

eine Möglichkeit, die jedenfalls bei diesen Versuchen in Betracht gezogen werden muss. Nach alledem scheint mir die Frage nach der Entstehung der Xanthinkörper und Eiweisskörper noch nicht endgültig entschieden zu sein; je grösser aber die Wichtigkeit derselben ist, um so weniger habe ich geglaubt, mit obigen Einwänden und Bedenken zurückhalten zu sollen.

Leipzig, den 1. Februar 1880.

61. A. Geuther: Ueber das Verhalten der Monochlortetracrylsäure beim Schmelzen.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 3. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 19. Heft des XII. Jahrgangs dieser Berichte, S. 2337, sagt Hr. Georg W. A. Kahlbaum in einer Anmerkung: „die Angabe von Geuther, dass sich die Monochlortetracrylsäure beim Schmelzen unter Abgabe von Salzsäure zersetzt, kann ich nicht bestätigen, ein in der Richtung gemachter Versuch lieferte ein negatives Resultat.“

Hier liegt ein Irrthum vor. Im VI. Bd. der „Jenaischen Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft“ S. 564 habe ich von der Monochlortetracrylsäure wörtlich folgendes angeführt: „Diese Säure bildet farblose, lange, stark lichtbrechende, nadel- oder säulenförmige, monokline Krystalle, welche bei 94° unverändert schmelzen und zwischen 206 und 211° destilliren. Dabei findet theilweise Zersetzung statt, indem unter bemerkbarem Salzsäureaustritt eine niedrig schmelzende oder flüssige Substanz gebildet wird. Das etwas schmierig erscheinende Destillat schmilzt bei 89° .“

Das „Dabei“ des vorletzten Satzes bezieht sich natürlich nur auf „Destilliren“ und nicht auf „unverändert schmelzen“.

Jena, im Februar 1880.

62. F. Beilstein: Ueber Dinitroparatoluidin.

(Eingegangen am 5. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Nitriren von *p*-Acettoluid, $C_7H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$, stellten Kuhlberg und ich ¹⁾ ein Dinitroderivat dar, das beim Verseifen ein bei 166° schmelzendes Dinitrotoluidin lieferte. Fast gleichzeitig erhielt Tiemann ²⁾ durch Reduction von Trinitrotoluol ein Dinitrotoluidin, das bei 168° schmolz. Da Tiemann auch für das nach unserem Verfahren bereitete Dinitrotoluidin den Schmelzpunkt 168°

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

²⁾ Diese Berichte III, 218.

beobachtete, so hielt man die nach beiden Verfahren dargestellten Körper für identisch. Die genauere Kenntniss der Constitution von Körpern aus der aromatischen Reihe, welche uns gegenwärtig zu Gebote steht, gestattet nun leicht nachzuweisen, dass die bis in die neuste Zeit¹⁾ festgehaltene Meinung von der Identität beider Dinitrotoluidine eine irrige ist.

Beim Nitriren von *p*-Toluidin entsteht bekanntlich²⁾ zunächst *m*-Nitro-*p*-toluidin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$. Da eine neueintretende Nitrogruppe sich zu der schon vorhandenen in die *m*-Stellung begiebt, so kann dem durch Nitriren von *p*-Toluidin bereiteten Dinitrotoluidin nur die Constitution $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2$ zukommen.

Aus der bekannten Formel des Dinitrotoluols $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2$ folgt aus dem gleichen Grunde für das Trinitrotoluol die Constitution $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot NO_2$. Nimmt man nun an, die Reduction des Trinitrotoluols vollziehe sich in derselben Weise wie jene des Dinitrotoluols, d. h. es wird zunächst die Nitrogruppe an der *p*-Stelle reducirt, so resultirt für das neue Dinitrotoluidin die Formel $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2$. Allein wenn man auch letztere Folgerung einstweilen für unbewiesen hält³⁾, so ergibt eine Vergleichung der für beide Dinitrotoluidine aufgestellten Formel doch sofort, dass von einer Identität nicht die Rede sein kann. Im Dinitrotoluidin aus *p*-Toluidin sind die Stickstoffatome benachbart gruppirt, in jenem aus Trinitrotoluol aber symmetrisch.

Um diese theoretische Folgerung durch den Versuch zu bekräftigen, hätte ich Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der beiden Dinitrotoluidine aufsuchen können. Da aber vorläufige Versuche keine besonders in die Augen fallende Unterschiede erkennen liessen, so wählte ich den viel beweisenderen Weg der Oxydation. Im Folgenden möge das Dinitrotoluidin aus *p*-Toluidin als benachbartes (*v*)-*m*-Dinitro-*p*-toluidin, jenes aus Trinitrotoluol als symmetrisches (*s*)-Dinitrotoluidin bezeichnet werden.

Darstellung von *s*-Dinitrotoluidin. Das Verfahren von Tiemann gab mir nur eine geringe Ausbeute. Ich fand es viel vortheilhafter 1 Thl. Trinitrotoluol mit 2 Thl. Weingeist anzurühren und dazu allmählich die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Mol.) in Form einer conc. wässerigen Lösung von $(NH_4)HS$ zuzufügen. Nach jedem

¹⁾ Friederici, diese Berichte XI, 1976.

²⁾ Beilstein, Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 23.

³⁾ In der Pikrinsäure, welche eine dem Trinitrotoluol analoge Lagerung der Nitrogruppen aufweist, wird bei der Bildung von Pikraminsäure zunächst eine Nitrogruppe an der Orthostelle reducirt.

