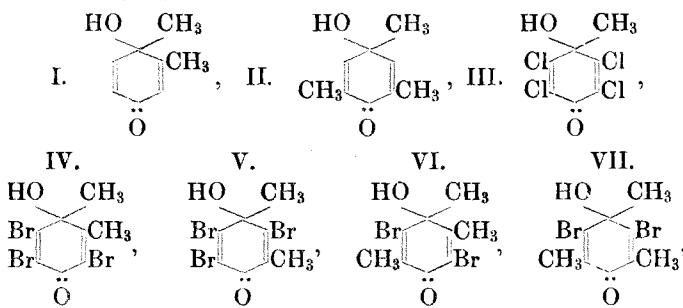
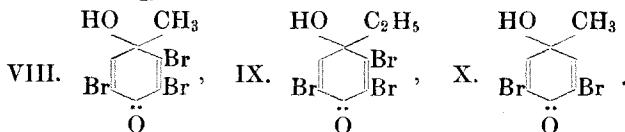


66. K. Auwers: Ueber Chinole und cyclische Nitroketone.  
(Eingeg. am 11. Januar 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In der vorhergehenden Mittheilung ist der Beweis erbracht worden, dass die von Zincke und mir untersuchten Oxydationsprodukte halogenreicher Phenole und die Bamberger'schen Chinole ein und derselben Körpergruppe angehören. Demgemäß kehrt in dem chemischen Verhalten aller dieser Verbindungen eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften wieder, doch fehlt es auch nicht an charakteristischen Verschiedenheiten. Diese sind meist dadurch bedingt, dass die von Bamberger<sup>1)</sup> bisher näher studirten Chinole, das *m*-Xylylchinol (I) und das Mesitylchinol (II), noch Kernwasserstoffe enthalten, während Zincke<sup>2)</sup> und ich<sup>3)</sup> bis jetzt vorzugsweise solche Chinole untersucht haben, die aus perchlorirten oder perbromirten Phenolen gewonnen wurden, wie z. B. die folgenden Derivate des Tetra-Chlor- oder -Brom-*p*-Kresols (III), der Tribromxylenole (IV—V), des Dibrom-Pseudocumenols (VI) und -Mesitols (VII) und andere mehr:



Erst in letzter Zeit sind durch Zincke<sup>4)</sup> Chinole partiell halogenirter Phenole bekannt geworden (VIII u. IX), und auch ich habe, um ein Bindeglied zwischen diesen beiden Gruppen von Chinolen kennen zu lernen, eine derartige Verbindung (X) dargestellt (vgl. die folgende Mittheilung):



<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3600, 3636, 3642 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3121 [1895]; 34, 253 [1901]; Journ. für prakt. Chem. [2], 56, 157 [1897]; 59, 228 [1899]; 61, 561 [1900]; 63, 183 [1901].

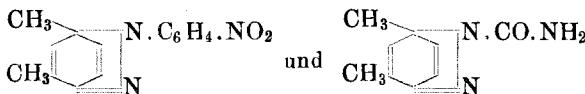
<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 757 [1897]; 32, 3440, 3454, 3475 [1899]; Ann. d. Chem. 302, 153 [1898].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 61, 566 [1900]; diese Berichte 34, 256 [1901].

Da das zur Zeit über die Chinole vorliegende Beobachtungsmaterial in einer grösseren Zahl von Abhandlungen zerstreut ist, scheint es zweckmässig, an dieser Stelle einen zusammenfassenden Ueberblick darüber zu geben, der die vielseitige Wandelbarkeit dieser interessanten Körper erkennen lässt.

Als Hydroxylverbindungen lassen sich alle Chinole acidyliren, beispielsweise liefern sie bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid Monoacetate und lassen sich nach der Schotten-Baumann'schen oder Einhorn-Hollandt'schen Methode in Benzoate überführen.

Weniger leicht erkennbar ist die Ketonnatur der Chinole, da in den von Zincke und mir dargestellten Körpern zweifach in Orthostellung substituirte cyclische Ketone vorliegen, bei denen bekanntlich mit den üblichen Reagentien auf Ketone, wie Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Semicarbazid u. a., keine Umsetzung zu erzielen ist. Auch das Mesitylchinol verhält sich gegen diese Agentien indifferent, dagegen gelang es Bamberger (a. a. O., S. 3620) das Xylylchinol mit *p*-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazid zu condensiren. An Stelle der normalen Condensationsproducte entstehen hierbei durch Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser die bicyclischen Verbindungen:

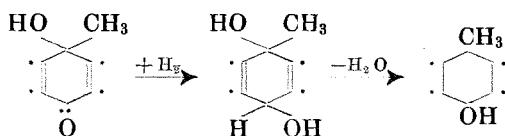


Ob dieser Ringschluss allgemein oder nur in besonderen Fällen stattfindet, ist noch nicht bekannt geworden.

Im allgemeinen verhalten sich die Chinole gegen Alkalien wie schwache Säuren, doch ist der saure Charakter bei den einzelnen Gliedern verschieden stark ausgeprägt. Manche lösen sich in verdünnter Natronlauge glatt auf, während andere davon nicht aufgenommen werden, doch lassen auch solche Verbindungen ihre Säurenatur erkennen, wenn man sie in Alkohol löst und mit einigen Tropfen Lauge versetzt; denn man kann eine solche Lösung viel stärker mit Wasser verdünnen, ohne dass eine Ausscheidung des Chinols erfolgt, als ohne Zusatz von Alkali; auch können die Chinole aus derartigen verdünnten alkoholischen Lösungen durch Säuren ausgefällt werden. Von Sodalösung pflegen die Chinole nicht aufgenommen zu werden.

Charakteristisch für alle Chinole ist die ungewöhnliche Leichtigkeit, mit der sie sich reduciren lassen. Hierbei entstehen ausnahmslos die diesen Ketonen zu Grunde liegenden einwerthigen Phenole,

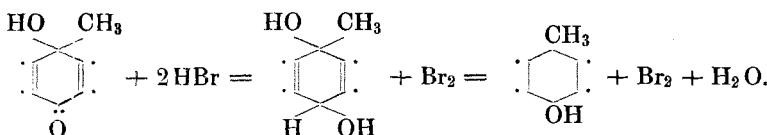
und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Reductionsprocess sich nach dem Schema



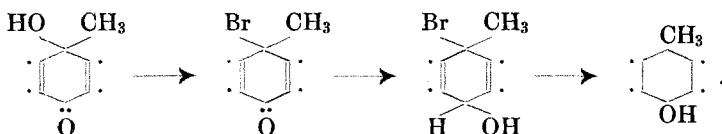
vollzieht.

Dass Reductionsmittel wie Zinkstaub und Eisessig, Zink und Salmiaklösung, schweflige Säure u. a. diese Umwandlung hervorrufen, ist nicht wunderbar. Auffallender ist schon, dass nach Bamberger's (a. a. O., S. 3616) Versuchen auch Eisenvitriol und Soda die Reduction bewirken. Besonders bemerkenswerth erscheint mir jedoch, dass auch Bromwasserstoff und Phosphorpentabromid die Chinole in gleicher Weise reduciren<sup>1)</sup>. Ich habe diese eigenthümliche Reduction bei den von mir untersuchten bromirten Chinolen ganz regelmässig beobachtet; ob sie auch bei einfacheren Chinolen eintritt, scheint noch nicht geprüft worden zu sein, ist aber als wahrscheinlich anzunehmen.

Die Reduction durch Bromwasserstoff entspricht vermutlich der Gleichung:



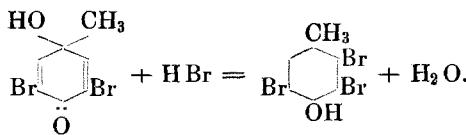
Bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid wird dagegen zunächst das Hydroxyl des Chinols durch Brom ersetzt werden, der hierbei gebildete Bromwasserstoff reducirt das Keton und zum Schluss findet Abspaltung von Bromwasserstoff statt.



Handelt es sich um ein persubstituirtes Chinol, so lässt sich nach Beendigung der Reaction in jedem Falle das freie Brom nachweisen; sind aber noch Kernwasserstoffe vorhanden, so findet neben der Reduction gleichzeitig Bromirung statt. Dies ist z. B. bei dem Dibrom-p-toluchinol der Fall (vergl. die folgende Mittheilung), das durch

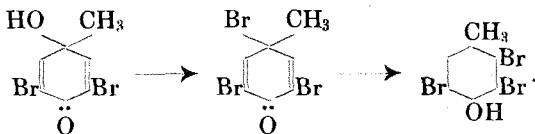
<sup>1)</sup> Vergl. besonders Ann. d. Chem. 302, 169 [1898]; diese Berichte 32, 3441 [1899].

Bromwasserstoff oder Phosphorpentabromid bei gewöhnlicher Temperatur glatt in das Tribrom-*p*-kresol übergeführt wird:



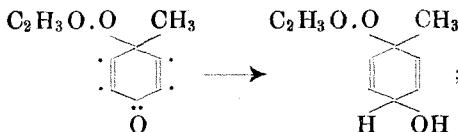
Ebenso entsteht unter den gleichen Bedingungen aus dem Tribrom-*p*-toluchinol des Tetrabrom-*p*-kresol.

Man könnte in diesen letzteren Fällen auch an eine molekulare Unilagerung durch Wanderung eines Bromatoms denken im Sinne der Formeln



doch ist dies im Hinblick auf die bei den persubstituirten Chinolen unzweifelhaft stattfindende Reduction weniger wahrscheinlich.

Die geschilderte leichte Reducirbarkeit beschränkt sich nicht auf die freien Chinole, sondern ist in gleichem, wenn nicht sogar erhöhtem Maasse, ihren Acidylverbindungen eigen. Es ist bisher nicht möglich gewesen, das Acetat oder Benzoat eines Chinols zu dem zugehörigen Alkohol zu reduciren, z. B.



vielmehr entsteht unter Abspaltung eines Moleküls der betreffenden organischen Säure wie aus den freien Chinolen das einwerthige Stammphenol.

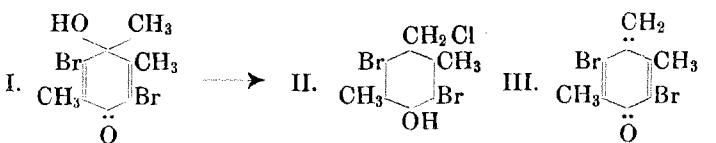
Beobachtungen an den Chinolen perbromirter Phenole weisen darauf hin, dass, wenn nicht allgemein, so doch vielfach, die Reduction solcher Acidylverbindungen noch leichter eintritt als die der Chinole selbst. Als Beispiel führte ich in dieser Hinsicht schon früher (a. a. O.) die Thatsache an, dass das Tribrom-*m*-xylochinol in essigsaurer Lösung von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur nicht angegriffen, sondern erst bei 100° reducirt wird, seine Acetylverbindung dagegen mit demselben Agens schon in der Kälte glatt Tribrom-*m*-xylenol liefert.

Auf die reducirende Wirkung des Bromwasserstoffs ist auch die Erscheinung zurückzuführen, dass man bei der Behandlung von Chinolen mit Acetylchlorid vielfach nicht wie mit Acetylchlorid die zu erwar-

tenden Acetate der Chinole, sondern ihre Reductionsproducte, die Phenole, erhält. Sogar bei gewöhnlicher Temperatur kann sich dieser Process rasch und glatt vollziehen; lässt man beispielsweise Dibrompseudocumylchinol mit der fünffachen Menge Acetylchlorid stehen, so löst es sich allmählich auf, bald aber scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus, der aus Dibrompseudocumenol besteht, und in kurzer Zeit ist die Reduction vollendet.

Salzsäure wirkt bedeutend schwerer auf Chinole ein, denn nach meinen Beobachtungen kann man in eine essigsäure Lösung eines Chinols stundenlang Chlorwasserstoff bei Wasserbadtemperatur einleiten, ohne dass diese Körper angegriffen werden. Erst auf Zusatz von Chlorzink oder beim Erhitzen der Chinole mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig auf 100° im geschlossenen Rohr, findet eine Reaction statt, jedoch nicht Reduction zum Phenol, sondern Umwandlung in das entsprechende chlorirte Pseudophenol.

So entsteht z. B. aus dem Dibrompseudocumylchinol (I) unter den angegebenen Bedingungen das Dibrom-p-oxypseudocumylchlorid vom Schmp. 111° (II):



Ob bei diesem Process zunächst durch den wasserentziehenden Einfluss des Chlorzinks oder des Chlorwasserstoffs aus dem Chinol ein Molekül Wasser abgespalten und das Methylenchinon von der Formel III gebildet wird, an das sich alsdann ein Molekül Salzsäure anlagert, oder ob zuerst das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird und dann eine atomistische Verschiebung erfolgt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden<sup>1)</sup>.

In ähnlicher Weise vermag Acetylchlorid bei höherer Temperatur zu wirken. So lange man im offenen Gefäß arbeitet, verwandelt es die Chinole in ihre Acetate; bei 100° im Rohr führt es dagegen diese Ketone in die Acetylverbindungen der eben erwähnten chlorirten Pseudophenole über. In welchem Umfange diese Reaction Gültigkeit besitzt, ist noch nicht festgestellt worden<sup>2)</sup>.

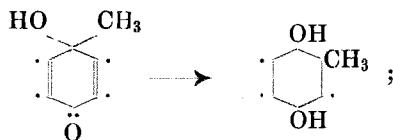
<sup>1)</sup> Ein Seitenstück zu der eventuell anzunehmenden Bildung eines Methylenchinons aus dem Körper I bietet die von Bülow (vgl. z. B. diese Berichte 34, 2368 [1901]) beobachtete Entstehung von Methylenverbindungen aus methylirten Benzopyranolen durch Wasserabspaltung.

<sup>2)</sup> Eine Anzahl der hier gemachten Angaben beruht auf noch nicht veröffentlichten Versuchen, die ich gemeinsam mit Hrn. O. Anselmino ange stellt habe.

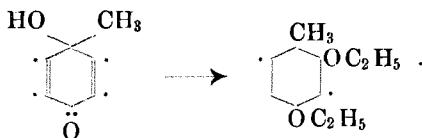
Besonderes Interesse erwecken die Chinole durch die molekularen Umlagerungen, die sie unter den verschiedensten Bedingungen, zum Theil mit grösster Leichtigkeit erleiden. Hierbei macht sich ein wesentlicher Unterschied zwischen den persubstituirten und den einfacheren Gliedern dieser Körperklasse geltend.

Nach den Untersuchungen von Bamberger (a. a. O., S. 3618) kann sowohl das paraständige Methyl, wie die Hydroxylgruppe der Chinole an das benachbarte Kohlenstoffatom des Kerns wandern, wobei im ersten Fall Derivate des Hydrochinons, im zweiten des Resorcins entstehen.

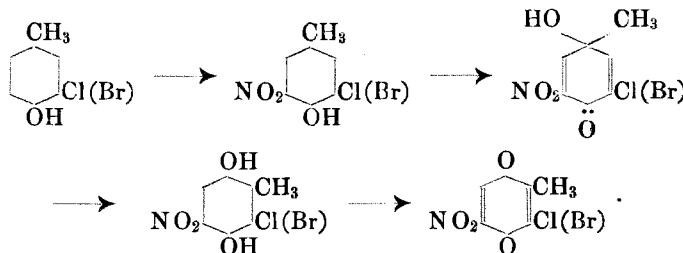
Die erstere Umlagerung wird sowohl durch wässrige Schwefelsäure, wie durch Natronlauge bewirkt und entspricht dem Schema:



die Letztere tritt neben der Ersteren ein, wenn man die Chinole mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt, wobei das entstehende Resorcin-derivat gleichzeitig ätherificirt wird:



Auf einer ähnlichen Wanderung von Methyl in einem intermediär gebildeten Chinol beruht wahrscheinlich die Entstehung von Derivaten des Toluchinons aus Monochlor(brom)kresol unter dem Einfluss von concentrirter Salpetersäure, die von Zincke<sup>1)</sup> beobachtet worden ist, ein Vorgang, der sich wahrscheinlich durch folgende Formelreihe wiedergeben lässt:

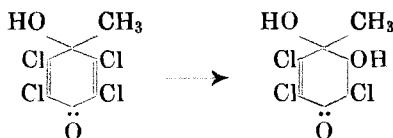


<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 183 [1901].

Die Stellung des Methyls in den letzten beiden Verbindungen ist willkürlich angenommen; es kann sich auch in die andere Orthostellung begeben haben.

Auch aus einem Dibromnitrokresol wurde in analoger Weise ein Dibromnitrotoluchinon gewonnen.

Isomerisationen, wie die eben besprochenen, sind natürlich bei den persubstituirten Chinolen ausgeschlossen, da in ihnen keine Kernwasserstoffatome mehr vorhanden sind. Auch kann bei diesen halogenreichen Substanzen Natronlauge als umlagerndes Agens nicht verwendet werden, da durch sie, wie Zincke<sup>1)</sup> fand, in diesen Chinolen ein zum Hydroxyl orthoständiges Halogenatom durch Hydroxyl ersetzt wird, z. B.



Es ist dies übrigens eine von den Reactionen, in denen der Chinoncharakter der Chinole zum Ausdruck kommt.

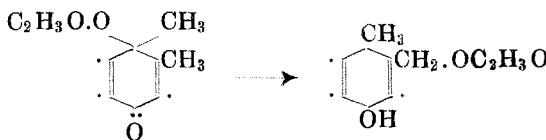
Bezeichnend für die grosse Neigung der Chinole, sich durch Wanderung des Methyls zu isomerisiren, ist die gleichfalls von Zincke (ebenda) aufgefundene Thatsache, dass trotz der bei den persubstituirten Chinolen in dieser Hinsicht bestehenden Hindernisse doch in gewissen Fällen die Umlagerung unter Verdrängung eines Halogenatoms erzwungen wird, denn concentrirte Schwefelsäure verwandelt das vierfach bromirte Aethylchinol in das Tribromäthyl-p-chinon.



Auch die zweite Art der molekularen Umlagerung von Chinolen, der Platzwechsel des Hydroxyls, kann bei bestimmten persubstituirten Chinolen in charakteristisch abgeänderter Form herbeigeführt werden. Wie ich früher<sup>2)</sup> mittheilte, liefern sämmtliche Chinole beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein nur Monoacetylverbindungen; fügt man aber Natriumacetat hinzu, dann entstehen aus denjenigen Chinolen, die ein zum Hydroxyl orthoständiges Methyl besitzen, Diacetate, während aus den anderen auch dann nur Monoacetate gebildet werden. Die nähere Untersuchung dieser Diacetylverbindungen ergab darauf, dass sich in ihnen der zweite Essigsäurerest in der erwähnten orthostän-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 254 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3445 [1899].

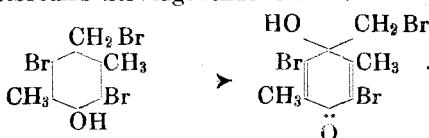
digen Methylgruppe befindet. Es tritt also eine Umlagerung im Sinne des Schemas



ein, worauf das entstandene Phenol natürlich weiter acetyliert wird. Fehlt das zweite Methyl, so bleibt die Acetylierung bei der Bildung des Chinolmonoacetates stehen, offenbar deswegen, weil der Essigsäurerest am Kern haftendes Halogen nicht zu verdrängen vermag.

Die Formel dieser Diacetate ist sicher bewiesen durch ihre Ueberführung in die entsprechenden Bromide, für die der Constitutionsbeweis durch verschiedene besondere Versuchsreihen erbracht worden ist<sup>1)</sup>.

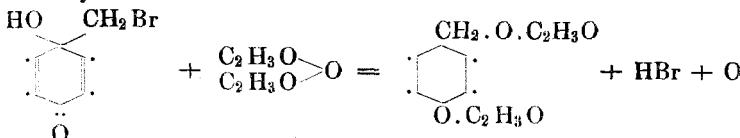
In mancher Beziehung eine Sonderstellung unter den Chinolen nehmen diejenigen Glieder dieser Gruppe ein, die aus den halogenirten Pseudophenolen entstehen<sup>2)</sup>, wie z. B. das aus dem gewöhnlichen Pseudocumenoltribromid hervorgehende Chinol:



Gemeinsam mit den anderen Chinolen ist diesen Verbindungen die Fähigkeit, Säureester zu bilden, und vor allem die leichte Reducirbarkeit, die auch in diesem Falle in gleicher Weise für ihre Ester gilt. Wendet man hierbei Mittel an, die nascirenden Wasserstoff entwickeln, so wird gleichzeitig das Halogenatom der Seitenkette herausgenommen; es entsteht also in dem gewählten Beispiel Dibrompseudocumenol. Führt man dagegen die Reduction mit Bromwasserstoff durch, so werden die ursprünglichen Pseudophenole zurückgebildet, im vorliegenden Falle das Pseudocumenoltribromid.

Auch bei der Acetylierung dieser Chinole tritt unter Umständen bei Anwendung von Acetylchlorid gleichzeitige Reduction ein.

Auffallender ist, dass diese Chinole auch durch kochendes Essigsäureanhydrid eine Reduction erleiden, die dem Schema

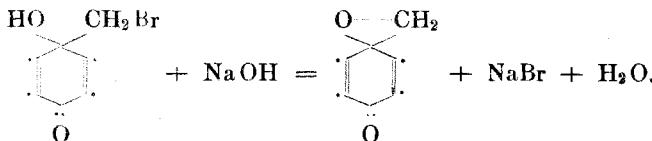


<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3447, 3466, 3475 [1899]; 35, 131 [1902].

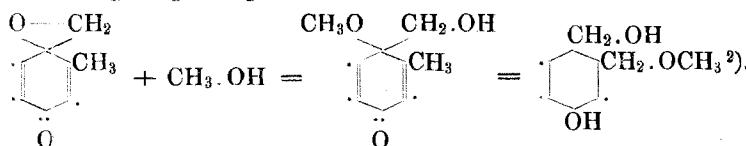
<sup>2)</sup> Zincke, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 172 [1897] u. a.; Auwers, diese Berichte 32, 3440 u. a. [1899].

entspricht; Zwischenprodukte, die zur Aufklärung des Vorganges dienen könnten, sind bis jetzt noch nicht gefasst worden<sup>1).</sup>

Besonders kennzeichnend für diese Gruppe von Chinolen ist ihr Verhalten gegen Natronlauge in alkoholischer oder acetonischer Lösung. Lässt man nicht mehr als ein Molekül Aetznatron auf ein Molekül Chinol einwirken, so entstehen unter Abspaltung von Bromwasserstoff die von Zincke (a. a. O.) entdeckten Oxyde (vergl. die vorhergehende Mittheilung):

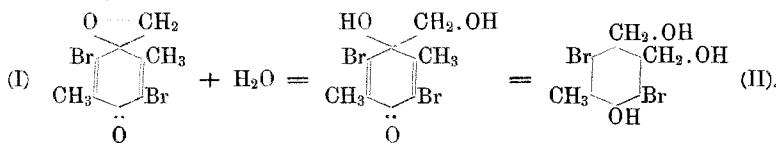


Wendet man aber überschüssige Lauge an, und enthält das Chinol ein zum Hydroxyl orthoständiges Methyl, dann lagert sich an das zunächst entstandene Oxyd je nach dem Lösungsmittel ein Molekül Wasser, Methyl- oder Aethyl-Alkohol an, worauf sofort eine molekulare Umlagerung erfolgt, z. B.:



<sup>1)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte 32, 3455 [1899].

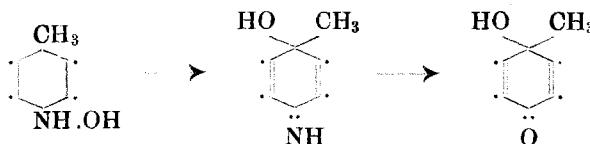
2) Ich habe früher (vgl. diese Berichte 32, 3450, 3459 [1899]) diese Anlagerung nur für Methyl- und Aethyl-Alkohol nachgewiesen. Um zu prüfen, ob auch Wasser in der gleichen Weise addirt wird, habe ich inzwischen gemeinsam mit Hrn. A. Sigel die Einwirkung wässrig-acetonischer Natronlauge auf das aus dem Dibrompseudocumylchinol entstehende Oxyd (I) untersucht. Wie erwartet, wird tatsächlich von dem Oxyd ein Molekül Wasser aufgenommen und unter Umlagerung das Dibromoxypseudocumyl-en-o-glykol (II) gebildet:



Man löst 5 g Chinol in 20 ccm Aceton, setzt so viel Wasser zu, bis der Körper sich eben wieder auszuscheiden beginnt, und lässt nun unter Umschütteln mässig verdünnte Natronlauge zutropfen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und färbt sich dunkelroth; dabei scheidet sich vorübergehend das Oxyd aus, geht aber bald wieder in Lösung, und nach einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Man verdünnt darauf mit 200 ccm Wasser, dunstet das

Wie ersichtlich, entspricht dieser Process durchaus der oben besprochenen Atomverschiebung, die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei den orthomethylirten Chinolen eintritt. Allgemein kann man sagen, dass die Wanderung der Gruppen OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O in die orthoständige Seitenkette für die persubstituierten Chinole ebenso typisch ist, wie die Wanderung von Alkylen oder Hydroxyl in die Orthostellung des Kerns bei den einfacheren Chinolen, denn in allen diesen Reactionen tritt die leichte Wandelbarkeit der Chinole und ihr Bestreben, in echte Benzolderivate überzugehen, besonders überraschend zu Tage.

An Bildungsweisen der Chinole kennt man bis jetzt drei. Die einfacheren Glieder entstehen nach Bamberger (a. a. O., S. 3615) durch Umlagerung von Arylhydroxylaminen durch Schwefelsäure oder Alaunlösung in Imidochinole, die dann in Chinole übergehen:



Andererseits erhält man halogenirte Chinole, wenn man nach Zincke<sup>1)</sup> die entsprechenden Phenole mit starker Salpetersäure erhitzt; in diesem Falle bilden sich als Zwischenprodukte die von mir aufgefundenen cyclischen Nitroketone, die auch beim Erhitzen für sich

Aceton nach Möglichkeit ab und fällt durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelsäure das entstandene Glykol aus. Der Körper scheidet sich zunächst als milchige Emulsion ab, wird aber bald fest und lässt sich am besten durch Umkristallisiren aus Essigester reinigen.

Die Verbindung bildet feine, stark lichtbrechende Nadelchen, die bei 154° schmelzen und sich gleich darauf zersetzen. In Alkohol und Eisessig ist die Substanz sehr leicht löslich, weniger in Essigester, sehr schwer in Benzol, Ligroin und Petroläther. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich wie die meisten Phenolalkohole mit dunkelrother Farbe.

0.2042 g Sbst.: 0.2489 g CO<sub>2</sub>, 0.0578 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1472 g Sbst.: 0.1693 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 33.13, H 3.07, Br 49.08.  
Gef. » 33.24, » 3.15, » 48.95.

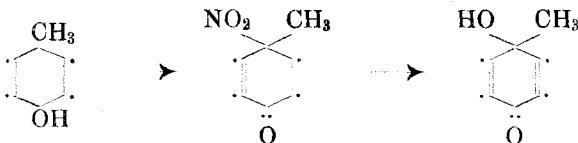
Digerirt man das Glykol  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so werden die beiden alkoholischen Hydroxylgruppen acetylirt, und es entsteht ein alkalilösliches Diacetat, das aus Eisessig in feinen Nadelchen krystallisiert und bei 174—175° schmilzt.

0.0649 g Sbst.: 0.0597 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 39.02. Gef. Br 39.14.

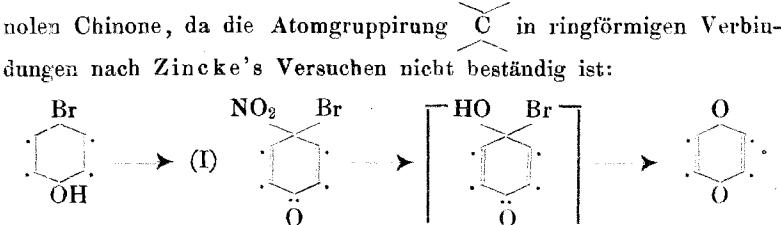
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3121 [1895]; Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 157.

oder in indifferenten Mitteln wie Eisessig, Xylool u. s. w., Chinole liefern<sup>1)</sup>.



Drittens lassen sich, wie einige vorläufige Versuche zeigten, die gleichen Chinole gewinnen, wenn man halogenierte Phenole in Eisessig, Benzol oder ähnlichen Mitteln auflöst und Stickoxyde, aus arseniger Säure und Salpetersäure oder aus Bleinitrat, einleitet. (Vergl. die vorhergehende und die nachfolgende Mittheilung.) Nach dieser letzten Methode sind von mir erst einige wenige Chinole dargestellt worden, doch wird voraussichtlich auch diese Bildungsweise von allgemeinerer Art sein. In manchen Fällen treten bei diesem Process gleichfalls als Zwischenkörper zunächst Nitroketone auf, in anderen Fällen konnte ihre Bildung bis jetzt noch nicht beobachtet werden.

Alle Versuche von Zincke, Bamberger und mir haben übereinstimmend ergeben, dass die Bildung von Chinolen anscheinend an das Vorhandensein eines zur Ketongruppe paraständigen Alkyls gebunden ist. Orthochinole, deren Existenz nicht unmöglich erscheint, konnten bis jetzt nicht erhalten werden; statt ihrer entstehen Chinone. Ebenso liefern Nitroketone von dem Schema I an Stelle von Chinolen Chinone, da die Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$  in ringförmigen Verbindungen nach Zincke's Versuchen nicht beständig ist:



In den hier mehrfach erwähnten, cyclischen Nitroketonen<sup>2)</sup> liegt eine Klasse von Körpern vor, die mit den Chinolen nahe verwandt sind. Dass sie ein Carbonyl und in Para-Stellung dazu eine NO<sub>2</sub>-Gruppe enthalten, ist zweifellos; fraglich bleibt nur noch, ob sie als Nitrite der Chinole oder als echte Nitrokörper aufzufassen sind.

Für die erstere Auffassung spricht die Fähigkeit dieser Körper, bei höherer Temperatur, allerdings nicht glatt, in Chinole überzu-

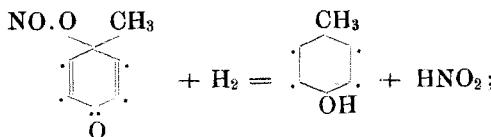
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 755 [1897]; Ann. d. Chem. 302, 153 [1898].

<sup>2)</sup> Auwers, diese Berichte 17, 2979 [1884]; 18, 2658 [1885]; 30, 755 [1897]; Ann. d. Chem. 302, 153 [1898]. — Zincke, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 157 [1897]; 61, 561 [1900]; diese Berichte 34, 256 [1901].

gehen, eine Umwandlung, die am leichtesten verständlich ist, wenn man in ihr einen Verseifungsprozess erblickt, wobei das verseifende Wasser entweder von aussen oder durch anderweitige Zersetzung eines Theiles der Substanz geliefert wird. Auch ihre Unbeständigkeit passt besser zur Nitrit- als zur Nitro-Formel.

Ihre Bildung bei der Einwirkung kalter, starker Salpetersäure auf Phenole vollzieht sich besonders leicht, wenn das Phenol hoch chlorirt oder bromirt ist; auch paraständiges Alkyl wirkt günstig, ist jedoch in diesem Fall nicht unbedingt nötig, denn auch *p*-Xylenol liefert ein, wenn auch sehr unbeständiges, Nitroketon.

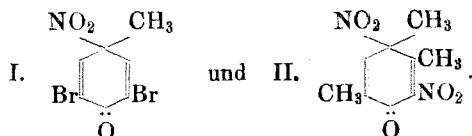
Wie die Chinole lassen sich diese Nitroketone mit grösster Leichtigkeit unter Abspaltung von salpetriger Säure zu den Phenolen reduciren:



hierbei bleibt allerdings unentschieden, ob nicht zuvor Verseifung eintritt, und erst nachfolgend Reduction der intermediär gebildeten Chinole.

Am deutlichsten tritt die Verwandtschaft der Nitroketone mit den Chinolen in dem Bestreben hervor, gleich diesen durch molekulare Umlagerung in echte Benzolderivate überzugehen. Nach den bisherigen Beobachtungen ist es regelmässig die NO<sub>2</sub>-Gruppe, die wandert und als Nitrogruppe an eine andere Stelle des Kerns tritt, doch ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Bedingungen oder bei anderen Gliedern dieser Körpergruppe vielleicht auch das Alkyl seinen Platz vertauschen kann.

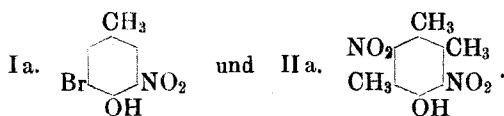
Systematische Untersuchungen über den Verlauf dieser Umlagerungen sind noch nicht angestellt worden, doch sind sie jedenfalls je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des Nitroketons recht verschiedenartig. Als Beispiel hierfür möge das Verhalten der folgenden beiden, von mir untersuchten Körper dienen:



Bei der ersten Verbindung<sup>1)</sup> verdrängt die Nitrogruppe das eine Bromatom, begibt sich also in Metastellung zu ihrem ursprünglichen

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Mittheilung.

Platz (Ia), während in dem anderen Falle<sup>1)</sup> die Nitrogruppe die Orthostellung wählt (IIa):



Die erste Umlagerung tritt ein, wenn man das Nitroketon längere Zeit unter Wasser stehen lässt, oder besonders rasch und glatt, wenn man es mit wenig Alkohol befeuchtet. Die Umwandlung des Pseudocumenolderivates vollzieht sich dagegen am glattesten, wenn man das Nitroketon unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln mit starkem alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak behandelt.

Erwähnt sei noch, dass diese Nitroketone nicht nur aus den freien Phenolen, sondern mit gleicher Leichtigkeit auch aus deren Aethern erhalten werden.

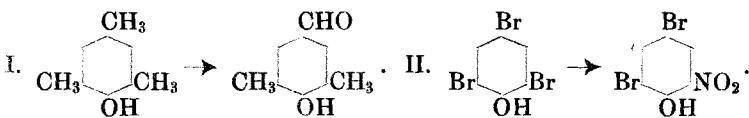
Greifswald. Chemisches Institut.

#### 67. K. Auwers: Ueber das Nitroketon und das Chinol des Dibrom-p-kresols.

(Eingeg. am 11. Jan. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole sind in den letzten beiden Jahren interessante Mittheilungen von J. Thiele und Eichwede<sup>2)</sup>, sowie von Zincke<sup>3)</sup> erschienen.

Die erstgenannten Chemiker stellten fest, dass das Mesitol, in dem sämmtliche ortho- und para-ständigen Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind, durch Aethyl- oder Amyl-Nitrit in alkoholischer Lösung zum *p*-Oxymesitylenaldehyd oxydiert wird (I):



In bromirten Phenolen wird dagegen unter den gleichen Bedingungen ein orthoständiges Bromatom durch die Nitrogruppe ersetzt, also beispielsweise das gewöhnliche Tribromphenol in *o*-Nitrodibromphenol verwandelt (II).

Nach den bisherigen Versuchen werden einerseits nur paraständige Methylgruppen in der angegebenen Weise oxydiert, andererseits nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2981 [1884]; 18, 2659 [1885].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 311, 363 [1900].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 561 [1900]; 63, 183 [1901].