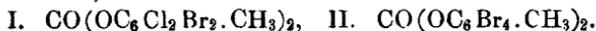


688. Th. Zincke und R. Suhl: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid auf *p*-Kresol und *p*-Kresolderivate.

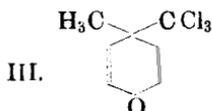
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. November 1906.)

Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von 3.5-Dichlor-*p*-kresol in Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Aluminium beobachteten wir neben dem erwarteten 2.6.3.5-Dibromdichlor-*p*-kresol das Auftreten einer sehr schwer löslichen Verbindung, welche sich schliesslich als ein Kohlensäureester (Formel I) herausgestellt hat. In grösserer Menge entsteht dieser Ester, wenn die Einwirkung in der Wärme stattfindet oder wenn Aluminiumchlorid an Stelle von Aluminium angewendet wird; sie bildet sich auch, wenn von vornherein Dibromdichlor-*p*-kresol zur Anwendung gelangt, verdankt also ihre Entstehung der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf dieses Kresolderivat. Wendet man Tetrabrom-*p*-kresol an, so erhält man die correspondirende Bromverbindung (Formel II).

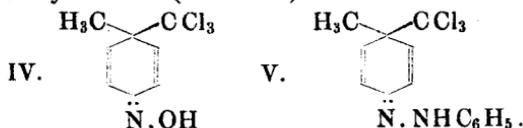


In ganz anderer Weise reagirt *p*-Kresol mit Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid; in guter Ausbeute entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}$, deren Verhalten keinen Zweifel darüber lässt, dass in ihr ein Ketoderivat des Dihydrobenzols vorliegt, dem die Formel:



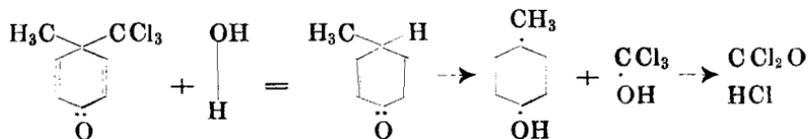
zukommt; sie kann als 1-Methyl-1-Trichlormethyl-4-Keto-Dihydrobenzol bezeichnet werden.

Wie ohne Weiteres ersichtlich ist, steht der Körper den von Auwers aus Phenolen und Chloroform dargestellten cyclischen Ketonen sehr nahe; er ist ein weiteres Substitutionsproduct der aus *p*-Kresol erhaltenen Verbindung¹⁾. Mit Hydroxylamin liefert er ein beständiges Oxim (Formel IV), mit Phenylhydrazin ein leicht zersetzliches Hydrazon (Formel V).



¹⁾ Diese Berichte 35, 468 [1902].

Bei der Reduktion des Ketons (III) entsteht wieder *p*-Kresol; beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure findet Abspaltung von Kohlenoxychlorid und Salzsäure statt, gleichzeitig bildet sich Kresolsulfosäure. Wahrscheinlich spaltet sich zunächst CCl_3OH ab, welches dann in COCl_2 und HCl zerfällt:



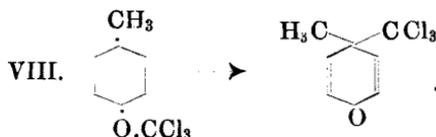
Auch mit magnesiumorganischen Verbindungen, z. B. mit CH_3MgJ , reagirt das Keton leicht; die entstehende Verbindung verhält sich wie das von Auwers dargestellte chlorärmere Derivat¹⁾, sie spaltet leicht Wasser ab und geht in ein wirkliches Benzolderivat über²⁾.

Was nun den Verlauf der Reaction zwischen Chlorkohlenstoff, Aluminiumchlorid und *p*-Kresol angeht, so dürfte bei der Bildung der Kohlensäure-Ester als erstes Product wohl ein Körper von der Formel VI auftreten, welcher weiter in die Verbindung VII übergeht:



Letztere liefert dann mit verdünnter Salzsäure den Kohlensäureester.

Auch bei der Bildung des Ketons aus *p*-Kresol möchten wir ein Zwischenproduct (VIII) annehmen, das sich aber unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids sofort umlagert und in das Keton übergeht:



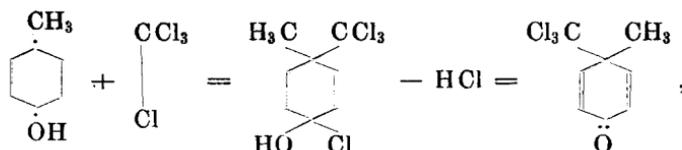
Dass bei den Halogenderivaten eine solche Umlagerung nicht eintritt, das erste Zwischenproduct (VI) vielmehr weiter reagirt, kann in dem Vorhandensein der vier Halogenatome begründet sein. Um hierüber Aufschluss zu erlangen, soll die Einwirkung von Chlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid auf Mono-, Di- und Tri-brom-*p*-Kresol untersucht und auch die Umlagerung von Kresoläthern versucht werden.

Selbstverständlich kann die Bildung des Ketoderivates auch noch auf andere Weise erklärt werden; es ist denkbar, dass es sich hier

¹⁾ Diese Berichte 36, 1861 und 3902 [1903].

²⁾ Schwabe, Dissertation, Marburg 1906.

nur um Anlagerung von Tetrachlorkohlenstoff und Abspaltung von Salzsäure handelt:



eine Erklärung, wie sie auch Auwers¹⁾ bezüglich seiner mit Chloroform und Alkali erhaltenen chlorärmeren Verbindung giebt.

Möglich ist es endlich, dass das *p*-Kresol hier in der *p*-Ketoform reagirt und Ersatz des *p*-ständigen Wasserstoffatoms durch CCl_3 erfolgt.

Experimenteller Theil.

2.6-3.5-Dibromdichlor-*p*-kresol-Carbonat, $(\text{C}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CH}_3)_2\text{CO}_3$.

Man löst 50 g Dibromdichlor-*p*-kresol²⁾ in 200 g Tetrachlorkohlenstoff, trägt nach und nach in kleinen Portionen 50 g Aluminiumchlorid ein und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis die anfangs sehr starke Entwicklung von Salzsäure nachlässt. Dann wird der überschüssige Chlorkohlenstoff verdampft und die Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure solange erhitzt, bis alles Aluminiumchlorid in Lösung gegangen ist, der Ester abfiltrirt, getrocknet und wiederholt mit Aether ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Anilin und dann aus Tetrachloräthan kann er gereinigt werden, doch darf das Erhitzen mit Anilin nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst Zersetzung eintritt.

Der Ester bildet ein fast weisses, krystallinisches Pulver; er ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich aber in heissem Anilin, Nitrobenzol und Tetrachloräthan. Der Schmelzpunkt liegt über 275°.

¹⁾ Diese Berichte 35, 467 [1902]. Vorläufige Versuche, die von Auwers beschriebenen Verbindungen auch mit Hilfe von Aluminiumchlorid darzustellen, haben bis jetzt keinen Erfolg gehabt.

²⁾ Das 2.6-3.5-Dibromdichlor-*p*-kresol erhält man durch Einwirkung von Brom auf Dichlor-*p*-kresol in Chlorkohlenstofflösung bei Gegenwart von Eisen. Es bildet weisse, bei 196° schmelzende Nadeln und gleicht in seinem Verhalten durchaus der isomeren Verbindung (Ann. d. Chem. 328, 340). Mit Salpetersäure lässt es sich in ein Chinitrol und in ein Chinol überführen. Letzteres krystallisirt aus Eisessig in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 197°. Durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure geht es in Tetrachlorchinol über (vergl. Ann. d. Chem. 328, 336).

0.1833 g Sbst.: 0.1742 g CO₂, 0.0159 g H₂O. — 0.3684 g Sbst.: 0.6914 g AgCl, AgBr und diese 0.5982 g AgCl.

C₁₅H₈Cl₄Br₄O₃. Ber. C 25.88, H 0.87, Br 45.97, Cl 20.38.
Gef. » 25.92, » 1.27, » 45.45, » 20.01.

Der Ester ist sehr beständig, Aetzkali verseift ihn erst beim Schmelzen, man erhält Dibromdichlor-*p*-kresol; auch primäre Arylamine (Anilin, Toluidin) wirken erst bei längerem Kochen ein, neben dem Kresolderivat entsteht Carbanilid resp. Carbtoluidid. Secundäre Arylamine (Methyl- und Aethyl-Anilin) wirken nicht so weit zersetzend ein, man erhält Carbaminsäurederivate.

Die Verbindung, C₆H₅.N(CH₃).COO.C₆Br₂Cl₂.CH₃, durch fünfständiges Kochen des Esters mit 2 Theilen Methylanilin dargestellt, und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 162°. In Benzol ist sie sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und in Eisessig, sehr leicht in Aether.

0.1857 g Sbst.: 0.2614 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 0.2136 g AgCl, AgBr. — 0.2089 g Sbst.: 5.5 ccm N (10°, 749 mm).

C₁₅H₁₁Br₂Cl₂NO₂. Ber. C 38.47, Br 34.18, Cl 15.15, N 3.00.
Gef. » 38.39, » 34.01, » 15.08, » 3.09.

Die Verbindung, C₆H₅.N(C₂H₅).COO.C₆Br₂Cl₂.CH₃, in gleicher Weise dargestellt und gereinigt, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 172°. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Methylverbindung.

0.1965 g Sbst.: 0.2658 g AgCl, AgBr. — 0.3059 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₆H₁₃Br₂Cl₂NO₂. Ber. Br 38.18, Cl 14.71, N 2.91.
Gef. » 32.65, » 14.48, » 3.04.

Tetrabrom-*p*-kresol-Carbonat, (C₆Br₄.CH₃)₂CO₃.

Direct aus *p*-Kresol dargestellt. 1 Theil *p*-Kresol wird in 5 Theile Chlorkohlenstoff gelöst, 0.2 Theile Aluminium zugesetzt und, ohne zu kühlen, die berechnete Menge Brom zutropfen gelassen. Man erhitzt dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade und reinigt in der oben angegebenen Weise. Aus 25 g *p*-Kresol wurden 50 g Ester und 25 g Tetrabrom-*p*-kresol erhalten, welches sich in dem Aetherauszug findet.

Der Ester ist wie der oben beschriebene in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich, löst sich aber in der Hitze in Anilin, Nitrobenzol und Tetrachloräthan. Beim Erkalten scheidet er sich als sandiges Pulver aus; der Schmelzpunkt liegt sehr hoch, bis 330° trat kein Schmelzen ein.

0.2072 g Sbst.: 0.1575 g CO₂, 0.0161 g H₂O. — 0.2319 g Sbst.: 0.3985 g AgBr.

$C_{15}H_6Br_8O_3$. Ber. C 20.60, H 0.69, Br 73.22.
Gef. » 20.73, » 0.86, » 73.13.

1-Methyl-1-trichlormethyl-4-keto-dihydrobenzol
(Formel III auf S. 4148).

Eine Lösung von 50 g *p*-Kresol in 250 g Chlorkohlenstoff wird im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und in kleinen Portionen 50–60 g Aluminiumchlorid eingetragen, wobei die jedesmal eintretende heftige Reaction abgewartet werden muss. Ist alles Aluminiumchlorid eingetragen, so erhitzt man noch 2 Stunden am Rückflusskühler, verdampft dann den Chlorkohlenstoff und behandelt den festen, dunkeln Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Unter heftiger Reaction wird er heller und schmilzt zu einem braunen Oel, aus welchem man durch Destillation mit Wasserdampf das Keton leicht abscheiden kann. Durch Umkrystallisiren aus Benzin wird es gereinigt. Aus 50 g *p*-Kresol erhält man 40–45 g der Verbindung.

Das Keton, $C_8H_7Cl_3O$, krystallisirt aus Benzin in grossen, glänzenden Prismen vom Schmp. 105°; in Aether, Alkohol, Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Eisessig und Benzin. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und besitzt einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch.

0.2018 g Sbst.: 0.3158 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.1816 g Sbst.: 0.3464 g AgCl.

$C_8H_7Cl_3O$. Ber. C 42.59, H 3.13, Cl 47.18.
Gef. » 42.68, » 2.93, » 47.16.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Erwärmt man das Keton mit Schwefelsäure, so löst es sich unter starker Gasentwicklung auf. Das Gas enthält Salzsäure und Phosgen, welches durch Geruch und durch Barytwasser erkannt wurde. Die Schwefelsäurelösung bleibt auf Zusatz von Wasser klar; mit Salpetersäure versetzt, scheidet sie Dinitro-*p*-kresol ab (vergl. auch die Einleitung).

Ueberführung in *p*-Kresol. Man erhitzt das Keton in alkoholischer Lösung und concentrirter Salzsäure, bis vollständige Reduction erfolgt ist, dunstet den Alkohol ab und destillirt das entstandene *p*-Kresol mit Wasserdampf über; nachgewiesen wurde es durch Ueberführung in Tetrabrom-*p*-kresol.

Hydroxylaminderivat (Formel IV). Das Keton wird in Alkohol gelöst, salzsaures Hydroxylamin in concentrirter wässriger Lösung im Ueberschuss zugesetzt und dann unter vorsichtigem Erwärmen nach und nach so lange Natronlauge zugefügt, bis Wasser in einer Probe keine Trübung mehr hervorruft. Man säuert dann mit Salzsäure an und krystallisirt das abgeschiedene Oxim aus Benzin

um. Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 134°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Benzin.

0.2677 g Sbst.: 0.3896 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.2624 g Sbst.: 0.4692 g AgCl. — 0.2602 g Sbst.: 14 ccm N (12°, 752 mm).

C₈H₈Cl₃NO. Ber. C 39.92, H 3.35, Cl 44.24, N 5.84.

Gef. » 39.69, » 3.31, » 44.21, » 6.29.

Die Acetylverbindung des Oxims krystallisirt aus verdünntem Eiswasser in feinen Nadelchen vom Schmp. 85—86°; in Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich.

0.2161 g Sbst.: 0.3300 g AgCl.

Ber. Cl 37.76. Gef. Cl 37.66.

Phenylhydrazinderivat (Formel V). Man löst das Keton in Eisessig und fügt Phenylhydrazin zu; es tritt sofort Abscheidung von gelben Kryställchen ein, welche durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Benzin gereinigt werden.

Gelbe flache Nadeln; bei 95° fangen sie an, sich dunkel zu färben und schmelzen gegen 130° unter Zersetzung zu einem rothen Oel. Auch in Lösung tritt beim Erwärmen Zersetzung ein. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Hydrazon schön orange-gelb, ohne es zu zersetzen.

0.2810 g Sbst.: 0.3824 g AgCl. — 0.3292 g Sbst.: 25.4 ccm N (13°, 742 mm).

C₁₄H₁₃N₂Cl₃. Ber. Cl 33.71, N 8.90.

Gef. » 33.65, » 8.87.

669. A. Hantzsch und W. H. Glover:

Ueber Veränderung der Farbe bei constitutiv unveränderlichen Stoffen.

(Eingegangen am 20. November 1906.)

In gewissem Gegensatz zu den farbigen, meist salzartigen Stoffen, die aus farblosen Verbindungen (Pseudosäuren oder Pseudobasen) durch intramolekulare Umlagerung hervorgehen, stehen die mit Körperfarbe begabten Stoffe, die nach der auch von uns getheilten Anschauung »Chromophore« enthalten. Bei den Ersteren, die entweder Elektrolyte sind oder Elektrolyte zu bilden vermögen, wird durch scheinbar einfache Substitutionen, z. B. von Wasserstoff durch Metalle, entsprechend der dadurch plötzlich eintretenden intramolekularen Umlagerung, auch die Körperfarbe plötzlich verändert; sie erscheint oder verschwindet discontinuirlich, wie z. B. bei den Indicatoren. Bei den Letzteren, den farbigen organischen Nicht-