

Zusatz von Schwefelammonium reibt man den Niederschlag gut durch, lässt dann kurze Zeit stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrirten, gewaschenen Niederschlag kocht man so oft mit schwacher Salzsäure (spec. Gew. 1.05) aus, als Ammoniak noch eine Fällung verursacht. Die sauren Auszüge werden dann mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, in Chloroform gelöst. Man destillirt das Chloroform ab und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus fünfzigprocentiger Essigsäure oder aus Salzsäure (spec. Gew. 1.055) um.

s-Dinitrotoluidin krystallisirt aus siedendem Wasser in haarfeinen Nadeln, Schmelzp. 166.5—168°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure (von 50 pCt.), Benzol, Chloroform, sehr schwer in kochendem Wasser oder Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin.

Analyse: Gef. C 43.1 (statt 42.6 pCt.); H 3.7 (statt 3.6 pCt.)

Wie Friederici zeigte, geht (*v*) *m*-Dinitro-*p*-toluidin beim Kochen mit Chromsäuregemisch in Dinitro-*p*-amidobenzoësäure (Chrysanissäure) $C_6H_2 \cdot CO_2H \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2$, über. Die oben ange-
 $\begin{matrix} (1) & & (3) & & (4) & & (5) \end{matrix}$

nommene Constitution des *v*-Dinitrotoluidins erhält dadurch eine vollkommene Bestätigung.

Ganz anders verhält sich *s*-Dinitrotoluidin. Bei zwei in gleicher Weise geführten Oxydationsversuchen ging *v*-Dinitrotoluidin bei längerem Kochen mit Chromsäuregemisch in Chrysanissäure über. Das *s*-Dinitrotoluidin wurde viel heftiger vom Chromsäuregemisch angegriffen: von der so wohl charakterisirten Chrysanissäure entstand aber keine Spur. Ich erhielt ein amorphes, braunes, indifferentes, in Wasser völlig unlösliches Pulver. Die neben dem Methyl befindlichen Gruppen (NO_2 und wahrscheinlich NH_2) haben eine glatte Umwandlung der Seitenkette in CO_2H verhindert. Das *v*-Dinitrotoluidin kann dagegen regelmässig oxydirt werden. Vermuthlich ist das Oxydationsprodukt von *s*-Dinitrotoluidin eine Azoverbindung.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

63. L. W. Andrews: Ueber Aethylenjodopikrat.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Februar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine Notiz von Weddige ¹⁾ veranlasst mich, folgende erste Resultate einer Arbeit über einen nahe verwandten Gegenstand mitzutheilen.

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie 21, 127.

Aethylenjodür in Chloroformlösung wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenes, fein zerriebenes Silberpikrat ein, und bei 70—80° verläuft die Reaction glatt. Die von dem Silberjodür abgossene Chloroformlösung wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um freigewordenes Jod zu entfernen, über Chlorcalcium getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich sehr schöne, blassgelbe Krystalle in Tafeln oder Prismen abscheiden. Dieser Körper bildet, aus heissem, absoluten Alkohol einige Mal umkrystallisirt, fast farblose Nadeln, welche durch Einwirkung des Lichtes dunkel orange werden.

Eine Jodbestimmung ergab:

	I.	II.	Berechnet für
J	32.90 pCt.	33.01 pCt.	$C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_4J$ 33.16 pCt.

Die Substanz ist also Aethylenjodopikrat¹⁾ zu nennen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 69°.5. Sie ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether schwer und in Chloroform leicht löslich. Mit Cyankalium giebt sie in der Kälte einen dem pikrocyaninsauren Kalium ähnlichen Farbstoff. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak liefert sie sandige, gelbe, sublimirbare, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Krystalle, welche ich jetzt weiter untersuche.

Silberpikrat (2 Mol.) und Aethylenjodür (1 Mol.) gaben beim fünfständigen Erhitzen mit Chloroform in geschlossenen Röhren bis 100° als Hauptprodukt Aethylenjodopikrat, neben harzigen Zersetzungsprodukten und einer in Alkohol viel leichter löslichen Substanz, die genau bei 78° schmilzt. Letztere ist wahrscheinlich Aethylenpikrat, doch reichen die bis jetzt in reinem Zustande erhaltenen Quantitäten für eine Analyse nicht aus.

Aethylenbromür (mit Chloroform verdünnt) wirkt auf Kaliumpikrat bei 130° nicht ein.

Das nähere Studium dieser Körper möchte ich mir vorbehalten, und hoffe ich nächstens die Untersuchung auf die entsprechenden Aethylencyanderivate der Pikrin- und Styphninsäure auszudehnen.

Göttingen, 3. Februar 1880.

¹⁾ Der Name Jodäthylpikrat (nach der Analogie der von Weddige entdeckten Verbindungen gebildet) ist zu verwerfen, da er zwischen den möglichen Isomeren Aethylenjodopikrat und Aethylidenjodopikrat nicht unterscheidet.