

Mittheilungen.

307. R. Hirsch: Ueber Paranitroorthokresol¹⁾ und Toluchinonchlorimid.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Einige Versuche im hiesigen Laboratorium hatten gezeigt, dass das aus Paratolylendiamin dargestellte Toluchinondichlorid sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich von dem homologen Benzochinondichlorid²⁾ unterscheidet. Ich beabsichtigte, das bisher unbekannte Toluchinonchlorimid darzustellen und mit Benzochinonchlorimid zu vergleichen. Als Ausgangsmaterial musste ein Amidokresol dargestellt werden, in welchem die Amidogruppe zur Hydroxylgruppe in der Parastellung steht. Da das Parakresol eine derartige Verbindung nicht liefern kann und Metakresol mir nicht in genügender Menge zur Verfügung stand, so stellte ich zunächst Orthokresol nach dem Verfahren von Tiemann u. Schotten (diese Berichte XI, 768) aus chemisch reinem Orthotoluidin vom spezifischen Gewicht 1.0038 bei 15° dar. Es zeigte sich, dass das Product weder qualitativ noch quantitativ geringer ausfällt, wenn die vier bis sechsfache Menge Toluidin in derselben Menge Wassers diazotirt wird. Es wurden je 100 g Toluidin in 1000 g Wasser und 200 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, in die abgekühlte Lösung die berechnete Menge salpetrigen Natrons eingetragen und nach Beendigung der sehr bald eintretenden Stickstoffentwicklung mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergangene Oel wurde durch Auflösen in Natronlauge und fractionirte Destillation gereinigt, und zeigte den Siedepunkt 189° und Schmelzpunkt 29°.

Die Nitrirung des Orthokresols ist von A. W. Hofmann und v. Miller (diese Berichte XIV, 568) ausgeführt worden, und war sowohl mit reinem Orthokresol, als auch mit einem Gemisch von Ortho- und Parakresol. In beiden Fällen lieferte die Einwirkung der Salpetersäure auf Orthokresol dieselben Producte, nämlich Dinithroresol vom

¹⁾ Ich habe die Bezeichnungen Ortho und Para stets in Bezug auf das Hydroxyl gebraucht; dann ist die chemische Analogie der Verbindungen Ortho- und Paranitrophenol mit Orthonitroorthokresol, Orthonitroparakresol und Paranitroorthokresol auch in der Sprache ausgedrückt. In derselben Weise wären Derivate des Ortho- und -Paratoluidins zu bezeichnen.

²⁾ Vergl. Krause, diese Berichte XII, 47. Hirsch, diese Berichte XIII, 1909.

Schmelzpunkt 86° , Orthonitrokresol vom Schmelzpunkt 69.5° und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Siedepunkt $226-230^{\circ}$, aus welchem Amidokresolmethyläther vom Schmelzpunkt $52-53^{\circ}$ dargestellt wurde; dieses letztere Nitrokresol wurde als Paranitroorthokresol angesprochen. Es ist mir auf keine Weise gelungen, einen Körper mit den angegebenen Eigenschaften zu erhalten.

Die Nitrirung des Orthokresols wurde gemäss den Angaben von Hofmann und v. Miller vorgenommen. 20 g Kresol und 20 g Eisessig wurden unter Abkühlung mit einer Mischung von 30 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 und 60 g Eisessig versetzt. Da eine bestimmte Temperatur nicht vorgeschrieben war, so wurde je ein Versuch bei -5° , $+10^{\circ}$ und $+25^{\circ}$ angestellt. Das Reactionsproduct wurde in je 500 g Wasser gegossen, und war in allen drei Fällen fest. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging sofort reines Orthonitroorthokresol vom richtigen Schmelzpunkt ($69-70^{\circ}$) über; auch das zuletzt übergehende war rein, und nur bei dem dritten Versuche war der Schmelzpunkt, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Dinitrokresol bei der höheren Temperatur, bei dem zuletzt übergehenden nicht ganz scharf.

Da ich in dieser Weise nicht in den Besitz von Paranitrokresol gelangt, andererseits nicht zu erwarten war, dass bei der Nitrirung von Kresol ausschliesslich Orthonitrokresol entstehen sollte, so untersuchte ich die bei der Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf zurückbleibenden, halbfesten, schmierigen Oele. Durch Auskochen mit viel Wasser erhielt ich bei dem Rückstand des dritten Versuchs eine sehr geringe, bei dem des zweiten und namentlich des ersten eine verhältnissmässig reichliche Krystallisation. — Auf diese Beobachtung fussend, nitrierte ich eine grössere Menge (220 g) Orthokresol bei möglichst tiefer Temperatur (von -15° bis zu $+10^{\circ}$ allmählich steigend). Zu jeder Operation wurden 110 g Kresol verwandt; auch bei diesen Quantitäten ist die Nitrirung ganz leicht. Als alle Salpetersäure eingetragen war, hatte ein Theil des gebildeten Nitrokresols sich in kleinen, gelben Flocken ausgeschieden; ohne die Flüssigkeit davon zu trennen, wurde das Reactionsproduct in 5 Liter Wasser gegossen, das ausgeschiedene Nitrokresol abgesaugt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es gingen 130 g Orthonitroorthokresol über, die, aus 600 ccm Petroleumbenzin krystallisirt, von der ersten bis zur letzten Krystallisation den richtigen Schmelzpunkt zeigten. Das Kaliumsalz ist scharlachroth, wie die Kaliumsalze aller von mir untersuchten Orthonitrophenole; ebenso das Natriumsalz. Beide Salze sind in überschüssigem Alkali oder in Kochsalzlösung ausserordentlich schwer löslich. — Im Gegensatz dazu sind die Kalium- und Natriumverbindungen von Phenolen, die in der Parastellung nitriert sind, gelb oder braun.

Der Rückstand der Destillation wog etwa 100 g. Er wurde mit 5 Litern Wasser zum Kochen erhitzt, die Lösung auf $+30^{\circ}$ abgekühlt, von ausgeschiedenem Harz getrennt und 24 Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Nach dieser Zeit hatte sich eine reichliche Krystallisation weisser Nadelchen ausgeschieden; durch wiederholtes Auskochen wurde eine zweite, dritte und vierte Krystallisation gewonnen, doch nimmt Menge und Reinheit des Productes wesentlich ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird ein ziemlich gutes Product erhalten.

Das Paranitroorthokresol ist in Wasser und in Petroleumbenzin sehr schwer löslich; in Alkohol, Essigsäure, Benzol u. a. löst es sich leicht und reichlich; auch aus concentrirter Salzsäure kann es leicht krystallisirt werden. Man erhält es meist in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; so scheidet es sich auch aus einer bei 80° gesättigten Lösung in Petroleumbenzin aus; an den Wandungen des Gefässes krystallisirt es dagegen in kleinen sechseckigen Täfelchen. Werden dieselben wieder in Petroleumbenzin gelöst, so krystallisiren sie zum grössten Theil in der ersteren, zum kleineren Theil in der zweiten Form an den Gefässwänden. Paranitrokresol ist mithin, wie Paranitrophenol, dimorph. Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Verbindung liegt bei $82-85^{\circ}$; das aus Petroleumbenzin krystallisirte Product schmolz etwas niedriger, bei $79-80^{\circ}$; bei 74 bis 75° wird es wieder fest. Unter Wasser schmilzt es viel leichter und bleibt auch längere Zeit selbst bei niederer Temperatur flüssig. Mit Wasserdämpfen ist es fast unflüchtig; ein Liter Wasser vermag in Dampfform kaum $\frac{1}{10}$ g Nitrokresol mitzunehmen.

Während bei der Nitrirung von Phenol annähernd gleiche Mengen der Ortho- und Paraverbindung entstehen, wird beim Kresol nur etwa $\frac{1}{10}$ in die letztere Verbindung übergeführt. Aus 220 g Kresol wurden 120 g reines Orthonitrokresol, aber nur gegen 20 g ziemlich reines Paranitrokresol erhalten; es dürfte indess gelingen, durch sehr exactes Arbeiten die Ausbeute zu verdoppeln. Dass beiden Verbindungen die angegebene Constitution wirklich zukommt, beweist der folgende Versuch:

Je 5 g Ortho- und Paranitrokresol wurden in 20 g Salpetersäure von 44° Bé. (1.45 specifisches Gewicht) eingetragen, die Lösung in kaltes Wasser gegossen und das ausgeschiedene Dinitrokresol aus Wasser krystallisirt. In beiden Fällen erhielt ich dasselbe in charakteristischen, strohgelben Nadeln krystallisirende Dinitrokresol vom Schmelzpunkt 86° , für welches aus früheren Arbeiten von Nölting und Salis (diese Berichte XIV, 987) u. A. die Constitution



genügend feststeht.

Die Kalium- und Natriumverbindungen des Paranitroorthokresols krystallisiren in messinggelben Blättchen und sind in überschüssiger Natronlauge bei weitem nicht so schwer löslich, als die entsprechenden Verbindungen des Paranitrophenols.

Paraamidoorthokresol.

20 g Paranitroorthokresol wurden mit 30 g Zinn und 100 ccm Salzsäure reducirt, und in die Lösung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Kurzem scheidet sich salzsaures Amidokresol zinnfrei in glänzenden, weissen Nadeln und Blättchen aus; aus der mehrmals aufgelösten und durch Salzsäure wieder gefällten Verbindung kann durch Zusatz von Ammoniak die freie Base abgeschieden werden. Dieselbe krystallisirt in silberglänzenden Blättern, hat den Schmelzpunkt 175° , kann sublimirt und in ganz kleinen Mengen auch destillirt werden. Sie ist in Kali- und Natronlauge, verdünnter Salz- und Schwefelsäure leicht löslich; aus saurer Lösung wird sie durch essigsaures und selbst kohlen-saures Natron nicht gefällt, sondern nur durch Ammoniak. Bei Einwirkung der meisten sauren Oxydationsmittel liefert sie leicht und reichlich Toluchinon.

Toluchinonchlorimid.

Eine Lösung des salzsauren Amidokresols in der dreissigfachen Menge Wasser wird mit einigen ccm Salzsäure und dann mit einer concentrirten Chlorkalklösung versetzt, bis die Farbe des ausgeschiedenen Productes und die Farbe der Lösung eine rein eigelbe ist. Jenes Zwischenproduct der Oxydation, welches bei Amidophenol blauviolett gefärbt ist, besitzt hier eine schön kirschrothe Farbe. Es wurde seinerzeit von Schmitt (Journ. f. prakt. Chem. II, 19, 312) als ein chinhydrontartiger Körper angesprochen; ich halte es vielmehr für Chinonimid oder dessen Salzsäureverbindung, wobei ich mir wohl bewusst bin, mit den Angaben Schmitt's über thatsächliche Bildung und Eigenschaften des Chinonimids in Widerspruch zu kommen. Das Zwischenproduct entsteht auch durch Einwirkung von Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln auf Amidokresol, wird aber nur durch Chlorkalklösung in Toluchinonchlorimid übergeführt, während ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid es in Toluchinon verwandelt. Die Reindarstellung oder Isolirung ist mir nicht gelungen.

Das nach obiger Vorschrift dargestellte, abgesaugte und getrocknete Toluchinonchlorimid ist absolut rein. Ein Umkrystallisiren aus Benzol, Eisessig, Petroleumbenzin oder Alkohol ändert die Form auf Kosten der Reinheit. Zum mindesten ist das in der Mutterlauge gelöst bleibende stark zersetzt. Aus Lösungsmitteln erhält man es in Form gelber Nadeln, welche den Schmelzpunkt $87-88^{\circ}$ zeigen. Die Tem-

peratur; bei welcher es explodirt, ist nicht ganz constant; bisweilen verpufft es in Haarröhrchen schon bei 100°, öfters kann es bis 115° erwärmt werden. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich; das übergehende ist indess nicht ganz frei von Toluchinon. Mit Wasser anhaltend gekocht, zersetzt es sich zu Toluchinon und braunen, in Natronlauge löslichen, amorphen Körpern.

Während die Einwirkung von Salzsäure auf Benzochinonchlorimid glatt und schnell gechlorte Amidophenole liefert, ist Toluchinonchlorimid unter denselben Bedingungen sehr beständig. Erst durch längeres Kochen wird es in silberglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen verwandelt, die keinen Stickstoff enthalten und wohl sicher als gechlortes Tolhydrochinon anzusprechen sind; ich habe dieselben nicht näher untersucht. Auch gegen eine Lösung von Natriumbisulfit ist es merklich beständiger als sein niederes Homologon. Erst nach mehrstündiger Digestion damit verwandelt es sich in einen Brei schneeweisser Nadeln von Amidokresolsulfosäure, welche, in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich, aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. (Die Einwirkung von Chloralkalilösung auf Amidophenol- und Amidokresolsulfosäure und auf Amidophenolcarbonsäure [aus Nitrosalicylsäure] habe ich untersucht und werde darüber später berichten.) Mit Phenol oder Naphtol und concentrirter Schwefelsäure liefert es leicht und glatt Körper, die als Homologe der Farbstoffe der Liebermann'schen Reaction anzusehen sind und sich durch Schönheit und Reinheit der Farbe auszeichnen.

In verdünnter und concentrirter Natronlauge ist Toluchinonchlorimid in der Wärme löslich und giebt damit eine Umsetzung, die zu der Bildung einer amorphen, rothbraunen Säure führt, die in Wasser unlöslich, in Alkalien leicht löslich ist; sie steht zu Nitrosophenol in naher Beziehung. Ich erwähne sie, obwohl ihre Untersuchung noch nicht abgeschlossen, weil die Frage nach der Constitution des Nitrosophenols durch die Untersuchungen von Goldschmidt (diese Berichte XVII, 213, 801, 2060) eine offene ist. Wenn demselben wirklich

die Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow O \end{matrix}$ zukommt, so wäre das Chinonchlorimid

$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow NCl \\ \searrow O \end{matrix}$ als sein Chloranhydrid aufzufassen. Abgesehen davon,

dass eine Ueberführung beider Körper ineinander nicht gelingt, scheint mir die leichte und glatte Oxydation des Nitrosophenols zu Nitrophenol in alkalischer und saurer Lösung gegen diese Formel zu sprechen.

Ehrenfeld, den 31. Mai 1885. Laboratorium der Fabrik chemischer Producte von J. W. Weiler & Co.