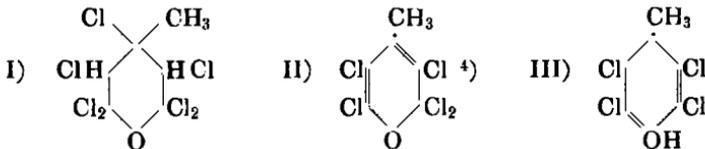


Es kann darnach als erwiesen gelten, dass die von mir bei der Reduction des  $\gamma$ -Chlorbutyronitrils,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ , mittels Natrium und Alkohol gewonnene Base  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$  gegen die Erwartung nicht  $\delta$ -Aethoxybutylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ , sondern  $\gamma$ -Aethoxybutylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , ist. Offenbar erfolgt, wie bereits früher<sup>1)</sup> ausgesprochen, die Reaction derart, dass aus dem  $\gamma$ -Chlorbutyronitril durch die Wirkung des Natriumalkoholats zunächst Chlorwasserstoff abgespalten und Allylcyanid,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  (resp. Crotonsäurenitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ ), gebildet wird, dass alsdann dieses die Elemente des Alkohols aufnimmt und Allylcyanidalkoholat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , bildet, welches schliesslich, wie Luchmann<sup>2)</sup> gefunden, zu  $\gamma$ -Aethoxybutylamin reducirt wird.

### 607. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]  
(Eingegangen am 10. December.)

Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. W. Schneider<sup>3)</sup> ausgeführten Untersuchung über die bei der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin entstehenden Ketochloride wurde auch das Perchlor-*p*-kresol,  $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$  (III) erhalten. Wir stellten es dar durch Reduction eines Ketochlorids von der Formel  $\text{C}_6\text{Cl}_5(\text{CH}_3)\text{O}$  (II), welches durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure aus dem Ketochlorid  $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}$  (I) gewonnen war. Letzteres bildet das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin und ist leicht in grosser Menge darstellbar.



Aehnlich wie aus dem *m*-Chloranilin ein Heptachlorketon der Benzolreihe entsteht, bildet sich aus *p*-Toluidin ein solches der Toluolreihe; auch *o*- und *m*-Toluidin scheinen ähnliche Verbindungen zu geben; dieselben sind aber bis jetzt nur ölig erhalten worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3510—1511.

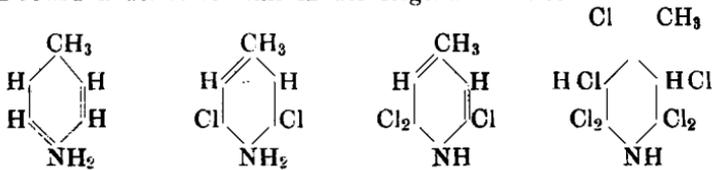
<sup>2)</sup> Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Inaugural-Dissertation Marburg 1895.

<sup>4)</sup> Die Stellung des einen Chloratoms ist noch unsicher, es könnte auch in *p*-Stellung zur Ketogruppe stehen.

Aus *p*-Kresol kann keine der drei obigen Verbindungen erhalten werden; die Chlorirung scheint mit der Bildung des Ketons  $C_6H_2(CH_3)Cl_3O$  ihr Ende erreicht zu haben.

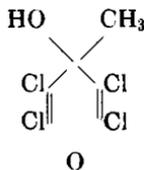
Dass die Amine sich so verhalten, beruht wohl darauf, dass hier Zwischenproducte — Imide — entstehen, welche additionsfähiger sind wie die Ketochloride. Den Verlauf der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin denke ich mir in der folgenden Weise:



schliesslich tauscht das Imid die Gruppe NH gegen Sauerstoff aus.

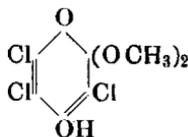
Das Tetrachlor-*p*-kresol (III) zeigt nun bei der Oxydation mit Salpetersäure ein sehr eigenartiges Verhalten; es entsteht nicht ein *o*-Chinon  $C_6Cl_3(CH_3)O_2$ , sondern eine Verbindung von der Formel:  $C_6Cl_3H(CH_3)O_2$ , d. h. es wird, ohne dass Chlor austritt, direct 1 At. Sauerstoff aufgenommen: Wird die so entstehende Verbindung der Reduction unterworfen, so bildet sich der Ausgangskörper, das Tetrachlorkresol zurück.

Die sauerstoffreichere Verbindung ist alkalilöslich; mit Acetylchlorid giebt sie eine Acetylverbindung, muss also noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Diesem Verhalten trägt nur eine Formel ausreichend Rechnung, nämlich

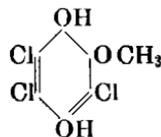


Eine andere Formel:  $CH_2$  und  $(OH)_2$  in *p*-Stellung enthaltend, erscheint unwahrscheinlich; ein solcher Körper könnte allerdings bei der Reduction wieder Tetrachlorkresol liefern, sollte aber beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid 1 Mol. Wasser verlieren.

Ganz ohne Analogie steht übrigens die obige Verbindung nicht da; man kann sie vergleichen mit einem von Schaum und mir<sup>1)</sup> aus dem Ketochlorid  $C_6Cl_5O$  erhaltenen *o*-Derivat  $C_6Cl_3(OH)(OCH_3)_2O$ , welches ein ähnliches Verhalten zeigt; bei der Reduction geht es über in  $C_6Cl_3(OH)(OCH_3)OH$



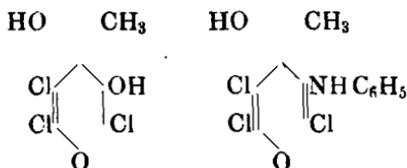
Ketoverbindung



Reductionsproduct

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 543.

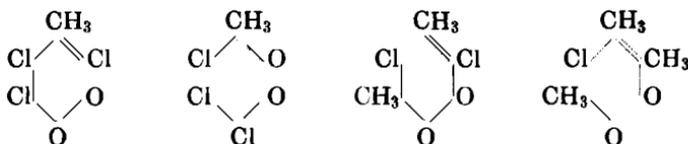
Das Oxydationsproduct steht, wie aus der obigen Formel hervorgeht, den Chinonen sehr nahe; es zeigt auch thatsächlich das Verhalten der gechlorten Chinone, so tauscht es beispielsweise leicht 1 At. Chlor gegen OH oder gegen  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  aus; es entstehen Verbindungen, denen wir die Formeln



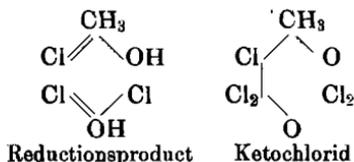
geben.

Die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe in dem Dioxyketo-derivat hat sich mit Leichtigkeit feststellen lassen; bei der Reduction geht es in ein zweiwerthiges Phenol,  $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ , über, welches die beiden Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten muss, da es bei der Oxydation mit Salpetersäure kein Orthochinonderivat liefert.

Ein Irrthum ist hier ausgeschlossen, da durch Versuche von Bergmann<sup>1)</sup>, Prenntzell<sup>2)</sup>, Franke<sup>2)</sup> und Hodes<sup>2)</sup> erwiesen worden ist, dass die gechlorten Homologen des Brenzcatechins mit derselben Leichtigkeit in Orthochinonderivate übergeführt werden können, wie Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin. Durch diese Untersuchung sind die folgenden Orthochinone bekannt geworden:



Das oben erwähnte Reductionsproduct geht beim Chloriren leicht in ein Diketochlorid über, welches sich in derselben Weise spalten lässt wie andere Metadiketochloride

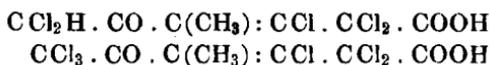


Untersucht ist die Spaltung durch Natriumacetat und durch Chlorkalk; es entstehen Säuren von den Formeln:  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}_3$  und  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}(\text{CH}_3)\text{O}_3$ , d. h. es wird unter Spaltung des Sechsringses  $\text{H}_2\text{O}$  resp.  $\text{Cl.OH}$  aufgenommen. Die Constitution der beiden Säuren

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation Marburg 1892.

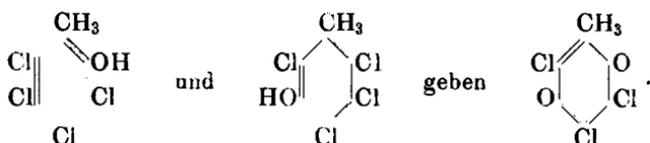
<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Marburg 1894.

ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden; sind Analogieschlüsse gestattet, so werden sie durch die Formeln

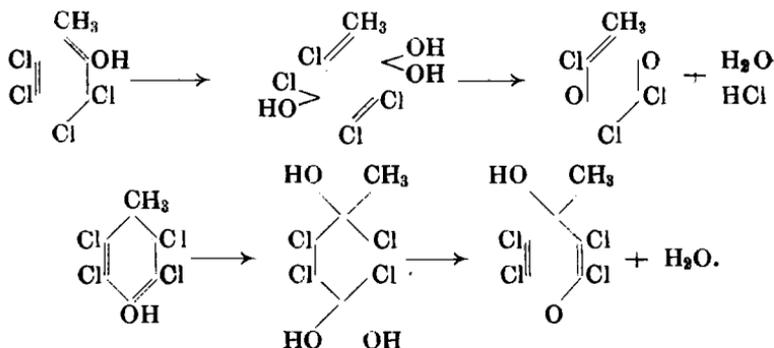


ausgedrückt werden können.

Die oben erwähnte Reaction wird sich ohne Zweifel verallgemeinern lassen; wie das Tetrachlor-*p*-kresol sich bei der Oxydation verhält, so werden sich alle Phenole verhalten, welche Hydroxyl und Alkyl in *p*-Stellung enthalten, vorausgesetzt, dass sie durch den Eintritt von Halogen oder anderen Atomen resp. Atomgruppen gegen zu weitgehende Oxydation geschützt sind. Leicht werden jedenfalls die nächsten Homologen des *p*-Kresols, also das *as*-Xylenol und das Pseudocumenol, der Reaction unterliegen. Die correspondirenden Verbindungen der *o*- und *m*-Reihe werden dagegen bei der Oxydation die wirklichen Chinone liefern; einen dahin gehenden Versuch konnte ich mit dem Tetrachlor-*o*- und -*m*-kresol ausführen, hier entsteht in der That Trichlor-*p*-toluchinon



Der Verlauf der Oxydation dürfte wohl stets der gleiche sein; zunächst wird Addition von HO.OH stattfinden und dann je nach der Constitution des oxydirten Körpers Salzsäure und Wasser oder nur Wasser austreten.



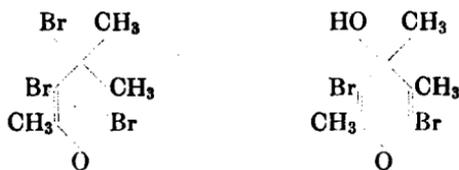
Ebenso wie die *p*-Alkylphenole (*p*-Kresol, *as*-Xylenol, Pseudocumenol u. s. w.) könnten sich die Monoalkyläther von zweiwerthigen Phenolen bei der Oxydation verhalten, auch die Umwandlung von Derivaten der *p*-Oxybenzoesäuren erscheint nicht unmöglich, hier würden eigenartige  $\alpha$ -Oxycarbonsäuren entstehen müssen.

Viel Versuche habe ich in dieser Richtung noch nicht anstellen können, da die höher gechlorten und gebromten Derivate dieser Verbindungen im Allgemeinen schwer zugänglich sind. Am nächsten liegen natürlich Versuche mit dem *as*-Xylenol resp. Xylidin und ebenso mit dem Pseudocumenol oder dem Pseudocumidin.

Mit der Einwirkung von Chlor auf Pseudocumidin habe ich mich auch schon beschäftigt, aber bis jetzt keine krystallisirenden Verbindungen erhalten können, auch das Dichlorpseudocumenol, welches sich aus dem chlorirten Amin wird darstellen lassen müssen, ist noch nicht rein erhalten worden. Leicht zugänglich ist dagegen das Dibrompseudocumol und mit diesem habe ich jetzt, veranlasst durch die Arbeiten von Auwers<sup>1)</sup>, einige Versuche angestellt, welche ich kurz erwähnen will.

Auwers hat aus einem Tribromderivat, dessen Constitution noch nicht sicher ermittelt ist, das aber vorläufig als Dibrompseudocumenolbrom, also als eine Bromoxyverbindung angesehen wird, eine Reihe von Umwandlungsproducten erhalten, welche grosses Interesse verdienen, so unter Anderem auch ein Oxydibrompseudocumenol von der Formel  $C_9H_{10}Br_2O_2$ .

Für das Tribromid und dieses Oxyderivat schienen mir nun die Formeln:

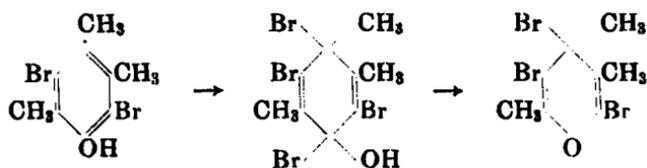


sehr wahrscheinlich zu sein, ich glaubte, dass das Oxyderivat der Reihe der Oxydationsproducte angehören würde, von welcher ich vorhin den ersten Repräsentanten beschrieben habe. Dann aber musste sich dieser Körper durch Oxydation aus dem Dibrompseudocumenol darstellen lassen; in der That nimmt das Bromderivat beim Behandeln mit Salpetersäure ein Atom Sauerstoff auf, es entsteht eine Verbindung von der obigen Formel, aber dieses Product ist isomer, nicht identisch mit der Oxyverbindung von Auwers, es schmilzt allerdings nahezu bei derselben Temperatur (161—162°), giebt auch beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid eine bedeutend niedriger schmelzende Verbindung (Acetylverbindung?), unterscheidet sich aber scharf durch seine Unlöslichkeit in Alkali. Abgesehen von dieser letzteren Eigenschaft, welche mir nicht recht verständlich ist, gleicht die Verbindung in ihrem Verhalten dem Derivat aus Tetrachlor-*p*-kresol, so namentlich im Verhalten gegen conc. Schwefelsäure;

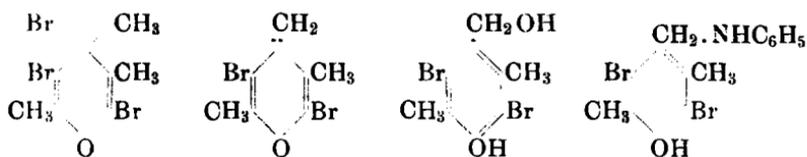
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2888.

beide verlieren Wasser, geben aber nicht, wie ich hoffte, Chinone,  $\text{CH}_2$  und O enthaltend, sondern alkalilösliche Verbindungen (vergl. unten).

Durch dieses negative Resultat gewinnt für mich die von Auwers dem Oxyderivat gegebene vorläufige Formel bedeutend an Wahrscheinlichkeit, ich halte sie jetzt für richtig. Dem Tribromderivat gebe ich aber nach wie vor die obige Formel; es ist ein *p*-Chinonderivat, entspricht dem Oxydationsproduct und entsteht wie dieses aus dem Dibromderivat durch Oxydation, nämlich durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff. Auf diese Weise kann es leicht in grösserer Menge dargestellt werden.



Mit dieser Chinonformel lassen sich auch ganz gut die von Auwers beobachteten Umwandlungen erklären, man braucht nur anzunehmen, dass bei den verschiedenen Reactionen unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Zwischenproduct entsteht, ein Chinon:  $\text{CH}_2$  und O enthaltend, welches nun  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  u. s. w. zu addiren vermag. Die folgenden Formeln deuten diese Auffassung der Vorgänge an:



Die stattfindenden Additionen würden vergleichbar sein mit dem Uebergang der Chinone in Hydrochinone.

Vielleicht lässt sich ein derartiges Zwischenproduct durch vorsichtiges Erhitzen aus dem Tribromid oder aus dem Oxydationsproduct darstellen und wenn hier nicht, so doch vielleicht in einer andern Reihe; ich zweifle nicht daran, dass überall, wo Methyl- und Hydroxyl-Gruppen sich in *p*-Stellung befinden, sich entsprechende Derivate bilden werden, jedenfalls beim *o*. Xylenol, möglicherweise sogar beim *p*-Kresol; es findet eben meiner Meinung nach kein principieller Unterschied zwischen der Bildung dieser Bromide und den von mir beobachteten Oxydationsproducten statt. Es ist mir allerdings noch nicht gelungen, aus dem Oxydationsproduct  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2\text{O}(\text{OH})$  die Methoxyverbindung oder das Anilid von Auwers darzustellen, aber das von ihm beschriebene Stilbenderivat habe ich erhalten, es entsteht bei der oben erwähnten Schwefelsäure-Reaction.

Ich selbst habe mich mit der Einwirkung von Brom auf Phenole, abgesehen von der Untersuchung des Phloroglucins, bis jetzt nur wenig beschäftigt, absichtlich nicht, weil mir das Studium der Ketochloride noch keineswegs abgeschlossen erschien. Gerade die Beobachtung, dass auch die Amine in Ketochloride, namentlich in solche mit ganz gelöstem Benzolkern, übergeführt werden können, erweckte von Neuem Interesse für diese Verbindungen, und dass auf diesem Gebiet noch immer Beobachtungen gemacht werden können, welche nicht werthlos sind, legt wohl diese kleine Mittheilung dar.

**608. Rud. Wegscheider: Ueber die Esterbildung aus Säure und Alkohol.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. December.)

Aus meinen Untersuchungen der Esterificirung der Hemipinsäure hat sich ergeben, dass nur ein Theil der Esterificirungsmethoden in ihrem Verlaufe durch die Affinitätsconstanten der sauren Hydroxyle bestimmt wird; das trifft zu bei der Esterbildung aus Salzen und Halogenalkylen und wahrscheinlich auch bei der aus Säureanhydriden und Alkoholen. Der Verlauf einer zweiten Klasse von Esterificirungsmethoden hängt von der Beschaffenheit des Säuremoleküls in anderer Weise ab, als die Affinitätsconstanten der sauren Hydroxyle; hierher gehört die Esterificirung mittels Chlorwasserstoff. Ich habe nunmehr untersucht, zu welcher von beiden Klassen die Esterificirung mittels Schwefelsäure und Alkohol gehört, und theile das Resultat der bereits im Juli im Wesentlichen abgeschlossenen Versuche kurz mit, da mir ein Augenleiden die Benutzung der Arbeitsnotizen noch für einige Zeit unmöglich macht.

Lässt man Methylalkohol unter Zusatz von einem Achtel seines Volums concentrirter Schwefelsäure auf Hemipinsäure einwirken, so erhält man  $\beta$ -Hemipinmethylestersäure. Symmetrische Tribrombenzoesäure wird unter gleichen Umständen nicht esterificirt. Die Esterificirung mit Alkohol und Schwefelsäure verläuft daher genau so, wie die mit Chlorwasserstoff, und ich nehme daher auch bei ihr eine intermediäre Anlagerung an das Carbonyl des Carboxyls an. Ich habe bereits früher auseinandergesetzt, dass zu erwarten wäre, dass die Esterificirung mittels Schwefelsäure analog der aus Salzen mit Jodalkylen verlaufen würde, wenn die Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel wirken würde. Um zu prüfen, ob unter anderen Versuchsbedingungen ein derartiger Reactionsverlauf eintritt, habe ich die