II. Über Bromderivate des o-Kresols;

von Nelson W. Janney.

Die Reihe der Bromderivate des *o*-Kresols weist noch manche Lücken auf; einige derselben habe ich im Anschluß an die Darstellung der beiden *Tribrom-o-kresole* ausfüllen können.

Die *Monobromderivate* sind bis auf das *4-Brom-o-kresol* (I) bekannt; dieses habe ich jetzt nach der von Nölting¹⁾ für das *6-Brom-o-kresol* angewandten Methode aus *2-Nitro-p-toluidin* dargestellt.

Von den *Dibromderivaten* ist zurzeit nur eins dargestellt worden, das fraglos der Formel II entspricht; es entsteht bei der direkten Bromierung des *o*-Kresols.²⁾ Zwei weitere *Dibrom-o-kresole*, denen die Formeln III und IV zukommen, habe ich durch Einwirkung von Brom aus dem *4-Brom-* bzw. dem *6-Brom-o-kresol* darstellen können; das zweite Bromatom tritt in beiden Fällen in die Orthostellung zur OH-Gruppe und nicht, wie man erwarten durfte, in die Parastellung. Das Verhalten gegen salpetrige Säure läßt darüber keinen Zweifel.

Tribrom-o-kresol ist nur in einer Form dargestellt worden; Zincke und Hedenström³⁾ haben es durch Bromieren von *o*-Kresol erhalten und den Schmelzp. 79° gefunden; sie geben ihm Formel V. Es ist aber schwer, ein Produkt mit diesem Schmelzpunkt zu erhalten, und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1022 (1904).

²⁾ Werner, Bull. soc. chim. **46**, 278 (1886). Claus und Jackson, Journ. prakt. Chem. [N. F.] **38**, 326 (1888). Zincke und Hedenström, diese Annalen **350**, 275 (1906).

³⁾ Diese Annalen **350**, 274 u. 275 (1906).

später hat sich ergeben, daß die Verbindung auf diesem Wege nur annähernd rein dargestellt werden kann.

In reinem Zustand erhält man dieses *Tribrom-o-kresol* (V) aber aus dem *4-Brom-o-kresol* durch Einwirkung von Brom. Auch aus dem isomeren *Tribromketobromid* (VI oder VII) läßt es sich darstellen (vgl. den exp. Teil).

Ein zweites *Tribrom-o-kresol*, der Formel VIII entsprechend, entsteht aus dem 6-Bromderivat durch direktes Bromieren. Weitere *Tribrom-o-kresole* dürften vorläufig nicht leicht zugänglich sein.

Die Konstitution dieser verschiedenen Bromderivate ist, soweit sie noch zweifelhaft erschien, dadurch ermittelt worden, daß die Verbindungen mit Hilfe von Natriumnitrit in Eisessiglösung übergeführt wurden in *Nitroderivate* und weiter in *Amidoderivate*. Durch Einwirkung von Chlor ließen sich die Amidoderivate in *Diketochloride* umwandeln, welche bei der Reduktion *Dioxyverbindungen* — *Hydrochinon-* oder *Brenzcatechinderivate* — gaben, deren Verhalten bei der Oxydation sofort erkennen ließ, welche Reihe vorlag. Das Wichtigste soll hier kurz angeführt werden.

Das aus dem *4-Brom-o-kresol* (I) dargestellte *Dibromderivat* steht in bezug auf seine Konstitution nicht von vornherein fest, das zweite Bromatom kann an die Stelle 3 oder 5 treten, während Stellung 6 ausgeschlossen erscheint. Wie schon gesagt, hat es sich als *3,4-Dibrom-o-kresol* (III) erwiesen. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessiglösung geht es in ein *Dibromnitro-o-kresol* über, welches identisch ist mit dem aus *3,4,5-Tribrom-o-kresol* (V) auf gleiche Weise erhaltenen, woraus aber keine weiteren Schlüsse gezogen werden können. Wird das Nitroderivat amidiert, die Amino-

verbindung durch Einwirkung von Chlor in ein *Diketo-chlorid* übergeführt und dieses reduziert, so erhält man ein *Dioxyderivat* von der Formel: $C_7H_3Cl_2Br(OH)_2$, welches bei der Oxydation ein *Chinon*: $C_7H_3Cl_2BrO_2$ gibt. Die Eigenschaften dieses Chinons lassen keinen Zweifel darüber, daß es ein *Paratoluchinonderivat* ist. Daraus folgt, auch ohne daß die Zusammensetzung des Diketo-chlorids bekannt ist, daß die Nitrogruppe in dem fraglichen *Dibromnitro-o-kresol* in Parastellung zur OH-Gruppe getreten ist. Das zweite Bromatom muß also die Stellung 3 einnehmen.

Die folgenden Formeln geben diese Übergänge wieder, wobei das Diketo-chlorid unberücksichtigt geblieben ist. Wahrscheinlich ist es isomer mit dem noch zu erwähnenden *Orthodiketo-chlorid* aus dem *3,5-Dibrom-o-kresol* (vgl. unten).

Das Resultat ist insofern ein unerwartetes, als bei den bis jetzt mit den Bromderivaten des Phenols, des o- und p-Kresols angestellten Versuchen die Nitrogruppe in Orthostellung zur OH-Gruppe getreten ist¹⁾; man war berechtigt, an eine bestimmte Regel zu glauben. Dementsprechend ist auch das aus dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* dargestellte Nitroderivat ohne weiteres als Orthoderivat angenommen worden.²⁾ Das aus dem *6-Brom-o-kresol* dar-

¹⁾ Zincke, Journ. prakt. Chem. [N. F.] 61, 561 (1900). Thiele und Eichwede, diese Annalen 311, 363 (1900). Dahmer, diese Annalen 333, 346 (1904).

²⁾ Diese Annalen 350, 278 (1906). Bei dem *2,4,6-Tribrom-m-kresol* tritt nach den Beobachtungen von Foster (Dissertation Marburg 1898) die Nitrogruppe in Parastellung zur OH-Gruppe. Diese Versuche sind neuerdings von Baiford und Heyl [Amer. chem. Journ. 43, 393 (1910); 46, 426 (1911)] bei einer Temperatur von 12—15° wiederholt worden, wobei sie neben dem Paraderivat die

gestellte *Dibromderivat* kann das zweite Bromatom an 3 oder 5 enthalten, die Stellung 4 ist ausgeschlossen. Es gibt mit salpetriger Säure kein charakteristisches Nitroderivat. Aus dem durch weitere Bromierung entstehenden *Tribromderivat*, für welches von vornherein nur die Stellung 3,5,6 in Betracht kommen kann, läßt sich dagegen ein charakteristisches *Dibromnitroderivat* darstellen. Dieses enthält die Nitrogruppe in Orthostellung zur OH-Gruppe; in der oben angegebenen Weise behandelt, geht es in ein *Diketochlorid* über, welches ein *Dioxyderivat*: $C_7H_3Cl_2Br(OH)_2$ liefert, aus dem durch Oxydation ein *Orthotoluchinonderivat*: $C_7H_3Cl_2BrO_2$ entsteht.

Das *Diketochlorid* ist nicht isoliert worden; die *Dioxyverbindung* und ebenso das *Chinonderivat* sind identisch mit den Produkten, welche in analoger Weise aus dem *3,5-Dibrom-o-kresol* erhalten wurden. Diese Identität erlaubt bestimmte Schlüsse auf die Stellung der eingetretenen Chloratome. Die folgenden Formeln geben die betreffenden Übergänge wieder. Für das *Diketochlorid* kommt Formel XIX in Betracht (vgl. unten).

Für das *Dibromderivat* folgt aus diesen Versuchen, daß das zweite Bromatom die Stellung 3 einnimmt, nicht Stellung 5, sonst hätte es dasselbe *Dibromnitro-o-kresol* (XIII) geben müssen, welches aus dem *Tribromderivat* erhalten wurde.

Was endlich das durch direkte Bromierung des o-Kresols erhaltenen *Dibromderivat* angeht, so steht dessen

isomere Orthoverbindung erhielten, was dem Einfluß der Temperatur zugeschrieben wird. Auch aus dem *Tribromphenol* erhielten sie zwei isomere Verbindungen, während Thiele und Eichwede bei ihren Versuchen nur das Auftreten der Orthoverbindung beobachteten.

Konstitution von vornherein fest; es ist ein *3,5-Derivat* (II). Mit salpetriger Säure gibt es ein *Bromnitroderivat*, welches Zincke und Hedenström als Ortho-Verbindung ansehen.¹⁾ Tatsächlich ist es eine solche; ich habe es mit Hilfe der Aminoverbindung in ein *Diketochlorid* übergeführt, dieses reduziert und das Reduktionsprodukt in eine *Dioxyverbindung* oxydiert, wobei ein *Orthotoluchinonderivat* erhalten wurde.

Die *Dioxyverbindung* und das *Orthotoluchinonderivat* sind identisch mit den aus dem *3,5,6-Tribrom-o-kresol* dargestellten Verbindungen, woraus sich, was schon hervorgehoben wurde, die Konstitution der betreffenden Verbindungen ergibt. Das *Diketochlorid* ist hier isoliert worden, es hat die Zusammensetzung: $C_7H_3Cl_4BrO_2$ und dürfte wohl der Formel XIX entsprechen. Man hätte dann die folgenden Übergänge:

Wahrscheinlich besitzt das aus dem *3,5,6-Tribrom-o-kresol* sich bildende *Diketochlorid* die gleiche Zusammensetzung und Konstitution, während das aus dem *3,4,5-Tribrom-o-kresol* entstehende die entsprechende *p-Diketo-Verbindung* ist (BrCl an 4; O:O = 2:5).

Behandelt man das *3,5-Dibrom-o-kresol* aber in Eisessiglösung mit konz. Salpetersäure, so wird das in Parastellung zur OH-Gruppe stehende Bromatom durch die Nitrogruppe ersetzt, man erhält das schon bekannte, auf anderem Wege dargestellte *3,5-Bromnitro-o-kresol*.²⁾ Die Stellung der Nitrogruppe ergibt sich aus der Über-

¹⁾ Diese Annalen 350, 126, 277 (1906).

²⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3174 (1906), durch Bromieren von p-Nitro-o-kresol. Robertson, Proc. Roy. Soc. 93, 789, Zentralbl. 1908, I, 2035, aus 3-Brom-o-kresol durch Nitrieren.

führung in das von Claus und Jackson¹⁾ dargestellte Brom-p-toluchinon.

Man reduziert die Nitroverbindung und oxydiert das Aminoderivat in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat.

Bei andauernder Einwirkung der Salpetersäure werden beide Bromatome durch die Nitrogruppe ersetzt (vgl. den experim. Teil).

Experimenteller Teil.

4-Brom-o-kresol (Formel I).

Aus 4-Brom-o-toluidin nach den Angaben von Nölting²⁾ für das 6-Brom-o-kresol dargestellt.

Man bringt 36 g 4-Brom-o-toluidin³⁾ mit 800 g Wasser und 60 g konz. Salzsäure in Lösung, kühlt auf 5° ab (Nölting schreibt – 5° vor) und läßt unter Umrühren und ausreichender Kühlung langsam 100 ccm ²/₁ n-Natriumnitritlösung zufließen. Nach 2–3 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Diazolösung in ein Gemisch von 240 g konz. Schwefelsäure und 2800 ccm Wasser gegossen und die Mischung 3–4 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, sofort von ausgeschiedenen harzigen Produkten abfiltriert und er-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] 38, 326 (1888).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1022 (1904).

³⁾ Das schon von Wallach und Hübner [diese Annalen 154, 298 (1870)] beschriebene 4-Brom-o-toluidin wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure aus 4-Brom-2-nitrotoluol dargestellt, das salzsaure Salz mit Alkali zerlegt und die Base mit Wasserdampf überdestilliert (Schmelzp. 30°). Die Acetylverbindung bildet weiße, bei 165° schmelzende Nadeln. Das 4-Brom-2-nitrotoluol wurde aus 2-Nitro-p-toluidin dargestellt. 100 g 2-Nitro-p-toluidin gaben 59 bis 60 g Bromtoluidin und 24 g Bromkresol.

kalten gelassen. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene Brom-o-kresol abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert.

Das *4-Brom-o-kresol* krystallisiert in breiten glänzenden, bei 80° schmelzenden Nadeln von ausgesprochenem Phenolgeruch. Außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch Soda löst es in der Wärme. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

0,2161 g gaben 0,2179 AgBr.

	Ber. für C_7H_7OBr	Gef.
Br	42,74	42,91

Die *Acetylverbindung* ist flüssig, die *Benzoylverbindung* krystallisiert aus Methylalkohol in dicken farblosen, rhombischen Blättern vom Schmelzp. 41°.

Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) führt das *4-Brom-o-kresol* in Eisessiglösung in ein *Mono-* bzw. *Dinitroderivat* über.¹⁾ Die *Dinitroverbindung* läßt sich auch aus dem unten beschriebenen *3,4-Dibrom-o-kresol* darstellen. Sie krystallisiert in gelben Prismen vom Schmelzp. 169°.

3,4-Dibrom-o-kresol (Formel III).

5,6 g *4-Brom-o-kresol* werden in 25 ccm Chloroform gelöst, 0,1 g Eisenpulver zugefügt und dann unter Wasserkühlung allmählich mit 5,5 g Brom, gelöst in 10 ccm Chloroform, versetzt. Nach 24 stündigem Stehen hat sich ein Teil des entstehenden Dibromids in langen Nadeln abgeschieden; man läßt das Chloroform abdunsten, wäscht den Rückstand gut mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzin unter Zuhilfenahme von Tierkohle um.

Das *3,4-Dibrom-o-kresol* bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 94—95°; in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin. Löslich auch in Sodalösung.

¹⁾ Dissertation Marburg 1912, S. 21.

0,1578 g gaben 0,2223 AgBr.

	Ber. für $C_7H_6OBr_2$	Gef.
Br	60,12	59,95

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße, bei 49° schmelzende Nadeln.

0,2229 g gaben 0,2717 AgBr.

	Ber. für $C_9H_6O_2Br_2$	Gef.
Br	51,91	51,87

Einwirkung von Salpetersäure. Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure (1,52 spez. Gew.) in Eisessiglösung geht das 3,4-Dibrom-o-kresol unter Abspaltung von Brom in ein Dinitroderivat über, identisch mit dem aus dem 4-Brom-o-kresol erhaltenen. Trägt man es aber in kleinen Mengen und unter Wasserkühlung in Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. ein, so löst es sich mit roter Farbe und beim Stehen der Lösung scheiden sich kleine, gelbliche, leicht zersetzliche Krystalle aus, welche ihrem Verhalten nach ein Salpetersäurechinitrol sein können, ähnlich dem aus 3,4,5-Tribrom-o-kresol entstehenden.

Einwirkung von salpetriger Säure. Überführung in 3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresol (IX). Man löst die Dibromverbindung in 5 Tln. Eisessig und setzt bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 0,5 Tle. feingepulvertes Natriumnitrit hinzu, läßt einige Zeit stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Die gleiche Verbindung entsteht aus dem 3,4,5-Tribrom-o-kresol, sie ist dort näher beschrieben und ihre Umwandlung in ein Derivat des p-Toluchinons besprochen (vgl. auch die Einleitung).

3,6-Dibrom-o-kresol (Formel IV).

Aus dem 6-Brom-o-kresol¹⁾ in derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehende Verbindung aus dem 4-Brom-o-kresol. Man reinigt das flüssige Rohprodukt durch Destillation und kühlt den zwischen 255 und 260°

¹⁾ Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1021 (1904).

siedenden Anteil längere Zeit auf 0° ab. Er erstarrt und wird dann auf Ton abgesaugt.

So dargestellt bildet die *Dibromverbindung* eine farblose gegen 38° schmelzende Krystallmasse, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1369 g gaben 0,1946 AgBr.

	Ber. für $C_7H_6OBr_2$	Gef.
Br	60,12	60,49

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessiglösung entstehen ölige Produkte, was dafür spricht, daß ein 3,6-Derivat vorliegt (vgl. die Einleitung).

Benzoylverbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 104° ; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1154 g gaben 0,1182 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2Br_2$	Gef.
Br	43,21	43,59

3,5-Dibrom-o-kresol, 5,3-Bromnitro-o-kresol und 5,3-Bromamino-o-kresol (Formel II, XVII und XVIII).

Diese drei Verbindungen sind bereits bekannt. Das *Dibromderivat* kann sehr leicht durch direktes Bromieren des o-Kresols erhalten werden. Mit Natriumnitrit in Eisessiglösung geht es in *5,3-Bromnitro-o-kresol* über¹⁾; die günstigste Temperatur ist $12-15^{\circ}$. Durch Reduktion mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung erhält man aus dem Nitroderivat die Bromaminoverbindung als salzsaures Salz.²⁾ Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Wird es in Wasser verteilt und Eisenchlorid zugesetzt, so tritt intensive Violettfärbung ein; auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich ein schwarz-

¹⁾ Diese Annalen 350, 277 (1906). Bei einem Versuch wurde in sehr kleiner Menge die isomere 3,5-Verbindung erhalten.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] 38, 324 (1888).

violetter Körper ab, der mit Zinnchlorür nicht wieder in die Aminoverbindung zurückverwandelt werden konnte.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gibt das salzsaure Salz die *Diacetylverbindung* des *Bromamino-o-kresols*, welche aus 50 prozentiger Essigsäure in haarfeinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpt. 203° krystallisiert.

I. 0,1568 g gaben 0,2655 CO_2 und 0,0605 H_2O .

II. 0,1631 g „ 0,1064 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$	I	II
C	46,15	46,18	—
H	4,23	4,32	—
Br	27,94	—	27,76

Einwirkung von Chlor auf 5,3-Bromamino-o-kresol.

Verbindung: $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Br}$ (Formel XIX).

Man verteilt 6 g salzsaures 5,3-Bromamino-o-kresol in 40 ccm Eisessig, setzt 6 ccm konz. Salzsäure zu und leitet unter Wasserkühlung feuchtes Chlor bis zur Sättigung ein. Beim Stehen löst sich das salzsaure Salz allmählich auf, die Flüssigkeit wird klar und Salmiak scheidet sich ab. Nach 24 Stunden wird filtriert, das überschüssige Chlor und ein Teil des Eisessigs abdunsten gelassen und das Diketochlorid durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Nach dem Trocknen krystallisiert man aus Benzin.

Große, gelbe, derbe Prismen, gegen 80° schmelzend, leicht löslich in Benzol und in Eisessig, weniger leicht in Benzin. Alkali löst das Diketochlorid unter Auftreten eines eigenartigen Geruches; Zinnchlorür reduziert es zu einem Dioxyderivat: $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}(\text{OH})_2$ (vgl. die folgende Verbindung).

0,1852 g gaben 0,4071 Halogensilber ($2 \cdot \text{AgCl}$, AgBr).

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Br}$	Gef.
Cl	41,62	40,96
Br	23,45	23,08

4,6-Dichlor-5-brom-2,3-dioxytoluol (Formel XX).

Aus dem Diketochlorid durch Reduktion dargestellt. Man verwendet die durch Abdunsten von Chlor befreite

Eisessiglösung und setzt Zinnchlorür im Überschuß zu; es tritt starke Erwärmung ein und die Reaktion geht meist zu Ende. Andernfalls erwärmt man noch kurze Zeit im Wasserbad; das Produkt muß vollständig alkalilöslich sein. Man fällt dann mit Salzsäure aus und krystallisiert nach sorgfältigem Trocknen aus Benzin um.

Farblose, weiße Nadeln vom Schmelzpt. 186° , die beim Liegen an der Luft sich färben; in Eisessig, Alkohol, Benzol leicht löslich, viel weniger leicht in Benzin. Alkali löst ohne Veränderung. Salpetersäure oxydiert zu einem o-Chinonderivat.

0,2067 g gaben 0,3650 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_2O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,09	26,39
Br	29,40	29,74

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Silberglänzende Blättchen vom Schmelzpt. 176 bis 177° .

0,1852 g gaben 0,1834 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_{11}H_2O_4Cl_2Br$	Gef.
Cl	19,93	20,28
Br	22,46	22,85

4,6-Dichlor-5-brom-2,3-toluchinon,

Das entsprechende Dioxyderivat wird vorsichtig mit wenig Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) angerieben; es tritt sofort Oxydation ein. Man saugt auf Ton ab und trocknet im luftverdünnten Raum.

Prachtvoll rotes krystallinisches Pulver, gegen 121 bis 122° schmelzend. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, weniger in Benzin. Zinnchlorür führt es wieder in die Dioxyverbindung zurück.

0,1688 g gaben 0,2964 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_5O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,28	26,25
Br	29,62	29,58

*Einwirkung von Salpetersäure auf 3,5-Dibrom-o-kresol.
3,5-Bromnitro-o-kresol und 3,5-Bromamino-o-kresol. Über-
führung in 3-Brom-p-toluchinon
(Formel XXI, XXII und XXIII).*

Man löst 20 g 3,5-Dibrom-o-kresol in 80 ccm Eisessig und setzt unter Wasserkühlung ein Gemisch von 10 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 10 ccm Eisessig hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich rot und bald beginnt Abscheidung gelber Nadeln, die man nach einigen Stunden absaugen kann. Ausbeute 10 g. Schmelzp. 120° (aus Benzin). Die *Acetylverbindung* schmilzt aus Eisessig umkrystallisiert bei 137° .

Die Nitroverbindung ist identisch mit dem von Auwers und von Robertson dargestellten 3-Brom-5-nitro-o-kresol (vgl. die Einleitung).

Saugt man die ausgeschiedenen Nadeln nicht ab, sondern läßt den Ansatz länger stehen, so lösen sich die Nadeln allmählich wieder auf und nach einigen Tagen enthält die Lösung das bekannte 3,5-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 85° .

Die Überführung des Bromnitro-o-kresols in das Brom-p-toluchinon ist leicht, man reduziert und oxydiert die Aminoverbindung.

3,5-Bromamino-o-kresol (Formel XXII). Man löst das Bromnitroderivat in 4 Tln. Alkohol, setzt Zinnchlorürlösung (1 ccm = 0,25 g Zinn) in geringem Überschuß zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Aminoverbindung als salzsaures Salz abgeschieden; man saugt ab, verteilt in der dreifachen Menge Wasser und setzt Natriumacetatlösung im Überschuß zu. Die abgeschiedene Aminoverbindung wird aus Benzol umkrystallisiert.

Weiß, derbe Prismen, bei 146° unter Rotfärbung

schmelzend, leicht löslich in Äther und in Alkohol, schwerer in Benzol.

0,1981 g gaben 0,1851 AgBr.

Ber. für C_7H_8ONBr

Gef.

Br

39,57

39,76

Das *salzsaure Salz* krystallisiert in feinen, weißen Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Die Aminoverbindung bildet eine *Mono-* und eine *Diacetylverbindung*.

Die *Monoacetylverbindung* entsteht mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Weiße Nadeln (aus verdünnter Essigsäure) oder Prismen (aus Benzol) vom Schmelzp. 152° .

0,1360 g gaben 0,1060 AgBr.

Ber. für $C_9H_{10}O_2NBr$

Gef.

Br

32,75

33,17

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat in der Hitze dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 167° .

0,1451 g gaben 0,0952 AgBr.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_3NBr$

Gef.

Br

27,94

27,92

Aus dem salzsauren Salz der Aminoverbindung wird das *3-Brom-p-toluchinon* (XXIII) durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt. Man verteilt das Salz in der dreifachen Menge Wasser, setzt ausreichend verdünnte Schwefelsäure zu und dann Kaliumdichromatlösung. Das Toluchinonderivat scheidet sich aus und kann aus Äther umkrystallisiert werden. Hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt $93-94^\circ$, identisch mit der von Claus und Jackson¹⁾ dargestellten Verbindung (Ber.: Br 39,76. Gef.: Br 39,99).

3,4,5-Tribrom-o-kresol (Formel V).

Entsteht bei der direkten Bromierung von o-Kresol und ist so zunächst von Hedenström und Zincke²⁾ nahezu rein mit dem Schmelzp. 79° dargestellt worden.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] 38, 326 (1888).

²⁾ Diese Annalen 350, 275 (1906).

Spätere Versuche, auch mit sorgfältig gereinigtem o-Kresol, zeigten, daß es nicht immer gelingt, aus dem Rohprodukt eine Verbindung von diesem Schmelzpunkt zu erhalten; in der Regel schmelzen die dargestellten Produkte niedriger, auch wenn sie die richtige Zusammensetzung haben. Augenscheinlich bilden sich, wenn auch nur in geringer Menge, isomere Verbindungen, deren Trennung Schwierigkeiten bereitet, so daß das 3,4,5-Tribrom-o-kresol auf diese Weise überhaupt nicht völlig rein zugänglich sein dürfte. Für manche Zwecke ist das direkt dargestellte Tribromderivat aber ausreichend rein, so z. B. zur Überführung in das 3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresol.

In reinem Zustand läßt sich die Verbindung aus dem 4-Brom-o-kresol erhalten oder auch durch Umwandlung des isomeren Ketobromids¹⁾ (Formel VI oder VII).

5,6 g 4-Brom-o-kresol werden in 30 ccm Chloroform gelöst, 0,1 g Eisenpulver zugefügt und dann unter Abkühlen eine Lösung von 10,5 g Brom in 15 ccm Chloroform zugesetzt. Nach 24 Stunden läßt man das Chloroform abdunsten, wäscht den Rückstand gut mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzin um. Die Ausbeute beträgt 90—95 Proz. der berechneten.

Einfacher und bequemer ist die Darstellung aus dem

¹⁾ Diese schon von Hedenström (Dissertat. Marburg 1899) beschriebene Verbindung läßt sich leicht in größerer Menge darstellen. 100 g 3,5-Dibrom-o-kresol werden in 600 ccm Eisessig gelöst und unter stetigem Rühren und genügender Abkühlung 600 ccm einer 10 prozentigen Bromkalklösung zutropfen gelassen; das Ketobromid scheidet sich allmählich als hellgelber Krystallbrei ab; man läßt unter Umrühren noch einige Zeit stehen, saugt dann ab und verarbeitet es nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure. Ausbeute 90 Proz. der berechneten. Das Ketobromid ist wenig haltbar; aus Benzin krystallisiert es in langen, flachen, gelben Prismen, welche bald verwittern. Schmelzp. 110° unter Rotfärbung und Gasentwicklung. Zinnchlorür führt es wieder in 3,5-Dibrom-o-kresol über. (Ber. C 24,36, H 1,46, Br 69,54. Gef. C 24,40, H 1,51, Br 69,78.) In derselben Weise hat Hedenström noch zwei andere Ketobromide: $C_7H_4Br_4O$ und $C_7H_3Br_5O$ aus dem Tribrom- bzw. dem Tetrabrom-o-kresol dargestellt.

Ketobromid. 10 g Ketobromid werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure innig verrieben; unter Freiwerden von etwas Brom tritt die Umwandlung rasch ein und die gelbe Farbe des Ketobromids verschwindet. Man läßt einige Zeit unter öfterem Umrühren stehen, gießt in Wasser, saugt das ausgeschiedene Produkt ab und reinigt durch Umlösen in verdünntem Alkali und Umkrystallisieren aus Benzin. Die Ausbeute beträgt bis 80 Proz. der berechneten.

Das *3,4,5-Tribrom-o-kresol* krystallisiert aus Benzin in feinen zu Krystallwarzen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 89° ; außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Alkali. Auch heiße Sodalösung ($\frac{2}{1}$ n) löst es leicht, beim Erkalten scheidet sich unter Umständen ein Teil wieder ab.

0,1496 g gaben 0,2437 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5OBr_3$	Gef.
Br	69,54	69,33

Natriumnitrit in Eisessiglösung führt das *Tribrom-o-kresol* in ein *Nitrodibrom-o-kresol* über, identisch mit dem aus dem *3,4-Dibrom-o-kresol* erhaltenen. Mit Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) entsteht ein *Salpetersäurechinitrol*, welches eingehend untersucht worden ist. (Vgl. die vorhergehende Mitteilung.)

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt $106-107^{\circ}$, leicht löslich in Eisessig.

0,1166 g gaben 0,1707 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7O_4Br_3$	Gef.
Br	61,98	62,30

Einwirkung von salpetriger Säure auf 3,4,5-Tribrom-o-kresol; Überführung des entstehenden 3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresols in 3,6,4-Dichlorbrom-p-toluchinon.

Die für diese Versuche in Betracht kommenden Gesichtspunkte sind bereits in der Einleitung dargelegt worden; hier das Experimentelle.

Die Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessiglösung auf das 3,4,5-Tribrom-o-kresol läßt man in der schon beschriebenen Weise (vgl. 3,4-Dibrom-o-kresol) vor sich gehen und krystallisiert das erhaltene Produkt aus Benzol-Benzin um. Die beste Ausbeute erzielt man, wenn die Temperatur auf 12—15° gehalten wird.

Das 3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresol (IX) krystallisiert in schönen gelben Nadeln, welche bei 141° unter Rotfärbung schmelzen; es ist bereits von Zincke und Hedenström¹⁾ beschrieben worden.

Zur Überführung in das *Toluchinonderivat* wird die Nitroverbindung reduziert, das entstehende Amidoderivat in ein *Diketochlorid* verwandelt und dieses zum *Hydrochinon* reduziert.

Man verteilt die Nitroverbindung in wenig Alkohol, setzt Zinnchlorürlösung²⁾ in geringem Überschuß zu und erwärmt im Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion. Auf Zusatz von konz. Salzsäure scheidet sich das Zinndoppelsalz aus, welches durch Lösen in heißem Wasser und Zusatz von Salzsäure in das *salzsaure Salz* übergeht. Nach dem Absaugen und Trocknen wird es mit 8 Tln. Eisessig übergossen, 1 Tl. konz. Salzsäure zugesetzt und dann Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt einige Stunden stehen, verdunstet das überschüssige Chlor, saugt vom ausgeschiedenen Salmiak ab, setzt Zinnchlorür im Überschuß zu, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade und fällt das entstandene Hydrochinon mit verdünnter Salzsäure aus; durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von verdünnter Salzsäure wird es gereinigt.

Das 3,6-Dichlor-4-brom-p-toluhydrochinon (Formel XI) krystallisiert in glänzenden weißen Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 200—201°; in Alkohol ist es ziemlich löslich, weniger in Eisessig und in Benzol.

¹⁾ Diese Annalen 350, 278 (1906).

²⁾ Durch Lösen von Zinn in konz. Salzsäure dargestellt.
1 ccm = 0,25 Sn.

0,3191 g gaben 0,5634 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_5O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,09	26,38
Br	29,40	29,75

Die *Diacetylverbindung* krystallisiert aus Eisessig in weißen, bei 226—227° schmelzenden Nadeln.

3,6-Dichlor-4-brom-p-toluchinon (Formel XII). Aus dem Hydrochinon durch Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert.

Glänzende, gelbe, hexagonale Blättchen vom Schmelzpunkt 233°; in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich schwer löslich. Reduktionsmittel (Zinnchlorür) führen es wieder in das Hydrochinon zurück.

0,1696 g gaben 0,3001 Halogensilber (2 AgCl, AgBr).

	Ber. für $C_7H_5O_2Cl_2Br$	Gef.
Cl	26,28	26,45
Br	29,62	29,82

3,5,6-Tribrom-o-kresol (Formel VIII).

Aus dem 6-Brom-o-kresol in derselben Weise dargestellt wie das 3,4,5-Tribromderivat aus 4-Brom-o-kresol.

Das *3,5,6-Tribrom-o-kresol* krystallisiert aus Benzin in langen prismatischen Nadeln vom Schmelzpt. 91°. In Äther, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin. Auch verdünntes Alkali und warme Sodalösung löst es leicht.

0,1495 g gaben 0,2447 AgBr.

	Ber. für $C_7H_5OBr_3$	Gef.
Br	69,54	69,65

Salpetrige Säure (Natriumnitrit in Eisessiglösung) führt es in *5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol* über (vgl. unten). Mit Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) entsteht ein *Salpetersäurechinitrol*, welches in seinem Verhalten dem von Zincke und Klostermann aus dem aus *Tetrabrom-o-kresol* dargestellten entspricht; es ist in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben worden.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkry-

stallisiert. Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 76—77°.

0,1212 g gaben 0,1765 AgBr.

	Ber. für $C_6H_3O_2Br_3$	Gef.
Br	61,98	61,97

Einwirkung von salpetriger Säure auf 3,5,6-Tribrom-o-kresol; Überführung in 5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol (Formel XIII).

Man löst 5 g des Tribromderivats in 50 ccm Eisessig und setzt nach und nach 1,8 g feingepulvertes Natriumnitrit hinzu, wobei die Temperatur zwischen 12 und 15° gehalten wird. Die Flüssigkeit färbt sich braun und scheidet beim Stehen einen Teil der entstandenen Nitroverbindung ab. Nach 3—4 Stunden fügt man 80 ccm Wasser zu, saugt die ausgeschiedene Nitroverbindung ab und krystallisiert aus Benzin um. Die Ausbeute ist gut.

Das 5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 100°, in Äther und Benzol ist es leicht löslich, ziemlich auch in Eisessig, weniger in Benzin. Die Alkalisalze sind schön rot gefärbt, in verdünntem Alkali schwer löslich.

I. 0,1649 g gaben 0,2005 AgBr.

II. 0,1913 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 18° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_5O_3NBr_2$	Gef.	
		I	II
Br	51,42	51,74	—
N	4,50	—	4,97

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Gelbliche, derbe Nadeln vom Schmelzp. 74°.

0,2343 g gaben 0,2502 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7O_4NBr_2$	Gef.
Br	45,29	45,44

Reduktion der Nitroverbindung und Überführung in ein o-Toluchinonderivat. Man verfährt in derselben Weise, wie bei Umwandlung des 5-Brom-3-nitro-o-kresols in ein o-Toluchinon. Die Amidoverbindung und das Ketochlorid

sind nicht untersucht worden; letzteres wurde in Lösung sofort reduziert. Die entstehende *Dioxyverbindung* und das aus dieser durch Oxydation erhaltene *Chinonderivat* sind, wie sorgfältige Vergleiche ergeben haben, identisch mit den oben beschriebenen, aus dem *3,5-Dibrom-o-kresol* dargestellten Verbindungen, dem *4,6,5-Dichlorbrom-2,3-dioxytoluol* und dem *4,6,5-Dichlorbrom-o-toluchinon*¹⁾, woraus sich ohne weiteres die Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe ergibt. (Vgl. im übrigen die Einleitung.)

Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe*.

[V. Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]

(Eingelaufen am 22. Mai 1913.)

Über Keto-Enol-Umlagerung bei Abkömmlingen des Acetessigsäurementhylesters;

von *Eduard Lenzinger*.

Durch die Einführung von Phenyl in die *Acetessigsäure* wird ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, es entsteht eine Racemverbindung, was dadurch bewiesen wird, daß der Menthylester der Phenylacetessigsäure ziemlich stark rechtsdrehend ist, die Linksdrehung des Menthols wird übertroffen durch die Drehung der Rechtsform der *Phenylacetessigsäure*. Indessen kann diese letztere

¹⁾ Die Analyse ergab: 0,1078 g gaben 0,1894 Halogensilber: 2AgCl, AgBr. Ber. Cl 26,28, Br 29,62. Gef. Cl 26,26, Br 29,59.