Beim Kochen findet in beiden Lösungsmitteln leichter Lösung statt.

Durch Reduktion des Mononitro-p-Br-m-kresols mit Hydrosulfit wird der Aminokörper gewonnen. 4-Nitro-6-Br-m-kresol wird in heißem Wasser suspendiert und durch Zusatz von Hydrosulfit bis zum Verschwinden der gelben Farbe reduziert. Beim Abkühlen scheidet sich das Amin in kleinen weißen Blättchen ab. Gereinigt wird es durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser. Fp. 116°. Die Ausbeute ist gut.

0,0657 g gaben 4,1 ccm N bei 17° und 753 mm.

Berechnet für C_7H_5BrON :

Gefunden:

N

6,95

6,79 %.

Der Aminokörper ist im feuchten Zustande sehr wenig beständig, er oxydiert sich sehr leicht. Vollkommen getrocknet im Vakuum, ändert er seine Farbe selbst nach langem Liegen nicht mehr. In Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich, desgleichen in kochendem Wasser.

p-Br-m-Kresolsulfonsäure.

Die Sulfonierung des p-Br-m-Kresols geschah in der gleichen Weise wie bei p-Cl-m-Kresol. Konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) wurde auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt und unter Umrühren allmählich p-Br-m-Kresol eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das erkaltete Gemisch mit Wasser verdünnt, wobei sehr starke Erwärmung auftrat. Zum Verdünnen wurde nur so viel Wasser benutzt, bis gerade Lösung eintrat. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Abkühlen die Sulfonsäure aus. Nach dem Abnutschen und Trocknen auf einem Tonteller wurde die Sulfonsäure mehrere Male mit heißem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert zur Entfernung der letzten anhaftenden Spuren von p-Br-m-Kresol. Leichter gelingt es durch Abtreiben mit Wasserdampf das p-Br-m-Kresol zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus heißer, konzentrierter Salzsäure erhält man die p-Br-m-Kresolsulfonsäure in kleinen, weißen Blättchen. Diese Säure ist immer noch stark verunreinigt durch Beimengungen, sie wurde in Äther gelöst, die Lösung filtriert und der Äther abgedunstet. Nach abermaligem Umkrystallisieren wurde die Sulfonsäure rein, in weißen, schillernden Blättchen gewonnen. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, sie beginnt bei 103° zu schmelzen und schmilzt langsam durch bis 125°. Die Ausbeute ist gut. Die p-Br-m-Kresolsulfonsäure krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,1453 g gaben 0,1489 g CO_2 und 0,0519 g H_2O .

0,1870 g gaben 0,1398 g $BaSO_4$ = 0,0192 g S.

Berechnet für $C_7H_5O_4SBr + 2H_2O$:

Gefunden:

C

27,73

27,95 %

H

3,63

3,96 „

S

10,58

10,26 „

Die p-Br-m-Kresolsulfonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Bei längerem Stehen im Exsiccator verliert sie teilweise Krystallwasser. Die leichte Zersetzlichkeit, wie sie bei der entsprechenden p-Cl-m-Kresolsulfonsäure beobachtet wurde, konnte auch bei der p-Br-m-Kresolsulfonsäure festgestellt werden.

Das Ammoniumsalz bildet sich beim Versetzen einer wäßrigen Sulfonsäurelösung mit Ammoniak. Aus kochendem Wasser krystallisiert es in länglichen, weißen Prismen. In Wasser und 96prozent. Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Natriumsalz, aus Sulfonsäure und Sodalösung hergestellt, krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, weißen Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Kaliumsalz, analog dem Natriumsalz hergestellt, krystallisiert in derben, weißen, prismatischen Krystallen. Leicht löslich in der Wärme in Wasser und 96prozent. Alkohol, etwas schwerer kalt löslich. Das Calciumsalz bildet sich aus dem Natriumsalz und Calciumchloridlösung. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser bekommt man das neutrale Salz in kleinen, dünnen Blättchen.

0,1203 g gaben 0,0285 g $\text{CaSO}_4 = 0,00837$ g Ca.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O}_8\text{Br}_2\text{Ca}$:

Ca 7,01

Gefunden:

6,96 %.

Das Salz ist in heißem Wasser und 96prozent. Alkohol löslich, schwerer löst es sich kalt.

Das Baryumsalz, aus Natriumsalz und Baryumchlorid hergestellt, krystallisiert in langen, weißen Prismen aus heißem Wasser.

0,2826 g gaben 0,0978 g $\text{BaSO}_4 = 0,0575$ g Ba.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S}_2\text{Br}_2\text{Ba}$:

Ba 20,52

Gefunden:

20,36 %.

Es ist schwer löslich in der Kälte in Wasser und Alkohol, leichter löst es sich in der Hitze.

Das Silbersalz, erhalten aus Natriumsalz und Silbernitrat, krystallisiert in weißen Blättchen aus heißem Wasser; in 96prozent. Alkohol und Wasser löst es sich in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen.

Das Anilinsalz fällt aus beim Versetzen der wäßrigen Lösung der Sulfonsäure mit einer essigsauren Anilinlösung. Aus heißem Wasser krystallisiert das Salz in schönen sechsseitigen Prismen. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme leicht löslich.

Die Nitrierung der p-Br-m-Kresolsulfonsäure verläuft wie bei der entsprechenden p-Cl-m-Kresolsulfonsäure. Der Nitrokörper stimmt im Schmelzpunkt sowie in seinen Salzen mit Dinitro-p-Br-m-kresol überein. Die Nitrierung vollzog sich demnach unter Abspaltung der Sulfongruppe.

Di-p-Br-m-kresylcarbonat.

p-Br-m-Kresol wird in Natronlauge gelöst und so lange Phosgen eingeleitet, bis keine weitere Abscheidung mehr wahrnehmbar ist. Das Carbonat scheidet sich als weißer, fester Niederschlag ab, der abgenutscht wurde. Zur Entfernung der noch anhaftenden geringen Mengen p-Br-m-Kresol wurde er noch einige Zeit lang mit Natronlauge stehen gelassen, hierauf abgenutscht und mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen, um die Lauge zu entfernen. Durch Umkrystallisieren aus heißem 96prozent. Alkohol oder Ligroin wurde er gereinigt. Aus Alkohol erhält man Di-p-Br-m-kresylcarbonat in weißen, prismatischen Blättchen. Fp. 130°. Die Ausbeute ist sehr gut.

0,1208 g gaben 0,1991 g CO₂ und 0,0349 g H₂O.

Berechnet für C₁₅H₁₂O₅Br:

C 45,02
H 3,00

Gefunden:

44,95 %
3,20 „ .

Das Carbonat ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. In absolutem Alkohol und Ligroin löst es sich nur in der Wärme.

p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester.

Der p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester wird analog dem p-Cl-m-Kresolkohlensäuremethylester erhalten. Bei 18 mm

Druck und 158° destilliert der reine p-Br-m-Kresolkohlensäuremethylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit über.

0,0877 g gaben 0,1422 g CO₂ und 0,0304 g H₂O.

Berechnet für C₉H₉O₃Br:

C 44,09

H 3,67

Gefunden:

44,22 %

3,85 „ .

p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylester.

Verwendet man an Stelle des chlorkohlensauren Methyls beim Durchschütteln der alkalischen p-Br-m-Kresollösung chlorkohlensaures Äthyl, so findet die Bildung eines p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylesters statt. Bei 167° und 17 mm Druck destilliert der p-Br-m-Kresolkohlensäureäthylester als farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit ab.

0,1067 g gaben 0,1802 g CO₂ und 0,0432 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₁O₃Br:

C 46,34

H 4,24

Gefunden:

46,06 %

4,49 „ .

p-Br-m-Kresoxyessigsäure,

Bei der Darstellung dieser Säure wurde genau verfahren wie bei der entsprechenden p-Cl-m-Kresoxyessigsäure. Gegen Ende der Reaktion erfolgt bereits Auskrystallisation des Natriumsalzes der gebildeten Säure. Das ganze Reaktionsgemisch erstarrt beim Abkühlen zu einer festen, weißen Krystallmasse. Nach dem Abnutschen des abgeschiedenen Salzes wurde dasselbe in heißem Wasser gelöst und zur Zersetzung in verdünnte Salzsäure gegossen. Die freie p-Br-m-Kresoxyessigsäure scheidet sich hierbei in weißen, prismatischen Blättchen ab. Da diese Säure noch ziemlich verunreinigt ist durch anhaften des p-Br-m-Kresol, wurde sie mit Wasserdampf abgetrieben; das p-Br-m-Kresol ist mit Wasserdampf flüchtig, die Säure hingegen ist nicht flüchtig. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erhält man die p-Br-m-Kresoxyessigsäure vollkommen

rein. Die Säure ist in kochendem Wasser nur schwer löslich, weshalb man sie leichter aus 50prozent. Essigsäure oder 50prozent. Alkohol umkrystallisiert. Bei Verwendung von Alkohol tritt allerdings etwas Veresterung ein. Fp. 178°. Die Ausbeute ist gut.

0,1206 g gaben 0,1955 g CO₂ und 0,0428 g H₂O.

Berechnet für C₉H₉O₃Br:

Gefunden:

C 44,09

44,21 %

H 3,67

3,94 „ .

Die p-Br-m-Kresoxyessigsäure ist ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer löslich in Ligroin und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Wasser.

Das Natriumsalz entsteht aus der Säure und Natriumcarbonat; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in langen, weißen, prismatischen Nadeln. In Wasser und 96prozent. Alkohol ist das Salz schwer löslich, leicht löst es sich beim Kochen. Das Kaliumsalz krystallisiert aus heißem Wasser in weißen, prismatischen Blättchen. In 96proz. Alkohol und Wasser ist es kalt schwer, heiß leicht löslich. Das Ammonsalz krystallisiert aus kochendem Wasser in weißen Nadeln; in der Kälte schwer, löst es sich jedoch leicht beim Kochen in Wasser und 96prozent. Alkohol.

Das Calciumsalz, aus Natriumsalz und Calciumchlorid hergestellt, krystallisiert in länglichen, weißen Prismen. In Wasser und Alkohol ist es kalt schwer, in der Hitze leicht löslich. Das Baryumsalz entsteht aus Natriumsalz und Baryumchlorid, es krystallisiert in weißen Blättchen aus heißem Wasser.

0,1776 g gaben 0,065 g BaSO₄ = 0,0886 g Ba.

Berechnet für C₁₈H₁₆O₆Br₂Ba:

Gefunden:

Ba 21,97

21,74 % .

Das Salz ist in heißem Wasser und heißem 96prozent. Alkohol leicht löslich, schwer löst es sich kalt.

Das Silbersalz krystallisiert in weißen Nadeln, die sich am Lichte schwach rosa färben. In Wasser und Alkohol löst es sich kalt schwer, heiß leicht. — Das Bleisalz, weiße Nadeln, löst sich in heißem Wasser und heißem Alkohol ziemlich leicht. Das Kupfersalz entsteht aus dem Natriumsalz und

Kupfersulfat. Es krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen blauen Würfeln. In kaltem Wasser und Alkohol löst es sich sehr schwer, leichter löst es sich in der Wärme in beiden Lösungsmitteln.

p-Br-m-Kresoxyessigsäuremethylester.

Der Methylester bildet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der p-Br-m-Kresoxyessigsäure. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, dabei scheidet sich der Ester als weiße Fällung ab. Nach dem Abnutschen und Trocknen auf einem Tonteller wurde er durch mehrmaliges Ausgefrierenlassen aus Petroläther gereinigt. Der p-Br-m-Kresoxyessigsäuremethylester läßt sich dabei in kleinen weißen Blättchen gewinnen. Fp. 36°.

0,1126 g gaben 0,1923 g CO₂ und 0,0453 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ Br:		Gefunden:
C	46,35	46,58 %
H	4,24	4,46 „

Der Methylester besitzt keinen aromatischen Geruch, in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und absolutem Alkohol ist er leicht löslich.

p-Br-m-Kresoxyessigsäureäthylester.

Durch Ausgefrierenlassen aus Petroläther wurde er in weißen Blättchen erhalten. Fp. 46°.

0,1281 g gaben 0,2275 g CO₂ und 0,0570 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₃ Br:		Gefunden:
C	48,37	48,44 %
H	4,76	4,94 „

Der Äthylester ist in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform leicht, schwer in 96prozent. Alkohol löslich, leichter löst er sich hierin beim Erwärmen.

Nitro-p-Br-m-kresoxyessigsäure,

Während die Nitrierung der p-Cl-m-Kresoxyessigsäure mit konzentrierter Salpetersäure in der Hitze verhältnismäßig schnell erfolgte, dauerte sie beim Bromprodukt bedeutend länger, weshalb die Nitrierung gleich energischer in Angriff genommen wurde durch Zusatz von Essigsäureanhydrid. p-Br-m-Kresoxyessigsäure wurde mit konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion tritt beim Erkalten schon Abscheidung des Nitroproduktes ein; diese wurde vervollkommenet durch geringes Verdünnen mit Wasser. Der Nitrokörper scheidet sich anfangs ölig ab, nach längerem Stehen krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, besser aus verdünnter Essigsäure, läßt er sich reinigen. Aus Wasser krystallisiert er in langen, schwachgelben Nadeln, aus verdünnter Essigsäure in schwachgelben, länglichen Prismen. Fp. 177°.

0,1063 g gaben 0,1434 g CO₂ und 0,0292 g H₂O.

0,1307 g gaben 5,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für C₉H₈O₅BrN:

C	37,24
H	2,75
N	4,84

Gefunden:

36,80 %
3,05 „
4,86 „

Die Mononitro-p-Br-m-kresoxyessigsäure ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in der Kälte in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure. Benzol, Ligroin und Petroläther lösen sie ziemlich schwer. Ziemlich leicht löst sie sich in heißem Wasser.

Ein Dinitroderivat zu isolieren, gelang nicht. Durch Reduktion des Mononitrokörpers mit Hydrosulfit wurde ein Benzoxazin erhalten, allerdings war die Ausbeute zu gering, um es näher identifizieren zu können.

p-Br-m-Kresylaldehyd,

Die Gewinnung des Aldehyds erfolgt analog dem p-Cl-m-Kresylaldehyd. 10 Teile p-Br-m-Kresol wurden in einer Natron-

lauge (20 Teile NaOH und 35 Teile H_2O) gelöst und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis 60° erwärmt. Unter Umschütteln wurden allmählich durch das Kühlerrohr 15 Teile Chloroform fließen gelassen. Alsbald begann eine heftige Reaktion einzusetzen, und das Natriumsalz des Aldehyds schied sich in gelben Blättchen ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Das überschüssige Chloroform wurde dann abdestilliert, das gebildete Salz abgenutscht und kurze Zeit auf dem Tonteller im Exsiccator getrocknet. Dieses Salz zeigte die gleiche Eigenschaft der leichten Oxydierbarkeit an der Luft wie das Na-Salz des p-Cl-m-Kresolaldehyds. Da es ebenfalls stark unreinigt ist durch verharzte Beimengungen, wurde es vor dem Zersetzen mit Säure einige Male mit Äther ausgeschüttelt, um diese größtenteils zu entfernen. Das so erhaltene Salz wurde in Eisessig gelöst; beim Verdünnen mit Wasser begann sich der Aldehyd abzuscheiden. Durch Umkrystallisieren aus 50proz. Essigsäure erhält man den Aldehyd in schwachgelben Nadeln. Fp. 96° . Die Ausbeute ist gut.

0,1295 g gaben 0,2125 g CO_2 und 0,0386 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$:

C	44,67
H	3,25

Gefunden:

44,75 %
3,31 „ .

Der Aldehyd ist in Benzol, Äther, Chloroform, Ligroin, absolutem Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer löst er sich in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure.