

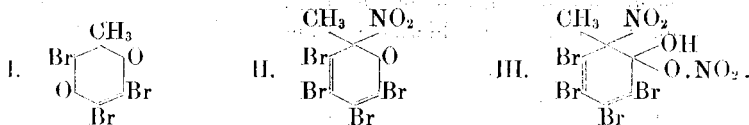
93. Th. Zincke und W. Klostermann: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von *o*-Alkylphenolen.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

Unsere Versuche beziehen sich vorläufig auf das Tetrabrom-*o*-kresol; es konnte aber festgestellt werden, daß auch andere Phenole, welche Alkyl und Hydroxyl in *o*-Stellung enthalten, in gleicher Weise mit Salpetersäure reagieren, so z. B. das Tribrom-*p*-xylenol ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 4$ ).

Bei energischer Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure (D. 1.48—1.5) auf Tetrabrom-*o*-kresol entsteht bekanntlich Tribrom-*p*-toluchinon (Formel I); läßt man die Salpetersäure aber in der Kälte einwirken, so bildet sich ein Tetrabrom-chinitrol, dem wir aus noch zu besprechenden Gründen die Formel II geben. Bleibt dieses Chinitrol längere Zeit mit der Salpetersäure in Berührung, so nimmt es ein Mol. Säure auf und geht in eine Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$  über. Ihrem Verhalten nach ist sie noch ein Benzolderivat und mag vorläufig durch die Formel III ausgedrückt werden.



Anders gestaltet sich der Verlauf der Reaktion, wenn die Einwirkung der Salpetersäure bei Gegenwart von Eisessig stattfindet. In der Kälte entsteht auch hier als erstes Produkt das Chinitrol (II); die Reaktion kann aber leicht weiter geführt werden, wobei sich eine Verbindung bildet, welche ebenfalls die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6$  besitzt. Sie ist durchsich verschieden von der unter III formulierten, läßt sich aber aus dieser durch Einwirkung von Soda und von Eisessig-Salpetersäure darstellen. Ein Benzolderivat dürfte in ihr nicht mehr vorliegen; vielleicht entspricht sie der Formel:

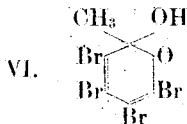
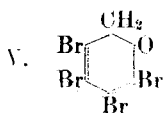


Von diesen Verbindungen ist zunächst das Chinitrol (II) genauer untersucht worden; es zeigt verschiedene Umwandlungen. In einigen Reaktionen gleicht es der entsprechenden Verbindung der Parareihe<sup>1)</sup>, in anderen weicht es davon ab. Durch Reduktion wird das Chinitrol wieder in Tetrabrom-*o*-kresol zurückverwandelt; beim Behandeln

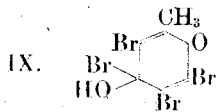
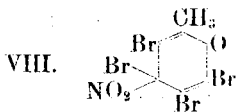
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **341**, 326.

mit Methylalkohol oder wasserhaltigem Äther geht es unter Abspaltung von salpetriger Säure in das zugehörige *o*-Methylenchinon (V) über, das wenig reaktionsfähig ist. Beim Kochen des Chinitrols mit Benzin oder Benzol entweichen braune Stickoxyde, und es entsteht eine Verbindung, welche wir für das entsprechende Chinol halten (VI). Wird das Chinitrol geschmolzen, so entweichen ebenfalls nitrose Gase, und neben viel dunkelroter Schmiere bildet sich Tribrom-*p*-toluchinon (I).

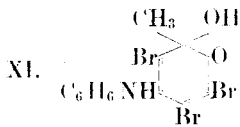
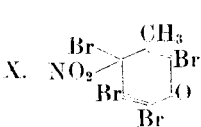
Sehr eigenartig ist des Verhalten des Chinitrols gegen alkoholisches Alkali; in glatter Reaktion geht es in Tribrom-nitro-*o*-kresol über, welches sich leicht zur Amidoverbindung reduzieren und dann durch Oxydation mit Eisenchlorid in Tribrom-*p*-toluchinon (I) umwandeln läßt; es muß ihm somit die Formel VII zukommen.



Diese Umwandlung des Chinitrols und die Überführung des Chinols in Tribrom-*p*-toluchinon (I) unter dem Einfluß von Schwefelsäure scheinen gegen die oben gegebene Formulierung dieser Verbindungen zu sprechen; hiernach könnten beide Paraderivate sein.



Als beweisend für die Auffassung des Chinitrols (II) erscheint uns die Tatsache, daß es leicht salpetrige Säure abspaltet und dabei in ein Methylenchinon (V) übergeht, während eine Verbindung von der Formel VIII, nach dem Verhalten des entsprechenden *m*-Kresolderivats (X) zu urteilen, in anderer Weise reagieren muß. Unter gleichen Bedingungen gibt das Metaderivat Tribrom-*p*-toluchinon (I).



Faßt man aber das Chinitrol als Orthoverbindung auf, so muß auch das Chinol eine solche sein, obwohl es beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure in Tribrom-*p*-toluchinon (I) übergeht. Auf andere Weise hat sich diese Abspaltung von Bromwasserstoff nicht erreichen lassen; mit Anilin entsteht ein Anilid, welchem

wir die Formel XI geben, während eine Verbindung von der Formel IX Bromwasserstoff hätte verlieren müssen.

Bei dem Übergang des Chinitrols und des Chinols in *p*-Verbindungen (VII und I) wird es sich jedenfalls um Umlagerungen handeln, wie sie bei *o*-Chinonderivaten öfter beobachtet worden sind.

Mit dem Salpetersäure-Chinitrol (Formel III) sind bis jetzt nur wenig Umwandlungen ausgeführt worden. Als Benzolderivat gibt es sich dadurch zu erkennen, daß es beim Erhitzen mit verschiedenen Lösungsmitteln Chinol (VI) gibt, und daß es durch heiße Salpetersäure in Tribrom-*o*-toluchinon übergeführt werden kann. Von Alkali wird es weitgehend zersetzt, während Soda es in die gleichzusammengesetzte Verbindung IV umwandelt — eine Umwandlung, die unter Aufnahme und Abspaltung von Wasser vor sich gehen muß (vergl. unten).

Das durch Formel IV ausgedrückte Salpetersäurederivat ist jedenfalls interessant, hat aber noch nicht eingehend untersucht werden können. Mit Alkali reagiert es sehr heftig unter Bildung eigenartig riechender Substanzen; in Soda löst es sich zunächst ohne Veränderung, beim Stehen der Lösung tritt Zersetzung ein. Konzentrierte Schwefelsäure führt beim Erwärmen Abspaltung von Kohlendioxyd und Stickoxyden herbei; die entstehende Verbindung ergab Analysenwerte, die für die Zusammensetzung  $C_5HBr_4O$  stimmen. Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Verbindung IV beweist, daß sie kein Benzolderivat mehr ist; bei ihrer Bildung muß eine Spaltung des Sechsringes eingetreten sein. Dem Anschein nach bildet sie sich direkt aus dem Chinitrol unter dem Einfluß von Essigsäure und Salpetersäure; sie läßt sich aber auch aus der Verbindung III darstellen, und gerade diese Bildungsweise wirft etwas Licht auf ihre Konstitution.

Mit Anilin gibt die Verbindung IV zwei Anilide, ein rotes von der Formel  $C_{19}H_{16}BrN_3O_4$  und ein gelbes bromfreies:  $C_{19}H_{17}N_3O_5$ . Beide Verbindungen dürften unter Ringschluß entstanden sein; das rote Anilid entsteht auch aus dem Salpetersäurederivat III.

### Experimenteller Teil.

#### Tetrabrom-*o*-methylchinitrol (Formel II).

20 g Tetrabrom-*o*-kresol werden in 100 ccm Eisessig möglichst fein verteilt und unter Schütteln und Kühlen mit Wasser 8 ccm Salpetersäure von 1.5 spez. Gew. zugesetzt. Es tritt rasch Lösung ein, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Chinitrols, die durch Zusatz von 20 ccm Wasser beschleunigt wird. Nach viertel-

stündigem Stehen wird abgesaugt, mit etwas Eisessig gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 15 g.

Die Mutterlauge enthält verschiedene Nebenprodukte; der Hauptsache nach bestehen sie aus wechselnden Mengen von Chinol und dem unten beschriebenen Tribrom-nitro-*o*-kresol.

Das Chinitrol bildet ein schweres, schwefelgelbes Krystallpulver; bei 71° sintert es zusammen und zersetzt sich dann unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe. In Äther, Benzol, Aceton ist es leicht löslich, weniger in Benzin und Eisessig. Beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln tritt bald Gelbfärbung und Entwicklung von Stickoxyden ein. Beim Aufbewahren verharzt es unter Rotfärbung.

$C_7H_3Br_4NO_3$ . Ber. Br 68.21, N 3.00.

Gef. » 68.19, » 3.24.

Die wichtigeren Umwandlungen des Chinitrols sind oben erwähnt worden.

#### Tetrabrom-*o*-methylenchinon (Formel V).

(Tetrabrom-*o*-chinonmethid.)

Aus dem Chinitrol durch Einwirkung von wasserhaltigem Äther oder von Methylalkohol darstellbar. Im ersteren Fall erhält man es in gelblichen, glänzenden Blättchen, im zweiten als schwefelgelbes, körniges Pulver. Auf 5 g Chinitrol werden 50 ccm Äther angewendet, es tritt Lösung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Chinon ab, welches durch Waschen mit Äther gereinigt wird. Ausbeute bis zu 3 g. Die Mutterlauge enthält eine entsprechende Menge von Chinol. Bei Anwendung von Methylalkohol muß man das Chinitrol einige Zeit mit 5 Teilen Alkohol erwärmen. Die Ausbeute ist hier nahezu die berechnete.

Das Methylenchinon schmilzt unscharf gegen 130°, in Benzol und Aceton ist es leicht löslich, schwerer in Benzin, Äther, Alkohol.

$C_8H_2Br_4O$ . Ber. C 19.91, H 0.48, Br 75.82.

Gef. » 19.97, » 1.00, » 75.63.

Mit Aceton entsteht ein Kondensationsprodukt; im übrigen zeigt die Verbindung die gleiche Indifferenz, wie andere *o*-Methylenchinone.

#### Tetrabrom-*o*-methylchinol (Formel VI).

Man kocht das Chinitrol mit 6 Teilen Benzin am umgekehrten Kühler, bis die Entwicklung der rotbraunen Dämpfe aufhört, läßt erkalten und krystallisiert die ausgeschiedene rote Krystallmasse unter Zusatz von Tierkohle aus Benzol-Benzin um. Die Ausbeute beträgt gegen 40% der berechneten.

Auch aus dem Salpetersäure-Chinitrol (III) kann es vorteilhaft dargestellt werden. Man kocht mit 5 Teilen Benzol bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, fügt Benzin zu und verfährt dann wie oben. Die Ausbeute ist etwas besser.

Das Chinol krystallisiert aus Benzol-Benzin in langen, glänzend gelben Nadeln, welche an der Luft verwittern; aus Eisessig in dicken, luftbeständigen Nadeln vom Schmp. 135—136°. In Äther und in Benzol ist das Chinol leicht löslich, weniger leicht in Benzin, Alkohol und Eisessig.

$C_7H_4Br_4O_2$ . Ber. C 19.10, H 0.92, Br 72.71.

Gef. » 19.19, » 0.99, » 72.72.

Von Alkali wird das Chinol unter Bildung leicht löslicher, nicht krystallisierbarer Produkte gelöst; beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Schwefelsäure geht es unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Tribrom-*p*-toluchinon über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bleibt es unverändert, mit Acetylchlorid entsteht eine Acetylverbindung, mit Anilin ein Anilid. Durch Reduktion mit Zinnchlorür bildet sich Tetrabrom-*o*-kresol.

Acetylverbindung, durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Eisessig gereinigt. Kleine, schwach gelbe Blätter vom Schmp. 110°.

Anilid (Formel XI). In Eisessiglösung in der Kälte hergestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 160—161°.

$C_{13}H_{10}Br_3NO_2$ . Ber. Br 53.19. Gef. Br 53.19.

### 2.3.6-Tribrom-5-nitro-*o*-kresol (Formel VII).

Chinitrol wird in Alkohol, der mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Natronlauge (10-prozentig) versetzt ist, so lange eingetragen, als es sich noch leicht löst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Zur Reinigung wird das ausgeschiedene Produkt aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Das Tribrom-nitro-*o*-kresol bildet derbe, feste, weiße Nadeln, welche bei 177° unter Rötung und starker Gasentwicklung schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzin, löst es sich leicht, die Alkalisalze sind rot gefärbt.

$C_7H_4Br_3NO_3$ . Ber. C 21.54, H 1.03, Br 61.50.

Gef. » 21.76, » 1.15, » 61.66.

Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es leicht reduziert; das entstehende Tribrom-amido-*o*-kresol krystallisiert in langen, glänzenden Nadeln; bei der Oxydation mit Eisenchlorid gibt es in glatter Reaktion Tribrom-*p*-toluchinon.

### Salpetersäure-Tetrabrom-*o*-methylchinitrol (Formel III).

Die Darstellung dieser Verbindung bietet insofern einige Schwierigkeiten, als es schwer ist, das Ende der Reaktion zu erkennen. Man trägt unter gutem Umschütteln und Kühlen mit Wasser 1 Teil Tetrabrom-*o*-kresol in 5 Teile Salpetersäure (D. 1.46—1.48) ein; es erfolgt keine Lösung, aber in einigen Stunden ist alles in Chinitrol umgewandelt. Die Mischung bleibt jetzt unter häufigem Umschütteln 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, die körnigen Krystalle des Chinitrols verschwinden nach und nach und werden durch größere durchsichtige ersetzt. Kann man kein Chinitrol mehr erkennen, so wird abgesaugt und mit Salpetersäure (D. 1.4) nachgewaschen. Bei gut verlaufener Reaktion ist die Ausbeute nahezu die berechnete.

Die Verbindung bildet derbe, farblose Krystalle, welche bei 99° unter Entwicklung von roten Dämpfen schmelzen. Beim Erwärmen mit verschiedenen Lösungsmitteln tritt rasch Zersetzung ein: es bildet sich dabei immer Chinol. Ein Umkrystallisieren ist aus diesem Grunde schwierig und mit Verlusten verbunden. Am besten gelingt die Reinigung durch Lösen in warmem Benzol und Zusatz von Benzin: es scheiden sich farblose Nadeln aus. Die Mutterlauge kann auf Chinol verarbeitet werden.

$C_7H_4Br_4N_2O_6$ . Ber. C 15.79, H 0.76, Br 60.1, N 5.28.  
Gef. » 15.65, » 0.88, » 60.0, » 4.98.

Eine direkte Reduktion der Verbindung zu Tetrabrom-kresol ist nicht gelungen, sie kann aber mit Hilfe des Chinols erreicht werden. (Vergl. im übrigen die Einleitung.)

### Salpetersäure-Spaltungsprodukt (Formel IV).

Diese Verbindung kann aus der vorhergehenden durch Einwirkung von Soda erhalten werden. Bequemer stellt man sie direkt aus dem Tetrabrom-*o*-kresol dar. Man verteilt 10 g fein in 50 g Eisessig und setzt ohne zu kühlen 10 ccm Salpetersäure (D. 1.5) zu. Die entstandene warme Lösung bleibt 15—20 Minuten stehen und wird dann mit 20 ccm Wasser versetzt, wodurch keine Trübung entstehen darf. Nach einigen Stunden erfolgt Krystallabscheidung; man setzt jetzt noch einmal 20 ccm Wasser hinzu, läßt 10—12 Stunden stehen, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und wäscht mit verdünntem Eisessig nach. Die Ausbeute beträgt 6—7 g, die Laugen enthalten Produkte, die mit Äther ausgeschüttelt werden können; sie sind noch nicht untersucht.

Das Spaltungsprodukt bildet, auf die angegebene Weise hergestellt, dicke weiße Nadeln, die bei 139° unter lebhafter Entwicklung brauner Dämpfe schmelzen. In Aceton ist es leicht löslich, weniger

leicht in Benzol und in Eisessig. Aus beiden Lösungsmitteln kann es in kleinerer Menge und bei genügender Vorsicht umkristallisiert werden; bei längerem Erwärmen tritt Zersetzung unter Entwicklung roter Dämpfe ein.

$C_7H_4Br_4N_2O_6$ . Ber. C 15.79, H 0.76, Br 60.10, N 5.28.  
Gef. » 15.98, » 1.00, » 59.69, » 4.96.

Eine Rückverwandlung dieser Verbindung in Tetrabrom-*o*-kresol ist bis jetzt nicht gelungen. Charakteristisch ist die Einwirkung von Alkali, die unter Aufbrausen und Bildung stark riechender Verbindungen erfolgt. Noch heftiger verläuft die Einwirkung von Anilin; befeuchtet man die Verbindung mit Anilin, so tritt nach kurzer Zeit heftige Verpuffung unter Entwicklung dicker Dämpfe ein. Die in der Einleitung erwähnten Anilide wurden in ätherischer Lösung dargestellt.

#### 94. M. Scholtz und E. Wassermann: Stereoisomerie bei Verbindungen mit fünfwertigem asymmetrischem Stickstoffatom und asymmetrischem Kohlenstoffatom.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald, pharm. Abteilung.]

(Eingegangen am 5. Februar 1907.)

Die Anzahl der in die optischen Antipoden gespaltenen asymmetrischen Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs ist heute schon eine ziemlich große, und es hat den Anschein, daß die Erscheinung der optischen Aktivität bei den asymmetrischen Stickstoffverbindungen ebenso allgemein ist, wie bei den Kohlenstoffverbindungen. Vor zwei Jahren zeigte der eine von uns, daß auch bei der Neubildung eines asymmetrischen Stickstoffsystems in einer Verbindung, die ihre optische Aktivität einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verdankt, dieselben Erscheinungen auftreten, wie bei der Neueinführung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in eine schon aktive Verbindung, d. h. es entstehen hierbei zwei, durch Löslichkeit und Schmelzpunkt verschiedene Verbindungen, die auch verschiedenes, aber nicht entgegengesetztes Drehungsvermögen aufweisen<sup>1)</sup>.

Die Versuche wurden damals am Coniin und Conhydrin durchgeführt, die, durch Alkylierung in tertiäre Basen übergeführt, bei der Addition von Jodalkyl in allen denjenigen Fällen zwei stereoisomere Verbindungen liefern, in denen das Stickstoffatom an fünf verschie-

<sup>1)</sup> M. Scholtz, diese Berichte. **37**, 3627 [1904]; **38**, 595, 1289 [1905]; vergl. auch Jones, Proc. Cambr. Philos. Soc. **12**, 466 [1904].