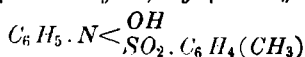


## Anhang.

Die

*Synthese des  $\beta$ -Paratolylsulfonyl- $\beta$ -Phenylhydroxylamins*

vollzieht sich fast quantitativ, wenn man 9 g *p*-Tolylsulfonylsäurechlorid, gelöst in 50 ccm Alkohol, allmählich einer Lösung von 10 g Phenylhydroxylamin in 30 ccm Alkohol hinzufügt. Nach zweistündigem Stehen schied Wasser die in der Ueberschrift bezeichnete, durch Krystallisation aus Alkohol oder Benzol leicht zu reinigende Substanz aus. Sie erwies sich mit dem aus Phenylhydroxylamin und Tolylsulfinsäure erhaltenen Präparat identisch.

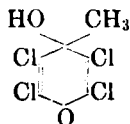
Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eigenöss. Polytechnicums.

## 40. Th. Zincke: Zur Geschichte der Chinole.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die im letzten Heft der Berichte (33, 3600—3658) [1900] enthaltenen Mittheilungen Bamberger's über Chinole veranlassen mich zu einigen Bemerkungen.

Bamberger hat ganz übersehen, dass ich bereits vor 4 Jahren eine zur Klasse der Chinole gehörige Verbindung, das Chlorderivat:

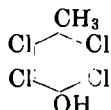


in Händen gehabt und sein Verhalten genau beschrieben habe <sup>1)</sup>. Der kurze Hinweis Bamberger's auf die Zincke-Auwers'schen alkalionlöslichen Oxykörper (S. 3621) trägt den thatsächlichen Verhältnissen in keiner Weise Rechnung und kann nur irre führen.

Eine directe Verknüpfung der obigen Verbindung mit der Stammsubstanz, welche Bamberger jetzt entdeckt hat, fehlt allerdings noch, aber Bildungsweise und Verhalten der Chlorverbindung können meiner Meinung nach keinen Zweifel darüber lassen, dass die von mir gegebene Formel die richtige ist. Ich glaube, die Constitution der chlorhaltigen Verbindung ist ebenso sicher nachgewiesen, wie die der chlorfreien.

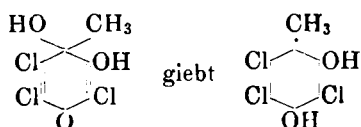
<sup>1)</sup> Th. Zincke, Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten. Diese Berichte 28, 3121 [1896].

Abgesehen von der Bildungsweise — die Verbindung entsteht in guter Ausbeute durch Oxydation von Tetrachlor-*p*-kresol mit warmer Salpetersäure <sup>1)</sup> — ist es vor allem das Verhalten bei der Reduction, welches für die gegebene Chinonformel spricht, die Verbindung geht glatt in Tetrachlor-*p*-kresol



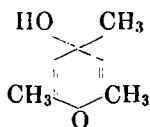
zurück, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der halogenfreien Chinole, welche nach Bamberger die zugehörigen Phenole liefern. Auch gegen Alkali verhält es sich wie die einfacheren Chinole, es löst sich leicht darin auf, ferner giebt es wie diese letzteren ein Acetylderivat.

Sehr scharf prägt sich der Chinoncharakter der Chlorverbindung in dem Verhalten gegen Alkali und gegen Anilin aus; ein Chloratom wird durch OH bzw. NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ersetzt, und die entstehenden Verbindungen sind noch Chinonderivate, das Hydroxyderivat lässt sich leicht zu einer Dioxyverbindung reduciren:



(Vergl. die betreffende Abhandlung).

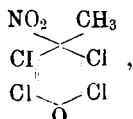
Mit Phenylhydrazin habe ich keine Reaction erzielen können, was verständlich erscheint, da ja das Chinol der Mesitylenreihe



auch nicht reagirt.

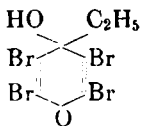
Die interessante, von Bamberger beobachtete Umlagerung der Chinole in die isomeren Hydrochinone kann bei dem Chlorderivat nicht eintreten, da es an dem nöthigen Wasserstoffatom fehlt.

<sup>1)</sup> In der Kälte bildet sich ein Nitroketon:

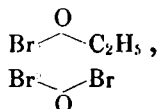


welches aber beim Erhitzen mit Essigsäure in das Oxyketon<sup>2)</sup> (Chinol) übergeht.

Bei dem Chinol aus Tetrabrom-*p*-äthylphenol,

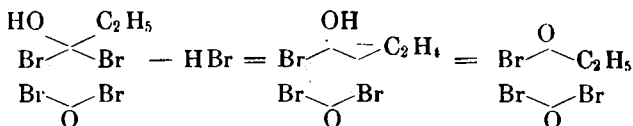


ist mir aber die Umwandlung in ein *p*-Chinonderivat gelungen; behandelt man es in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt Bromwasserstoff aus, und man erhält unter Verschiebung der Aethylgruppe das Tribromderivat des Aethyl-*p*-chinons:



welches in gelben Blättchen krystallisirt. Schmp. 118–120°. Das zugehörige Hydrochinon bildet farblose Nadelchen, es schmilzt bei 141°.

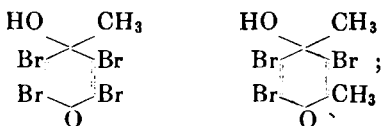
Den Reactionsverlauf glaube ich in der folgenden Weise ausdrücken zu können:



Das erwähnte Chinol ist leicht zugänglich; es entsteht beim Erhitzen von Tetrabrom-Aethylphenol mit Salpetersäure von 1.35 spec. Gew.; auch durch andauerndes Kochen des Phenols mit verdünnter Salpetersäure (1:3) kann man es erhalten. Es krystallisirt aus Benzin-Benzol in schönen Nadelchen, welche bei 140° schmelzen. Von Sodalösung wird es nicht verändert, Natronlauge verwandelt es in ein Natriumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Durch Reduction mit Zink und Bromwasserstoff geht es wieder in Tetrabrom-*p*-Aethylphenol über.

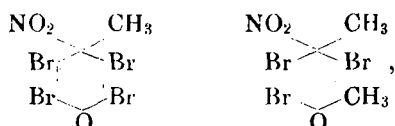
Die Acetylverbindung des Chinols krystallisirt aus verdünnter heisser Essigsäure in compacten Krystallen, welche bei 124° schmelzen.

Leicht zugänglich ist auch das Chinol aus Tetrabrom-*p*-Kresol und aus Tribrom-*m*-Xylenol,



beide entstehen beim Kochen der Phenolderivate mit Salpetersäure (1.35–1.36 spec. Gew.).

Wie bei dem Tetrachlor-*p*-Kresol bilden sich auch hier zunächst Nitroketone,



und für die Darstellung des Chinols aus dem Xylenolderivate ist es sogar zweckmässig, die Nitroverbindung abzuscheiden und diese durch Kochen mit Essigsäure zu zersetzen.

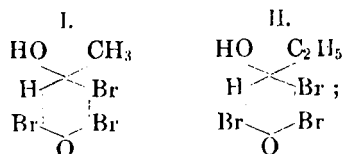
Das Chinol und Tetrabrom-*p*-Kresol krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in kleinen, schwach gelblichen Blättchen, welche 205° schmelzen; in Soda ist es unlöslich, in verdünntem Alkali löslich, durch Reduction geht es wieder in Tetrabrom-*p*-Kresol über. Gegen Anilin und gegen Alkali verhält es sich wie die entsprechende Chlorverbindung. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, welche bei 175—176° schmelzen.

Das Chinol aus Tribrom-*m*-Xylenol krystallisirt aus Benzol in farblosen, gut ausgebildeten, flächenreichen Krystallen von monoklinem Habitus; es schmilzt bei 176°. Reduktionsmittel erzeugen wieder Tribromxylenol.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus heisser, verdünnter Essigsäure in weissen Nadeln, welche bei 129° schmelzen.

Die sauren Eigenschaften dieses Chinols sind sehr abgeschwächt, es löst sich nur in geringer Menge in verdünntem Alkali<sup>1)</sup>. Mit alkoholischem Alkali tauscht es ein Bromatom gegen Hydroxyl aus.

Weniger leicht als die Perhalogenchinole lassen sich die halogenärmeren durch Oxydation der entsprechenden Phenolderivate gewinnen. Dargestellt sind bis jetzt die beiden folgenden Tribromderivate:



sie bilden sich, wenn man die entsprechenden Tribromphenole in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 versetzt, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen lässt und dann erst weiter verarbeitet. Unterbricht man die Einwirkung der Salpetersäure nach kurzer Zeit, indem man in Wasser giesst, so scheiden sich Dibromnitrophenole aus. Eine Erklärung dieses Vorganges, bei welchem

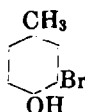
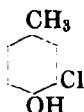
<sup>1)</sup> Das Chinol aus Dibrompseudocumenol scheint ganz unlöslich in Alkali zu sein (diese Berichte 28, 3125 [1895]).

zunächst Brom abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt wird, dann aber diese wieder austritt und dafür Brom eintritt, während zugleich Oxydation stattfindet, vermag ich nicht zu geben.

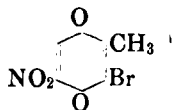
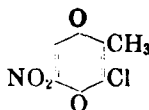
Die entstehenden Verbindungen sind gut charakterisirt. Das Tribromkresolderivat (I) krystallisirt aus Eisessig in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche bei  $128^{\circ}$  unter Gelbfärbung schmelzen. Es ist alkalilöslich und wird durch Reduction wieder in Tribrom-*p*-kresol übergeführt. Die Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Eisessig in kleinen Täfelchen, welche ebenfalls bei  $127-128^{\circ}$  schmelzen.

Das Tribromäthylphenolderivat (II) wird am besten aus einem Gemisch von Benzol und Benzin (1:3) umkrystallisirt; es bildet weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche bei  $105^{\circ}$  schmelzen; es ist ebenfalls in Alkali löslich.

Auch das Monochlor- und Monobrom-*p*-Kresol:



habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Emmerich in derselben Richtung untersucht. Man muss concentrirte Salpetersäure (1.51 spec. Gew.) anwenden; die Einwirkung ist dann sehr heftig, führt aber nicht zu Chinolen, wie ich anfangs glaubte<sup>1)</sup>, sondern zu wirklichen Chinonen, welche sich durch die folgenden Formeln ausdrücken lassen:



Neben der Oxydation ist Nitrirung eingetreten, und die Methylgruppe hat ihren Platz gewechselt; doch lässt sich vorläufig nicht sagen, welchen der beiden zur Verfügung stehenden Orthoplätze sie eingenommen hat. Die Verbindungen sind genau untersucht, ich komme bei einer anderen Gelegenheit darauf zurück.

Marburg, im Januar 1901.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 61, 566 [1900].