Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XVII. Zur Kenntniss des Metakresols;

von

Ad. Claus und J. Hirsch.

Bei den Versuchen, Metakresol in Chloroformlösung bei Gegenwart von Eisen in der Kälte zu chloriren, wurde die Beobachtung gemacht, dass dahei stets Trichlortoluchinon gebildet wird, auch wenn jede Mitwirkung von Wasser bei der Reaction ausgeschlossen ist; die gleiche Beobachtung wurde übrigens schon früher von Claus und Morris¹⁾ auch für das Orthokresol gemacht, welches beim Chloriren unter denselben Bedingungen ebenfalls wesentlich Trichlortoluchinon liefert.

In ganz anderer Art verläuft die Einwirkung von Brom in Chloroformlösung bei Gegenwart von Eisen auf Metakresol: Es entsteht nur das

(2.4.6) Tribrommetakresol, und zwar in nahezu theoretischer Ausbeute bei Anwendung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Kresol. Die bei 82° (uncorr.) schmelzenden, farblosen Krystalle ergaben bei den Analysen:

Berechnet:	Gefunden:
C = 24,35 %	23,97 %
H = 1,45 „	1,69 „
Br = 69,56 „	69,38 % — 69,41 %.

Das Kalium-, wie das Natrium-Salz krystallisiren aus Wasser oder aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, die sich beim Erwärmen leicht zersetzen.

Der Aethyläther: $C_7H_4Br_3O \cdot C_2H_6$ bildet, aus alkoholischer Lösung krystallisirt, farblose, aus Nadeln gebildete rosettenartige Aggregate und schmilzt bei 36° (uncorr.)

Der Acetylesther: $C_7H_4Br_3O \cdot CO \cdot CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in meist warzenförmig gruppirten, farblosen Nadeln, die bei 68° (uncorr.) schmelzen.

Durch Oxydation mit Chromsäure wird das Tribromkresol leicht zu Toluchinon oxydirt; führt man aber die

¹⁾ Morris: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887.

Oxydation in absolutem, oder nur wenig Wasser enthaltendem Eisessig aus, so erhält man keine glatte Reaction. Es entsteht nicht ein einheitliches Produkt, sondern Gemenge von höher gebromten Toluchinonen, indem offenbar — wie das schon in andern Fällen von mir wiederholt constatirt worden ist — das bei der Chinonbildung abgespaltene Brom in secundärer Reaction eine weitere Bromirung des in erster Phase gebildeten Dibromtoluchinons bewirkt: Das Produkt bildet goldgelbe, glänzende Krystallblättchen, die nicht scharf von 225° — 228° (uncorr.) schmelzen, und nach der Analyse ein Gemenge von höher gebromten Toluchinonen sind.

Berechnet für	Gefunden:	Berechnet für
$C_7H_3Br_3O_2$:		$C_7H_3Br_4O_2$:
C = 23,4 %	21,5	19,2 %
H = 0,8 „	0,81	0,4 „
Br = 66,9 „	69,8	73,1 „

Dieses Gemenge in einfacher Weise zu trennen, gelingt nicht; und nach der Reduction mit schwefliger Säure entsteht ein Gemisch der entsprechenden Hydrochinone, dessen Schmelzpunkt unscharf zwischen 194° und 197° (uncorr.) liegt, und für das wir auch keine Trennungsmethode fanden.

Oxydirt man aber das Tribrommetakresol mit Chromsäure in einer Lösung von etwa 50 procent. Eisessig (oder mit dem gewöhnlichen Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure), dann erhält man glatt und rein

(2.6) Bibromtoluchinon in prächtigen, glänzenden, goldgelben Krystallen, die constant bei 115° (uncorr.) schmelzen. Sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich, beginnen schon bei etwa 80° zu sublimiren und destilliren leicht mit Wasserdämpfen über.

Berechnet für $C_7H_4Br_2O_2$:	Gefunden:
C = 30,0 %	29,77 %
H = 1,5 „	1,46 „
Br = 57,1 „	57,16 „

Durch Reduction mit schwefliger Säure entsteht leicht:

(2.6) Bibromhydrotoluchinon. Dieses krystallisirt in zwei Formen: einmal in kleinen, farblosen Nadeln, und zweitens in grösseren, dem monosymmetrischen System angehörigen Tafeln. Beide Formen schmelzen constant bei 117° (uncorr.) und färben sich am Licht bald bräunlich. Die folgende krystallo-

graphische Bestimmung der tafelförmigen Modification verdanken wir der Güte des Herrn von Kraatz.

Krystallsystem: Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1,5686 : 1 : ?$$

$$\beta = 98^\circ 7'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \infty P \infty; \quad e = (001) 0P; \quad m = (110) \infty P; \quad n = (210) \infty P^{1/2}.$$

Bis 6 Mm. grosse, braune, glänzende, tafelförmige Krystalle. Flächenbeschaffenheit mit Ausnahme vom $c = (001)$ gut. Die Länge der x -Axe lässt sich durch keine der vorhandenen Flächen bestimmen. Auf $c = (001)$ tritt eine Axe aus.

Axenebene die Symmetrieebene:

$$(010).$$

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) (110)$	$57^\circ 13'$	—
$n : n = (100) (210)$	$37^\circ 52'$	$37^\circ 49'$
$a : c = (100) (001)$	$82^\circ 21'$	$81^\circ 53'$
$m : c = (110) (001)$	$85^\circ 37'$	—
$n : c = (210) (001)$	$83^\circ 40'$	$83^\circ 36'$

Auch durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und ebenso beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure wird das (2.4.6) Tribrommetakresol in das Dibromtoluchinon, natürlich unter starker Verharzung, übergeführt. Behandelt man aber Tribrommetakresol in Eisessiglösung in der Kälte mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, dann wird ein Bromatom — und zwar, wie weiter unten nachgewiesen wird, das zur Hydroxylgruppe paraständige Bromatom — durch die Nitrogruppe ersetzt. Es entsteht

(4) Nitro-(2.6)dibrom-meta-kresol:

Diese Verbindung krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 143° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. In Wasser unlöslich, lösen sie sich leicht in Alkohol, Chloroform, etwas schwieriger in Aether.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_7H_5Br_2NO_3$:	1.	2.
C = 27,0 %	26,6	26,77 %
H = 1,6 „	2,0	1,8 „
Br = 51,5 „	51,7	—
N = 4,5 „	4,5	—

Kalium- und Natrium-Verbindung krystallisiren in schönen, glänzenden, gelben Nadeln.

Versuche, um aus diesem Nitrobibromkresol die entsprechende Amidoverbindung darzustellen, führten nicht zum Ziel, wohl in Folge der geringen Beständigkeit dieses Amidoderivats: Man erhielt trotz aller Vorsicht immer nur braune, offenbar weiter zersetzte Produkte.

Gegen Schwefelsäure ist das (2.4.6) Tribrommetakresol ungemein beständig. Auch nach dem Erhitzen mit krystallisirter Schwefelsäure wird die Verbindung fast unverändert wieder erhalten.

So weit unsere Versuche bis jetzt reichen, gelingt es nicht, direct eine Monobromirung des Metakresols zu bewirken. —

Dagegen bietet der Acetylesther des Metakresols ein geeignetes Ausgangsmaterial, um ein Monobromprodukt zu erhalten. Am besten löst man den m-Kresylacetester¹⁾, dessen Siedepunkt bei etwa 190° liegt, in Eisessig auf und tropft ein Mol. Brom ein; dabei bewirkt jeder zufallende Tropfen einen Niederschlag, der beim Umschütteln jedoch gleich wieder verschwindet. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse krystallisirt der entstandene

Monobrom-m-Kresylacetester in farblosen, seidenglänzenden Nadeln aus, die bei 83° (uncorr.) schmelzen. — Durch Verseifen mit Kali und Destilliren mit Wasserdampf erhält man daraus ein gelbes Oel, das im Eisschrank krystallinisch erstarrt, und dieses Rohprodukt liefert bei der vorsichtigen Sublimation farblose Krystallnadeln, die bei 56° bis 57° (uncorr.) schmelzen. Offenbar ist dieses Monobromkresol identisch mit dem von Nevile und Winther²⁾ aus

¹⁾ Durch Erhitzen von m-Kresol mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler dargestellt.

²⁾ Ber. 15, 2991.

dem m-Brom-m-Toluidin auf dem Wege der Diazotirung erhaltenen Bromoxytoluol und daher als

m-Brom-m-Kresol anzusprechen.

Berechnet für C_7H_7BrO :

Br = 42,7 %

Gefunden:

42,5 %.

Diese interessante Beobachtung, dass beim Bromiren des Acetesters des m-Kresols die Bromirung in der Meta-stellung¹⁾ zur Acetoxygruppe erfolgt, hat uns veranlasst, in gleicher Weise zunächst auch den Acetester des Phenols der Bromirung zu unterziehen: Und in der That haben wir aus dem dabei entstandenen Produkt durch Entacetylirung das m-Bromphenol vom Schmelzpunkt 33° (uncorr.) erhalten!

Wir behalten uns vor, diese immerhin überraschende Reaction weiter zu verfolgen und zu prüfen, ob sich im Allgemeinen auf diesem Wege die m-Bromderivate der Phenole direct darstellen lassen.

Durch Nitriren von m-Kresol in Eisessiglösung entstehen, wie Städell und Orth²⁾ nachgewiesen haben, zwei Mononitrokresole, deren Ortsbeziehungen noch nicht festgestellt sind. — Wir haben diese beiden Nitro-m-Kresole bromirt und dabei aus dem Einen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, bei 56° schmelzenden, ein

Nitrobibromkresol³⁾ erhalten, welches aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt zu 93° (uncorr.) gefunden wurde.

Aus dem zweiten Nitrokresol, das bei der Nitrirung in vorwiegender Menge entsteht, mit Wasserdampf nicht übergeht und bei 127° (uncorr.) schmilzt, entsteht dagegen beim Bromiren ein

¹⁾ Uebrigens sei hier vorläufig erwähnt, dass wir auch bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf in Eisessig gelöstes m-Kresol in der Kälte neben viel Tribromkresol geringe Mengen desselben m-Brom-m-Kresol erhalten haben, während natürlich ein grosser Theil des m-Kresols unverändert geblieben war.

²⁾ Ann. 217, 52.

³⁾ Gefunden: Br = 51,6 % — 51,4 %. Berechnet: 51,4 %.

Nitrobibromkresol¹⁾, dessen Schmelzpunkt bei 143° liegt, und das evident mit der oben beschriebenen, aus Tribrommetakresol durch Nitriren erhaltenen Verbindung identisch ist. — Dieses letztere Nitrobibromprodukt haben wir mit Zinnchlorür reducirt und das Reductionsprodukt, ohne es weiter zu reinigen, mit Eisenchlorid oxydirt; und sind dabei direct und mit guter Ausbeute zu dem schon oben (S. 60) beschriebenen

(2.6) Bibromtoluchinon vom Schmelzpunkt 115° (uncorr.) gekommen.

Mit dieser Reaction, der Bildung von (2.6) Bibromtoluchinon, ist nun für das bei 143° schmelzende Nitrobibrom-m-Kresol die schon oben gegebene Constitution:

vor Allem die Parastellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe, festgestellt. Und damit ist auch für das bei 127° schmelzende Nitro-m-Kresol die Structur als

p-Nitro-m-Kresol nachgewiesen.

Für das bei 56° schmelzende Nitro-m-Kresol folgt daraus wohl als sehr wahrscheinlich die, auch schon von Städel vermuthete, Orthobeziehung der Nitrogruppe zum Hydroxyl; doch bleibt für die Nitrogruppe im letzten Fall immerhin noch die Entscheidung zu treffen zwischen den Stellen 2 oder 6, wie es die folgenden Schemata andeuten:

Die weiteren Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage sollen uns zunächst beschäftigen.

¹⁾ Gefunden: Br = 50,8 %—51,7 %. Berechnet: 51,4 %.