

Über einige Derivate der β -Kresotinsäure

von

phil. stud. **Max Fortner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

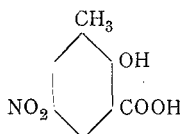
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Gegensatze zu der schon gründlich studierten Salicylsäure ist das Gebiet der Kresotinsäuren, namentlich das der β -Kresotinsäure $\text{COOH}:\text{OH}:\text{CH}_3 = 1:2:3$ noch wenig eingehend untersucht worden.

Über Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, einige Substitutionsproducte der letztgenannten Säure zu studieren, da es von Interesse war, den Einfluss der zum Hydroxyle der Salicylsäure orthoständigen Methylgruppe kennen zu lernen.

Die inzwischen von Einhorn,¹ ferner von Thiele und Eichwede² auf diesem Gebiete veröffentlichten Arbeiten deckten sich zum Theile mit den von mir bereits gefundenen Resultaten, zum Theile ergaben sich auch im weiteren Verlaufe meiner Arbeit Differenzen, deren Darlegung mir in den folgenden Blättern gestattet sei.

Nitro-*o*-Kresotinsäure.



Was zunächst die Nitrierung der *o*-Kresotinsäure anlangt, ergab mir die von Einhorn angegebene Methode, bei wieder-

¹ Ann., Bd. 311, S. 47.

² Ann., Bd. 311, S. 377.

holten Versuchen, insofern ein abweichendes Resultat, als die Nitrokresotinsäure durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol allein nicht rein erhalten werden konnte. Bei möglichst genauer Einhaltung der Vorschrift war die gewonnene Säure immer ein intensiv gelb gefärbter Körper, dessen Gelbfärbung durch Umkrystallisieren nicht zu beseitigen war, und dessen Schmelzpunkt tiefer, als der von Einhorn angegebene gefunden wurde. Da die Analyse auch einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergab, dürfte die Substanz durch geringe, aber schwer zu entfernende Mengen eines höher nitrirten Körpers verunreinigt gewesen sein.

Eine gute Methode, die genannte Säure rein zu erhalten, ergab sich durch Acetylierung und nachfolgende Verseifung. Die so behandelte Säure stellt weiße, kaum einen Stich ins Gelbliche zeigende, glänzende Nadelchen dar, die den von Einhorn angegebenen Schmelzpunkt (199°) aufwiesen.

Äthylester der Nitro-*o*-Kresotinsäure.

Einhorn gelang die Esterificierung der Nitro-*o*-Kresotinsäure mit Alkohol und Salzsäuregas nicht, und er stellte den Ester durch Nitrierung des *o*-Kresotinsäureäthylesters dar. Bei den von mir diesbezüglich unternommenen Versuchen konnte ich die Nitro-*o*-Kresotinsäure mit Alkohol und Salzsäuregas zuerst unter Zusatz von dreiprocentiger Schwefelsäure verestern, wobei es sich aber zeigte, dass ein erhöhter Zusatz von Schwefelsäure (etwa bis 20%) die Ausbeute an Ester wesentlich verbesserte. Die Sättigung mit Salzsäuregas wurde zuerst in der Kälte, sodann in der Siedehitze und hernach wieder in der Kälte vorgenommen. Der auf diesem Wege dargestellte Ester entstand in guter Ausbeute.

Ich habe mich überzeugt, dass die Esterification mit Alkohol und Salzsäure allein, ohne Anwendung von Schwefelsäure, wenn auch nicht in so guten Ausbeuten, möglich ist.

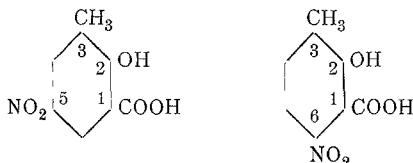
Die Bestimmung der Methoxylgruppe ergab nachstehendes Resultat:

0·1002 g gaben 0·103 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N$	Gefunden
C_2H_5O	20·0	19·77

Auf Grund der Beobachtung, dass die Esterificierung der Säure auf directem Wege nicht gelang, kommt Einhorn, indem er ausdrücklich sagt, dass er Versuche zur Ermittlung der Stellung der Nitrogruppe nicht unternommen habe, zu dem Schlusse, es sei für die Stellung der Nitrogruppe außer dem zu erwartenden Orte 5, entsprechend dem V. Meyer'schen Esterificierungsgesetze auch noch der Ort 6 in Betracht zu ziehen, wie aus nachstehendem Schema ersichtlich ist:



Die Möglichkeit der Esterificierung der Nitro-*o*-Kresotinsäure mit Alkohol und Salzsäure lässt, mit Beziehung auf V. Meyer's Esterificierungsgesetz die Stellung in 6 außer Betracht fallen, und es kommt somit der Ort 5 in Frage. Der Beweis für diese Stellung konnte auf zweifachem Wege erbracht werden.

Der Äthylester der Nitro-*o*-Kresotinsäure wurde mit Zinn und Salzsäure, bei gleichzeitiger Überschichtung mit Äther,¹ zu der entsprechenden Aminoverbindung reducirt. Letztere zeigte den Schmelzpunkt 106°, also um 4° höher als der von Einhorn gefundene.

Dieser Aminoester wurde nun nach der Sandmeyer'schen Methode diazotirt und bromirt. Ein Gemisch von 4 g Kupferspänen, 9 g Bromkalium, 3 g Kupfersulfat, 3 g Schwefelsäure und 18 g Wasser wurde in einem Kolben am Rückflusskühler bis annähernd zur Entfärbung gekocht, sodann 4 g des gut zerriebenen Aminoesters, bei gleichzeitiger Entfernung der Flammen, zugesetzt, wieder bis fast zum Sieden erhitzt und

¹ Ann., 211, 49.

allmählich eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 8 g Wasser unter kräftigem Umschütteln zugeträufelt, wobei eine ziemlich heftige Entwicklung von Stickoxyd und Stickstoff eintrat. Nach dem Erkalten wurde der ganze Kolbeninhalt mit Äther tüchtig ausgeschüttelt und der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine rothe, zähe, von Krystallen durchsetzte Schmiere, deren Trennung auch bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht möglich war. Die Trennung gelang jedoch vollständig durch Übertreiben mit Wasserdampf. Zu diesem Zwecke wurde der gesammte Rückstand der ätherischen Lösung in einem Kolben in Wasser suspendiert und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis nichts mehr übergieng. Das Destillat zeigte weiße, im Wasser suspendierte Krystalle, während im Kolben die Schmiere zurückgeblieben war. Von den letztgenannten Krystallen wurde nun abfiltriert und dieselben aus Alkohol umkrystallisiert.

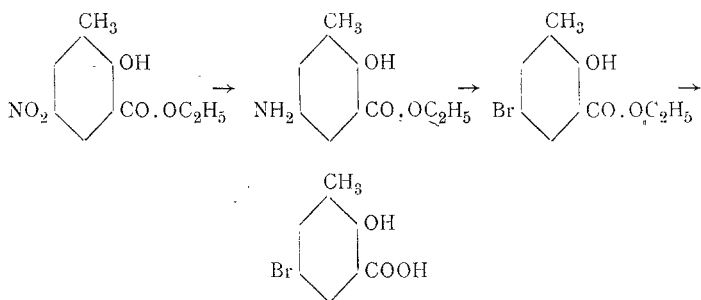
Diese stimmten in Aussehen, Farbe und Schmelzpunkt vollkommen mit dem von Thiele und Eichwede dargestellten Äthylester der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure überein, deren Constitution erwiesen ist, durch die Überführung in dasjenige Bromnitrokresol, welches als *p*-Brom-*o*-Nitro-*o*-Kresol bekannt ist. Eine Mischung des durch Diazotierung erhaltenen 5-Brom-*o*-Kresotinsäureäthylesters und des auf directem Wege dargestellten Esters ergab keine Änderung im Schmelzpunkte, nämlich 75°.

Der durch Diazotierung gewonnene Ester der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure wurde nun durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler verseift. Aus der alkalischen Lösung wurde sodann die Säure durch verdünnte Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die so erhaltene Säure zeigte, abgesehen von dem etwas höher liegenden Schmelzpunkte, dieselben Eigenschaften wie die von Thiele und Eichwede bereits beschriebene *p*-Brom-*o*-Kresotinsäure. Ich fand den Schmelzpunkt bei 236°,¹ gegen den angegebenen von 231 bis 232°.

¹ Der höhere Schmelzpunkt wurde auch bei dem durch Bromierung der *o*-Kresotinsäure gewonnenen Präparate beobachtet.

Das Resultat vorstehender Untersuchung ergibt also für die Stellung der Nitrogruppe unzweifelhaft den Ort 5, entsprechend dem Schema:



Der zweite Weg zur Beweisführung für die Stellung der Nitrogruppe bot sich in der 5-Amino-*o*-Kresotinsäure, die von R. Nietzki und F. Ruppert¹ zuerst auf folgendem Wege dargestellt worden war. Orthokresotinsäure wird mit Diazobenzol condensiert. Der entstandene Farbstoff geht bei der Reduction mit Zinnchlorür in Amino-*o*-Kresotinsäure über.

Die genannten Autoren zeigten, dass diese bei der Destillation mit Kalkhydrat ein Amino-*o*-Kresol liefert, das bei der Oxydation Toluchinon gibt. Die Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxyl ist durch die eben geschilderte Umsetzung erwiesen. Es handelte sich jetzt darum, festzustellen, ob der Amino-*o*-Kresotinsäureäthylester, dessen Darstellungsweise bereits eingangs dieser Abhandlung beschrieben worden ist, bei der Verseifung die von Nietzki und Ruppert dargestellte *p*-Amino-Kresotinsäure oder ein Isomeres liefern würde. Die Ausführung des Versuches ergab eine Amido-*o*-Kresotinsäure, welche mit der bereits erwähnten *p*-Amino-*o*-Kresotinsäure identisch ist.

Da nun der Amino-*o*-Kresotinsäureäthylester durch Reduktion aus dem Nitro-*o*-Kresotinsäureester entstanden ist und durch Verseifung die 5-Amido-*o*-Kresotinsäure lieferte, so kommt auch der Nitrogruppe die Parastellung zum Hydroxyl, d. h. der Ort 5 zu.

5-Nitro-Acetyl-*o*-Kresotinsäure.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäure wurde mit der ungefähr sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid, worin sie sich rasch löst, eine Stunde lang am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten, die Lösung nach dem Erkalten in Wasser eingegossen und so lange mit demselben geschüttelt, bis das Essigsäureanhydrid in Lösung gegangen war. Aus der essigsäuren Lösung, die sich während dieses Processes erwärmt hat, scheiden sich beim Abkühlen büschelförmig zusammengesetzte Krystallmassen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus nur durch wenig Wasser verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 142° zeigten und schwach gelblich gefärbt waren.

Der Acetylkörper ist löslich in Alkohol, weniger in Eisessig und Wasser. Mit Eisenchlorid gibt er keine Farbreaktion.

- I. 0·2384 g gaben 0·4355 g Kohlendioxyd und 0·085 g Wasser.
 II. 0·235 g gaben 12 cm^3 Stickstoff bei 21° und 749 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$	Gefunden	
		I	II
C	50·21	49·84	—
H	3·77	3·97	—
N	5·86	—	5·8

Das Acetylproduct gibt, wie schon erwähnt, ein gutes Mittel an die Hand, die *p*-Nitro-*o*-Kresotinsäure rein zu erhalten.

Versuch der Bromierung der 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure.

Sehr energischen Widerstand setzt die Nitrokresotinsäure der Einführung von Halogen entgegen; ebenso gestattet, wie später gezeigt werden wird, die 5-Brom-*o*-Kresotinsäure die Einführung einer Nitrogruppe nicht.

Die in ersterer Hinsicht unternommenen Versuche verliefen resultatlos und ich möchte in Kürze die Art und Weise der

hiebei in Anwendung gekommenen Mittel anführen, um darzuthun, ein wie großer Widerstand der Einführung von Brom entgegengesetzt wird.

1. 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure wurde in der 10fachen Menge Eisessig gelöst, mit der berechneten Quantität Brom in Eisessig unter Zusatz eines Tropfens Bromwasserstoffsäure versetzt, einige Stunden stehen gelassen und sodann durch 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

2. Die Säure wurde mit Brom im Überschusse unter Zusatz eines Körnchens Aluminiums versetzt, am Wasserbade erhitzt, wobei zwar reichlich Bromwasserstoff entweicht, aber aus dem Rückstande kein brauchbares Product isoliert werden konnte; ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure konnte zurückgewonnen werden.

3. Derselbe Versuch wie in 2, mit Ersatz des Aluminiums durch Jod, ergab ein ähnliches Resultat.

4. Die Säure wurde im Bombenrohre in Eisessiglösung mit der molecularen Menge Brom und einer Spur Jod durch 2 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich Druck in demselben, aber auch dieser Versuch war ohne den gewünschten Erfolg geblieben.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid.

Die vor kurzem von H. Meyer im hiesigen Laboratorium studierte Methode zur Darstellung von Chloriden organischer Säuren mittels Thionylchlorid ermöglichte es mir, auf verhältnismäßig einfache Weise eine Reihe von Derivaten der 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure herzustellen, deren Darstellung mit Benützung von Phosphorpentachlorid voraussichtlich, wie die Erfahrungen bei der Salicylsäure lehren, große Schwierigkeiten sich entgegengestellt hätten.

Was zunächst das Chlorid der *p*-Nitro-*o*-Kresotinsäure als Ausgangsmaterial für die im folgenden zu beschreibenden Derivate betrifft, so war dasselbe, wie Meyer¹ bereits beiläufig mitgetheilt hat, durch Lösen und Kochen der Nitro-*o*-Kresotinsäure in Thionylchlorid leicht zu erhalten. Nach Entfernung

¹ Monatshefte für Chemie, 22.

des größten Theiles des überschüssigen Thionylchlorids bot das Chlorid eine Masse von kleinen, schwach gelblichweißen Krystallen vom Schmelzpunkte 86 bis 88° und von einem eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruche. Die Ausbeute ist quantitativ, was aus folgendem Versuche hervorgeht. Eine gewogene Menge der nitrierten Kresotinsäure wurde in einem gewogenen Rohre mit Thionylchlorid behandelt und das Rohr nach vollendeter Reaction und Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids wieder gewogen.

0·5055 g Säure gaben 0·5484 g Chlorid, was einer Ausbeute von 99·1% entspricht. Das Product wurde direct zur Analyse verwendet, welche Aufschluss über die Reinheit desselben gibt.

I. 0·1491 g Chlorid gaben 0·0992 g Chlorsilber.

II. 0·2184 g Chlorid gaben 12·8 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 24° und 745 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_6O_4NCl$	Gefunden	
		I	II
Cl	16·48	16·44	—
N	6·49	—	6·50

Das Chlorid ist leicht löslich in Benzol, wobei natürlich vollkommen getrocknetes Benzol in Anwendung kommen muss und krystallisiert daraus, über Paraffin gestellt, in wohlausgebildeten, rhombischen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft rasch verwittern, dabei weiß und undurchsichtig werdend.

Der Äthylester, der durch Eintragen des Chlorids in absolutem Alkohol dargestellt wurde, zeigte übereinstimmende Eigenschaften mit jenen des auf anderem Wege dargestellten Präparates. Erwähnt sei nur, dass derselbe in quantitativer Ausbeute nach vorstehender Methode erhalten wurde.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäureamid.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid wurde unter Kühlung in concentrirtes Ammoniak eingetragen, wobei eine ziemlich heftige Reaction eintrat. Von dem festen Körper, der sich so-

gleich ausschied, wurde abfiltriert und das Filtrat unter wiederholtem Wasserzusatz bis zur völligen Verjagung des Ammoniaks eingedampft, wodurch sich noch weiter feste Substanz abschied.

Die vereinigten Substanzmengen wurden nun aus 96procentigem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper ist darin ziemlich schwer löslich, ebenso wie in Eisessig und krystallisiert in kleinen Kryställchen von gelblicher Farbe aus, deren Schmelzpunkt 231° ist.

0·1256 g gaben $16\cdot3\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 22° und 741 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	Gefunden
N	14·29	14·35

Mit Eisenchlorid gibt das Amid eine intensive Rothfärbung.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäureanilid.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid wurde in trockenem Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Anilin in Benzol versetzt, kurze Zeit zur Förderung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt und vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert. Das Filtrat ist roth gefärbt. Das Benzol wurde nun abdestilliert und der Rückstand in 96procentigem Alkohol aufgenommen. Es ist darin schwer löslich und krystallisiert daraus rasch in schwach gelblich gefärbten, filzigen Nadeln vom Schmelzpunkte 208° . Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

- I. 0·1442 g gaben 0·3266 g Kohlendioxyd und 0·0598 g Wasser.
- II. 0·1072 g gaben $10\cdot3\text{ cm}^3$ Stickstoff, gemessen bei 23° und 746 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$	Gefunden	
		I	II
C	61·77	61·72	—
H	4·42	4·57	—
N	10·3	—	10·54

Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung des Anilids dunkelroth mit einem schwachen Stich ins Violette.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurepiperidid.

5-Nitro-*o*-Kresotinsäurechlorid wurde in Benzol gelöst und langsam die berechnete Menge Piperidin zugesetzt, das Ganze kurze Zeit gelinde erwärmt und vom ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltriert. Von dem Filtrate wurde das Benzol nun abdestilliert; es hinterließ eine harzige Schmiere von gelblicher Färbung. Dieselbe konnte durch Lösung in Alkohol leicht zum Krystallisieren gebracht werden. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Stehen kleine, schwach gelblich gefärbte, glänzende Krystalle ab, die ziemlich spröde sind und beim Zerreiben ein voluminöses Pulver liefern. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°.

- I. 0·2395 g gaben 0·5155 g Kohlendioxyd und 0·1285 g Wasser.
 II. 0·3418 g gaben 32·4 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 21° und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$	Gefunden	
		I	II
C.....	59·09	58·8	—
H.....	6·06	5·9	—
N.....	10·61	—	10·65

Falls ein Überschuss von Piperidin angewendet wird, ist es erforderlich, die Benzollösung vor dem Abdestillieren mit verdünnter Salzsäure auszuschütteln.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Piperidids ebenfalls Rothfärbung, doch fehlt der Stich ins Violette, welchen die 5-Nitro-*o*-Kresotinsäure bei dieser Reaction zeigt.

Di-5-Nitro-*o*-Kresotinsäurephenylhydrazid.

Das Zusammenbringen von Nitrosäurechlorid mit Phenylhydrazin geschah ebenfalls wieder in Benzollösung. Das Reaktionsgemisch wurde kurze Zeit am Wasserbade erwärmt vom

ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Benzols, bildete der Rückstand eine roth gefärbte, zähflüssige Schmiere. Mit Alkohol am Wasserbade übergossen, verwandelte sich dieselbe sogleich zum größeren Theile in winzige, schwach gelblich gefärbte Krystalle, die sich in heißem Alkohol ziemlich schwierig lösen, weshalb eine Trennung von anhaftenden Verunreinigungen leicht möglich ist. Auch in heißem Eisessig ist der Körper schwer löslich und krystallisiert aus beiden Solventien langsam in den schon erwähnten kleinen Kryställchen, die ein feines Pulver darstellen vom Schmelzpunkte 255° unter Zersetzung. Die Analyse ergab ein Resultat, aus welchem hervorgeht, dass nicht ein, sondern zwei Nitrokresotinsäurereste in das Phenylhydrazin eingetreten waren.

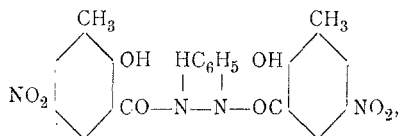
- I. 0.1182 g gaben 0.2455 g Kohlendioxyd und 0.0445 g Wasser.
 II. 0.106 g gaben 11.6 g Stickstoff, gemessen bei 22° und 747 mm Barometerstand.
 III. 0.1385 g gaben 16.5 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 21° und 749 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

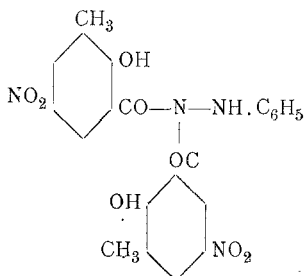
	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$	Gefunden		
		I	II	III
C	56.65	56.60	—	—
H	3.86	4.12	—	—
N	12.02	—	12.28	12.42

Da der Eintritt von zwei Säureresten in ein Molecül Phenylhydrazin zunächst der Erwärmung des Reaktionsgemisches zuzuschreiben war, wurde die Darstellung mit einem Überschusse von Phenylhydrazin, jedoch mit Ausschluss von Erwärmung wiederholt. Die Analyse stimmte mit den schon gefundenen Werten überein (Analyse III).

Versuche, um zu ermitteln, ob Phenylhydrazin bei den beschriebenen Darstellungsweisen symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert worden war, somit



beziehungsweise



entstanden ist, habe ich begonnen.

5-Brom-*o*-Kresotinsäure.

Eine zweite Reihe von Versuchen habe ich mit der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure unternommen. Ich hatte diese Substanz noch vor der Publication von Thiele und Eichwede¹ nach folgendem Verfahren dargestellt, welches sowohl bezüglich der erzielten Ausbeuten, als der Reinheit des Productes dem der genannten Autoren nicht nachstehen dürfte.

Feinpulverige *o*-Kresotinsäure wird in der etwa sechs- bis achtfachen Menge Chloroform suspendiert — sie ist darin ziemlich schwer löslich — und am Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Dann wird die berechnete Menge Brom, in Chloroform gelöst, in kleinen Partien zugesetzt und nun so lange gekocht, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat.

Obwohl während der ganzen Dauer der Reaction stets ziemlich viel Ungelöstes in der Flüssigkeit suspendiert war, ist die Einwirkung doch eine vollständige und glatt verlaufende.

Nach beendigter Reaction wurde der größere Theil des Chloroforms abdestilliert. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit etwas Chloroform nachgewaschen. Die Säure zeigte jetzt schon den Schmelzpunkt 236°, der durch weiteres

Umkrystallisieren nicht mehr erhöht wird; sie ist krystallinisch und von rein weißer Farbe. Die Ausbeute war fast quantitativ.

5-Brom-Acetyl-*o*-Kresotinsäure.

Die Darstellung erfolgte, wie bei der Nitrosäure. Die Essigsäureanhydrid-Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser geschüttelt. Aus der warmen, essigsäuren Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße, büschelförmig zusammengesetzte Krystallnadeln ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisieren dieselben in weißen kräftigen Nadeln vom Schmelzpunkt 155° .

- I. 0·237 g gaben 0·3801 g Kohlendioxyd und 0·0729 g Wasser.
 II. 0·1479 g gaben 0·1015 g AgBr.
 III. 0·5756 g verbrauchten $20\cdot7\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normaler KOH (Bestimmung der Acetylgruppe nach Wenzel¹).

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_4Br$	Gefunden		
		I	II	III
C	43·96	43·76	—	—
H	3·3	3·42	—	—
Br	29·31	—	29·22	—
$C_2H_4O_2$. . .	21·98	—	—	21·58

Der Acetylkörper zeigt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

5-Brom-*o*-Kresotinsäurechlorid.

Die Bromkresotinsäure wurde mit Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht. Im Gegensatz zur *p*-Nitro-*o*-Kresotinsäure, die verhältnismäßig leicht in Thionylchlorid löslich ist, setzte erstere der Lösung ziemlich lange Widerstand entgegen. Eine gewogene Probe der Säure, im ebenfalls gewogenen Rohre mit Thionylchlorid behandelt, zeigte nach vollkommener Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids ein unter dem berechneten Werte liegendes Gewicht. Die folgenden Zahlen sprechen für

¹ Monatshefte für Chemie, 1897, S. 609.

eine, wenn auch nur in geringem Maße, so doch unvollkommene Chlorierung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_6O_2BrCl$	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
Br+Cl....	46·29	43·23	43·4	43·7	44·0	44·22

Hiebei ist das Minus an Brom+Chlor jedenfalls auf Rechnung des Chlors zu setzen, da die Versuche mit vollkommen reiner Säure ausgeführt wurden.

Das Chlorid ist in Benzol leicht löslich und krystallisiert daraus, ebenso wie das Nitrokresotinsäurechlorid, in rhombischen Täfelchen, die an der Luft leicht verwittern. Der schwach aromatische Geruch tritt auch hier auf. Der Schmelzpunkt wurde bei 80 bis 85° gefunden.

Der Äthylester der 5-Brom-*o*-Kresotinsäure¹ wurde aus dem Chlorid durch Eintragen in absoluten Alkohol erhalten. Bemerkenswert ist, dass derselbe außerordentlich resistent ist. Durch zweistündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure konnte keine Verseifung erzielt werden.

5-Brom-*o*-Kresotinsäureamid.

5-Bromkresotinsäurechlorid wird unter Kühlung in concentrirtes Ammoniak eingetragen, die sogleich ausgeschiedenen und die durch Eindampfen erhaltenen Mengen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert der Körper langsam in weißen Blättchen. Der Schmelzpunkt wurde bei 75 bis 78° beobachtet.

- I. 0·188 g gaben 10·6 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 25° und 740 mm Barometerstand.
- II. 0·1043 g gaben 0·0849 g Br Ag, entsprechend 0·0361 g Br.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O_2NBr$	Gefunden	
		I	II
N	6·08	6·1	—
Br	34·78	—	34·64

¹ Ann., 311, 377.

Das Amid ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Eisenchlorid erzeugt in seiner alkoholischen Lösung zuerst Rothfärbung, die in Violett übergeht.

5-Brom-*o*-Kresotinsäureanilid.

Bromkresotinsäurechlorid wird in Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Anilin kurze Zeit am Wasserbade erwärmt, vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Das Benzol lässt beim Abdestillieren eine harzige, gelb gefärbte Schmiere zurück. Durch Lösen derselben in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser zu der heißen Lösung schieden sich bald Krystalle ab. Dieselben sind von stäbchenförmiger Beschaffenheit, weiß gefärbt, und zeigen den Schmelzpunkt 125° .

- I. 0·1935 g lieferten $8\cdot4\text{ cm}^3$ Stickstoff, gemessen bei 26° und 739 mm Barometerstand.
 II. 0·1405 g gaben 0·0865 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NBr}$	Gefunden	
		I	II
N	4·57	4·68	—
Br	26·14	—	26·19

Mit Eisenchlorid entsteht eine schön violette Farbenreaction.

5-Brom-*o*-Kresotinsäurepiperidid.

Zu der Lösung des Säurechlorids in Benzol wurde tropfenweise die berechnete Menge Piperidin zugesetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vom ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Das Benzol hinterlässt beim Verdunsten eine zähflüssige, von Krystallen durchsetzte Masse, welche durch Zusatz von Alkohol vollständig in Krystalle verwandelt wird. Aus der alkoholischen Lösung erhält man dieselben in kleinen, weißen, glitzernden Körnern, die beim Zerreiben ein voluminöses Pulver geben. Schmelzpunkt 82 bis 84° .

- I. 0·1889 g gaben 0·3591 g Kohlendioxyd und 0·0891 g Wasser.
 II. 0·1638 g gaben 0·104 g AgBr.
 III. 0·1774 g gaben 7·6 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 21° und 744 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2NBr$	Gefunden		
		I	II	III
C	52·35	51·96	—	—
H	5·37	5·24	—	—
Br	26·85	—	27·04	—
N	4·70	—	—	4·77

Auch das Piperidid zeigt mit Eisenchlorid eine schöne Violettfärbung.

Ich schließe meine Arbeit nicht, ohne vorher meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die Unterstützung, die er mir während der ganzen Dauer meiner Lernthätigkeit zukommen ließ, meinen besten Dank ausgesprochen zu haben.