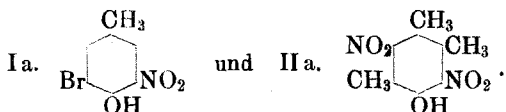


Platz (Ia), während in dem anderen Falle ¹⁾ die Nitrogruppe die Orthostellung wählt (IIa):



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.

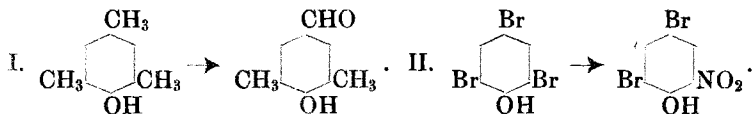
Greifswald. Chemisches Institut.

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 Eichwede²⁾, sowie von Zincke³⁾ erschienen.

Die erstgenannten Chemiker stellten fest, dass das Mesityl, in dem sämtliche ortho- und para-ständigen Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind, durch Aethyl- oder Amyl-Nitrit in alkoholischer Lösung zum *p*-Oxymesitylenaldehyd oxydirt 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 oxydirt, andererseits nur

¹⁾ Diese Berichte 17, 2981 [1884]; 18, 2659 [1885].

²⁾ Ann. d. Chem. 311, 363 [1900].

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

orthoständige Bromatome gegen die Nitrogruppe ausgetauscht. Auch wenn ein Phenol zwei Bromatome in Orthostellung besitzt, lässt sich doch nur eines von ihnen verdrängen.

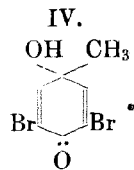
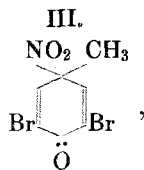
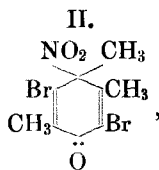
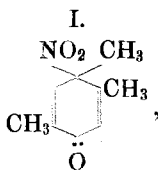
Diese Umwandlung bromirter Phenole in Nitrophenole ist auch von Zincke beobachtet worden, der auf die essigsäure Lösung der Phenole Natriumnitrit einwirken liess. Ausserdem fand Zincke, dass in gleicher Weise auch orthoständiger Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt werden kann, also z. B. *o*-Brom-*p*-kresol durch nascirende salpetrige Säure in *o*-Brom-*o*-nitro-*p*-kresol übergeführt wird.

Schon vor dem Erscheinen dieser Arbeiten war ich mit dem Studium einer ähnlichen Reaction, der Einwirkung von Stickoxyden auf Phenole, beschäftigt.

Leitet man Stickstoffdioxyd aus Bleinitrat, oder das bekannte Gemisch von Stickstoffoxyden aus arseniger Säure und Salpetersäure (spec. Gewicht 1.3) in die kalte, benzolische Lösung eines Phenols, so treten, je nach der Natur des Phenols, verschiedenartige Umsetzungen ein.

Gewöhnliches Phenol wird in ein Gemisch von *o*- und *p*-Nitrophenol verwandelt; bei Verarbeitung von 1 g Phenol wurden 0.5 g Ortho- und 0.4 g Para-Derivat in reinem Zustande erhalten. Es entspricht dies den Beobachtungen Weselsky's¹⁾, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine gekühlte ätherische Lösung von Phenol, neben anderen Producten, gleichfalls *o*- und *p*-Nitrophenol erhielt.

Aus paraalkyilirten Phenolen scheinen unter den angegebenen Bedingungen in der Regel zunächst cyclische Nitroketone zu entstehen; von dem Grad der Beständigkeit dieser Verbindungen hängt es dann ab, ob man nach dem Verdunsten der Lösung im Rückstand diese Körper selbst oder ihre Umwandlungsproducte, die Chinole, vorfindet. So werden aus dem Pseudocumenol und seinem Dibromderivat in guter Ausbeute die verhältnissmässig beständigen, schon früher²⁾ auf andere Weise von mir dargestellten Nitroketone vom Schmp. 86° (I) und 103—104° (II) gebildet; das aus dem Dibrom-*p*-kresol hervorgehende Nitroketon (III) zersetzt sich dagegen so rasch, dass man es meist mit dem Chinol von der Formel IV gemischt erhält, bei längerem Stehen der Lösung sogar nur das Letztere.



¹⁾ Diese Berichte 8, 98 [1875].

²⁾ Diese Berichte 17, 2979 [1884]; 29, 1107 [1896].

Noch rascher geht anscheinend der Uebergang der Nitroketone in die Chinole bei den halogenirten Pseudophenolen vor sich, denn bei diesen Verbindungen ist bisher die Isolirung der Nitroketone überhaupt noch nicht gelungen, man gewinnt vielmehr direct die Endproducte der Reaction, die Chinole.

Ueberblickt man die von Thiele, Zincke und mir gemachten Beobachtungen und erinnert sich ferner der Bildung von Chinonoximen aus Phenolen, so erkennt man, in wie mannigfacher Weise salpetrige Säure Phenole, je nach deren Constitution und den Versuchsbedingungen, zu verändern vermag.

Etwas näher habe ich mich mit den Umwandlungsproducten des Dibrom-*p*-kresols beschäftigt, um ein Zwischenglied zwischen den einfachen und den persubstituirtten Chinolen kennen zu lernen. (Vergl. die vorhergehende Mittheilung.)

Das zu diesem Phenol gehörige Nitroketon, das

2.6-Dibrom-4-methylnitro-1-ketodihydrobenzol¹⁾ (III)

stellt man am besten durch Verreiben des Phenols mit gut gekühlter concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) dar²⁾. Sobald sich die anfangs zähe Masse in ein sandiges Pulver verwandelt hat, was binnen wenigen Minuten geschieht, saugt man die Substanz auf einem Platinconus ab, wäscht einige Male mit kalter Salpetersäure nach und trocknet sie dann auf Thon im Vacuum.

Da die Verbindung viel zersetzlicher ist als die Nitroketone aus perchlorirten oder perbromirten Phenolen, so mussten für die Analysen stets kleine Mengen, die rasch gereinigt und getrocknet werden konnten, frisch dargestellt werden, sonst fielen sowohl die Stickstoff- wie die Brom-Bestimmungen zu niedrig aus.

0.3304 g Sbst.: 0.3259 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.3211 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1649 g Sbst.: 0.1613 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.3948 g Sbst.: 0.3833 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.4278 g Sbst.: 17.4 ccm N (12°, 750 mm). — 0.2478 g Sbst.: 10.5 ccm N (27°, 750 mm). — 0.1443 g Sbst.: 6.1 ccm N (21°, 770 mm). — 0.1732 g Sbst.: 0.2077 g AgBr. — 0.1199 g Sbst.: 0.1433 g AgBr.

C₇H₅O₃NBr₂. Ber. C 27.01, H 1.61.

Gef. » 26.90, 26.46, 26.68, 26.48, » 2.04, 2.33, 2.80, 2.25.

Ber. N 4.50, Br 51.44.

Gef. » 4.76, 4.61, 4.88, » 51.04, 50.84.

¹⁾ Will man diese Nitroketone als die Salpetrigsäureester der Chinole auffassen, so könnte man den Körper kürzer als *o*-Dibrom-*p*-methylnitrochinolnitrit bezeichnen.

²⁾ Die Entstehung des Ketons auf diesem Wege ist bereits von Zincke (Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 566 [1900]) erwähnt worden.

Die frisch dargestellte, gut ausgewaschene und getrocknete Substanz ist rein weiss, färbt sich aber beim Aufbewahren, namentlich an Luft und Licht, rasch gelblich, dann röthlich-braun und schliesslich dunkelbraun. Wird das Auswaschen und Trocknen grösserer Mengen nicht genügend rasch und gründlich vorgenommen, so kann sich die Masse bei der eintretenden Zersetzung so stark erhitzen, dass sie plötzlich aufschäumt und gänzlich verschmiert.

In reinem Zustande schmilzt das Keton unter Zersetzung bei 62—65°. Von den gebräuchlichen organischen Mitteln wird es leicht aufgenommen. Kleine Mengen können durch freiwillige Verdunstung ihrer Lösungen in Benzol oder ähnlichen Mitteln krystallisirt erhalten werden; versucht man, grössere Quantitäten umzukrystallisiren, so verändert sich der Körper.

Gegenüber den bisher untersuchten cyclischen Nitroketonen zeichnet sich die hier besprochene Verbindung dadurch aus, dass sie bei eintretender Zersetzung nicht nur, wie jene, ein Chinol liefert, sondern unter anderen Bedingungen mit der gleichen Leichtigkeit durch Wanderung der Nitrogruppe in den Kern und Verdrängung eines Bromatoms in das *o*-Brom-*o*-nitro-*p*-kresol übergehen kann:



Diese zweite Art der Umwandlung tritt z. B. ein, wenn man das Nitroketon längere Zeit unter Wasser stehen lässt. Es bildet sich allmählich eine zähe, schwammige Masse, die beim Anreiben mit Alkohol ein citronengelbes Pulver vom Schmp. 66—68° hinterlässt. Einmaliges Umkrystallisiren aus Lignoïn genügt, um das Product auf den richtigen Schmp. 69° zu bringen¹⁾.

In ähnlicher Weise, nur schneller, führen wässrige Laugen und Schwefelammonium das Keton zum Theil in Bromnitrokresol über, doch entstehen gleichzeitig andere Producte, die nicht näher untersucht worden sind.

Am glattesten vollzieht sich diese Umwandlung, wenn man frisch dargestelltes Nitroketon auf dem Filter zum Schluss mit wenig Alkohol nachwäscht und dann feucht an der Luft stehen lässt. Sobald das sich rasch färbende Product braun geworden ist, verreibt man es erneut mit wenig Alkohol, worauf fast reines Bromnitrokresol zurückbleibt.

¹⁾ Vergl. Thiele, a. a. O., S. 375.

Da dieses Phenol damals noch nicht bekannt war, wurden die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Präparate analysirt, ausserdem stellte man den Körper zum Vergleich durch Bromirung des *o*-Nitro-*p*-kresols dar.

0.1269 g Sbst.: 6.4 ccm N (13°, 750 mm). — 0.1734 g Sbst.: 8.8 ccm N (14°, 746 mm). — 0.1529 g Sbst.: 0.1241 g AgBr.

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. N 6.03, Br 34.48.

Gef. » 5.89, 5.86, » 34.53.

Einzelne Präparate liessen sich durch Umkrystallisiren nicht oder nur schwierig auf den richtigen Schmelzpunkt bringen. In diesen Fällen genügte es, die Substanz durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Acetat zu verwandeln und aus diesem durch Digestion mit alkoholischer Lauge das Phenol zu regeneriren. So gereinigte Präparate zeigten stets den richtigen Schmelzpunkt.

Das Acetat krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in feinen, glänzenden Nadelchen und schmilzt bei 110—111°.

0.1994 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.1054 g AgBr.

$C_9H_8O_4NBr$. Ber. N 5.11, Br 29.19.

Gef. » 5.07, » 29.24.



Während, wie gezeigt, das Nitroketon in Berührung mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten in das Bromnitrokresol übergeht, verwandelt es sich in essigsaurer Lösung, wie andere Nitroketone, in das zugehörige Chinol. Bei Zimmertemperatur geht die Reaction nur langsam von statten, sodass man nach dem Eindunsten vielfach noch unzersetztes Keton beigemengt findet. Zweckmässiger löst man das Keton in Eisessig, der auf 40—50° erwärmt ist; beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich dann prächtige, diamantglänzende, vielfach zwillingsartig verwachsene Prismen und Tafeln aus, die bereits den nahezu reinen Körper darstellen. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt leider selten mehr als 30 pCt. der Theorie, da die Mutterlaugen sich schlecht aufarbeiten lassen.

Auch beim Liegen an freier Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure verwandelt sich das Nitroketon in das Chinol. Das anfangs weisse, sandige Pulver geht zunächst in einen rothbraunen zähen Syrup über, der aber bei weiterem Stehen allmählich wieder krystallinisch erstarrt. Verreibt man alsdann die Masse mit wenig Benzol, so hinterbleiben kleine, glänzende Nadelchen des Chinols, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol rein ist.

Sehr beschleunigt wird diese Umwandlung durch Erwärmen. Man bringt zu diesem Zweck das vollkommen trockne Nitroketon in eine geräumige Porzellanschale, die durch Dampf auf etwa 70—75° erwärmt wird. Sobald an einer Stelle die Substanz zu schmelzen beginnt, nimmt man die Schale vom Dampfbade weg und sucht nun unter stetem Rühren und zeitweiligem Erwärmen die Zersetzung zu Ende zu führen, ohne dass sich die ganze Masse verflüssigt. Bei Verarbeitung von 10 g Keton hört bei gut gelungenen Operationen nach etwa 10—15 Minuten die Entwicklung von Stickoxyden auf, und der Schaleninhalt stellt eine röthlich-braune, halb körnige, halb zähe Masse dar, die durch Verreiben mit Benzol und einmaliges UmkrySTALLISIREN aus diesem Mittel gereinigt wird.

Die Ausbeuten an Chinol nach diesem Verfahren sind sehr wechselnd, denn sie schwankten bei zahlreichen, von Hrn. Dr. F. Schleicher angestellten Versuchen zwischen 30 und 80 pCt. der Theorie. Die Schwierigkeit liegt, namentlich bei Verarbeitung grösserer Mengen, in der richtigen Regulirung der Temperatur während des Processes; ist diese einmal zu hoch gestiegen, so findet eine stürmische Zersetzung statt, und neben dem Chinol tritt dann unter den Reactionsproducten das *o*-Brom-*o*-nitro-*p*-kresol in mehr oder weniger beträchtlicher Menge auf.

Da auch die Herstellung grösserer Quantitäten des Nitroketons in vollkommen trockenem Zustand, wie es für dieses Verfahren erforderlich ist, mit Unbequemlichkeiten verbunden ist, so hat es sich schliesslich, wie Hr. G. Dallwig fand, am empfehlenswerthesten erwiesen, das Chinol direct aus dem Dibrom-*p*-kresol durch Einwirkung von Stickoxyden darzustellen.

Wird ein langsamer Strom der sich beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure (sp. Gewicht 1.3) entwickelnden Gase bei Zimmertemperatur in eine essigsäure Lösung von Dibrom-*p*-kresol eingeleitet und die Flüssigkeit dann freiwillig verdunsten gelassen, so scheidet sich schon nach wenigen Stunden Bromnitro-*p*-kresol in langen, gelben Nadeln aus.

0.1488 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1041 g Sbst.: 0.0846 g AgBr.

$C_7H_6O_3NBr$. Ber. N 6.03, Br 34.48.

Gef. » 6.02, » 34.66.

Die Reaction verläuft also unter diesen Bedingungen ebenso wie bei den ähnlichen Versuchen von Thiele und Zincke.

Kühlt man dagegen die Lösung des Phenols (5 Th.) in Eisessig (15 Th.) durch Wasser und etwas Eis und leitet einen lebhaften Strom von Stickstoffoxyden ein, bis die Flüssigkeit stark schwarz-grün gefärbt ist, dann fällt beim freiwilligen Verdunsten in den ersten Stunden nichts aus; später aber beginnt die Abscheidung grosser, derber Kry-

stalle des Chinols, die nach 1–2 Tagen vollendet ist. Die Ausbeute ist leidlich, denn man gewinnt etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Dibromkresols an reinem Chinol¹⁾.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 134.5°; ihre Krystalle gehören dem monoklinen System an. In heissem Wasser, Alkohol und Eisessig ist sie ziemlich leicht löslich, schwer in Benzol und ähnlichen Mitteln.

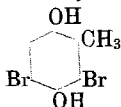
0.1691 g Sbst.: 0.1864 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 0.1169 g CO₂, 0.0208 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 0.1727 g AgBr. — 0.1977 g Sbst.: 0.2639 g AgBr.

C₇H₆O₂Br₂. Ber. C 29.79, H 2.13, Br 56.74.

Gef. » 30.06, 30.07, » 3.40, 2.18, » 56.71, 56.79.

Wenn auch die zuletzt angegebene Methode zur Darstellung des Dibrom-*p*-tolylchinols bequem und ziemlich ergiebig ist, so ist doch auch sie nicht absolut sicher, denn bei den sehr zahlreichen Einzeldarstellungen, die Hr. G. Dallwig nach diesem Verfahren ausgeführt hat, kam es nicht selten vor, das trotz scheinbar gleicher Arbeitsbedingungen an Stelle des Chinols das Bromnitro-*p*-kresol entstand. Auch wurden mitunter die Ausbeuten an Chinol durch die Bildung eines Nebenproductes beeinträchtigt, das in Eisessig erheblich schwerer löslich als das Chinol war, sich daher zuerst abschied

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit mögen einige irrthümliche Angaben über das mit dem Chinol isomere Dibromhydrochinon von der Formel



berichtigt werden. Dieser Körper wurde für einige vergleichende Versuche nach der Vorschrift seiner Entdecker, Claus und Hirsch (Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 60 [1889]) durch Oxydation des Tribrom-*m*-kresols zum Dibromtoluchinon und nachfolgende Reduction dieses Chinons dargestellt. Während die Eigenschaften des Chinons im Allgemeinen den Angaben entsprachen — Schmp. gefunden 117–118°, statt 115° — schmolz das Phenol nach dem Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 149–150°, während von Claus und Hirsch 117° als Schmelzpunkt angegeben wird. Da der höhere Schmelzpunkt regelmässig bei mehrfachen Darstellungen der Verbindung durch Hrn. Dr. Schleicher und Hrn. Dallwig beobachtet worden ist, so muss jene Angabe auf einem Schreib- oder Beobachtungs-Fehler beruhen.

Zur Controlle wurde das höher schmelzende Präparat analysirt.

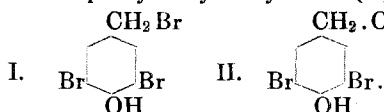
0.1377 g Sbst.: 0.1830 g AgBr.

C₇H₆O₂Br₂. Ber. Br 56.74. Gef. Br 56.54.

Ferner ist zu berichten, dass dieser Körper versehentlich, sowohl in Beilstein's Handbuch (3. Aufl., II, 957), wie in M. M. Richter's Lexicon (I, 397), als 3,6- statt 4,6-Dibromhydrotoluchinon oder 4,6-Dibrom-2,5-dioxy-1-methylbenzol verzeichnet ist.

und durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht gereinigt werden konnte. Der Körper schmolz bei 149° und erwies sich als ein Pseudophenol, da er in wässrigen Laugen unlöslich war, aber schon in der Kälte durch Alkohol unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein alkalilösliches Product vom Schmp. 95° verwandelt wurde.

Diese Schmelzpunkte und die sonstigen Eigenschaften machten es wahrscheinlich, dass jene Producte das von Daecke und mir¹⁾ früher dargestellte Dibrom-*p*-oxybenzylbromid (I) und der daraus entstehende Dibrom-*p*-oxybenzyläthyläther (II) seien:



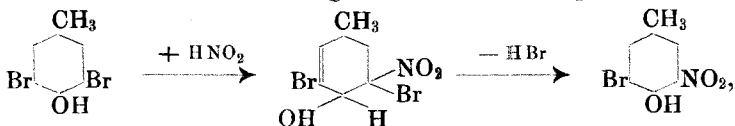
Der directe Vergleich mit diesen Substanzen und einige Analysen bestätigen diese Vermuthung.

0.1205 g Sbst. (149°): 0.1982 g AgBr. — 0.1155 g Sbst. (95°): 0.1411 g AgBr.

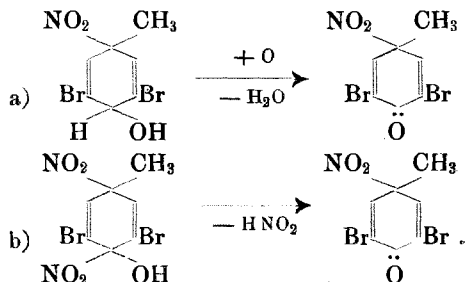
$\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$. Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.99.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 51.60. Gef. Br 51.98.

Das Auftreten des Dibromoxybenzylbromids an dieser Stelle ist unschwer zu erklären. Abweichend von der Annahme Zincke's²⁾, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dibrom-*p*-kresol die durch folgende Formeln angedeutete Reactionsfolge stattfindet:



bin ich der Ansicht, dass die Anlagerung von salpetriger Säure oder Stickstoffdioxyd in Parastellung erfolgt, worauf der entstandene secundäre Alkohol durch die überschüssige salpetrige Säure zum Keton oxydirt wird, bezw. dieses Keton sich durch Abspaltung von salpetriger Säure bildet.



¹⁾ Diese Berichte 32, 3376, 3378 [1899].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 562 [1900].

Das auf die eine oder andere Weise entstandene Nitroketon erleidet darauf, je nach den Versuchsbedingungen, eine der beiden ausführlich besprochenen Umwandlungen oder gleichzeitig beide, wodurch das *o*-Brom-*o*-nitro-*p*-kresol oder das Dibrom-*p*-tolylchinol oder beide Körper neben einander gebildet werden. Das im ersten Falle verdrängte Brom kann dann auf noch unverändertes Dibrom-*p*-kresol bromirend einwirken und so die Entstehung des Dibrom-*p*-oxybenzylbromids veranlassen. Ausgeschlossen ist freilich nicht, dass bei der Bildung dieses Körpers auch das intermediäre Auftreten eines Methylchinons eine Rolle spielt.

Die sauren Eigenschaften der Chinole sind in dem Dibrom-*p*-methylchinol verhältnissmässig stark ausgeprägt, denn der Körper löst sich ziemlich leicht in verdünnter Natronlauge. Dabei wird aber gleichzeitig Brom aus der Verbindung herausgenommen, und zwar, wie quantitative Bestimmungen lehrten, die Hälfte ihres Gehaltes, also ein Atom. Das Reactionsproduct ist nicht untersucht worden, ebenso wenig die verschiedenen, anscheinend phenolartigen Substanzen, die aus dem Chinol unter der Einwirkung von wässriger und alkoholischer Schwefelsäure entstehen.

Als Chinol lässt sich der Körper leicht in Säureester überführen. Sein Acetat entsteht, wenn man ihn 1—2 Stunden mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat kocht. Die Verbindung krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in feinen Nadeln, aus Methylalkohol in rhombenförmigen Krystallen und schmilzt bei 116°—117°.

0.0993 g Sbst.: 0.1163 g AgBr.

$C_9H_5O_3Br_2$. Ber. Br 49.39. Gef. Br 49.84.

Die Benzoylverbindung des Chinols entsteht leicht nach der Einhorn-Hollandt'schen Methode. Aus Amylalkohol erhält man sie in körnigen, mikroskopischen Krystallen vom Schmp. 204°. In Eisessig, Alkohol und Methylalkohol ist die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Amylalkohol.

0.1149 g Sbst.: 0.1125 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_3Br_2$. Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.66.

Wie alle Chinole, lässt sich auch das hier behandelte sammt seinen Estern mit grösster Leichtigkeit zu dem zugehörigen Phenol reduciren. Man braucht nur eine kalte, essigsäure Lösung des Chinols, seines Acetats oder seines Benzoats mit etwas Zinkstaub zu versetzen, so scheidet sich, wenn man nach einigen Minuten die Flüssigkeit in Wasser filtrirt, reines Dibrom-*p*-kresol aus.

Auch die charakteristische Reducirbarkeit durch Bromwasserstoff ist diesem Chinol wie seinen Verwandten eigen, nur dass in diesem Falle das bei der Reaction frei werdende Brom das zu erwartende

Reductionsproduct weiter bromirt, sodass Tribrom-*p*-kresol an Stelle des Dibromderivates entsteht.

Das von Hrn. Dallwig durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine essigsäure Lösung des Chinols gewonnene und durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigte Präparat von Tribrom-*p*-kresol bildete feine Nadeln und schmolz constant bei 96°. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch ein Präparat, das nach der Vorschrift von Wagner¹⁾ dargestellt worden war, während Wagner 102° angiebt.

0.1035 g Sbst.: 0.1705 g AgBr.

$C_7H_5OBr_3$. Ber. Br 69.56. Gef. Br 70.08.

Um die Identität des Körpers sicher festzustellen, wurden beide Präparate acetylirt. In beiden Fällen wurde eine Verbindung erhalten, die für sich oder mit dem anderen Präparat gemischt bei 72—73° schmolz; Wagner fand den Schmelzpunkt dieses Acetats gleichfalls höher, nämlich bei 77°.

0.0378 g Sbst.: 0.0554 g AgBr.

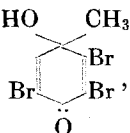
$C_9H_7O_2Br_3$. Ber. Br 62.11. Gef. Br 62.36.

Endlich wurde das erhaltene Tribrom-*p*-kresol durch weitere Bromirung unter Zusatz von Aluminiumbromid in das gleichfalls schon von Wagner dargestellte Tetrabromderivat übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 193—194° (Wagner: 196°) gefunden wurde.

0.0897 g Sbst.: 0.1592 g AgBr.

$C_7H_4OBr_4$. Ber. Br 75.46. Gef. Br 75.53.

In gleicher Weise konnte das nach der Vorschrift von Wagner

dargestellte Tribrom-*p*-tolylehinol, , durch Bromwasserstoff

in das eben erwähnte Tetrabrom-*p*-kresol umgewandelt werden.

Ebenso wie Bromwasserstoff wirkt Phosphorpentabromid. Verreibt man Dibrom-*p*-methylehinol mit überschüssigem, frisch dargestelltem Pentabromid, so tritt eine heftige Reaction ein, und man erhält eine zähe Masse, die beim Verreiben mit Wasser rasch erstarrt und sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als Tribrom-*p*-kresol erweist.

Den HHrn. Dr. F. Schleicher und G. Dallwig sage ich besten Dank für die Ausführung der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, und Greifswald, Chemisches Institut.

¹⁾ Inaug.-Diss., Marburg 1899.