

### 169. W. Staedel: Ueber das Verhalten einiger Phenoläther gegen Salpetersäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaborat. in Tübingen.]

(Eingegangen am 6. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Folgenden gebe ich einen kurzen Auszug aus einer demnächst in Liebig's Annalen zu veröffentlichenden Abhandlung. Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit mehreren Praktikanten des Tübinger Laboratoriums ausgeführt und erstreckten sich auf die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Aethyl-*p*-cresyläther (in Gemeinschaft mit Ph. Hoffmann und H. Göbel), Aethyl-*o*-cresyläther (in Gemeinschaft mit M. A. Merkin), Benzylphenyl-, Benzyl-*o*-cresyl- und Benzyl-*p*-cresyläther (in Gemeinschaft mit Fr. Fikentseher), sowie auf Methyl- und Aethyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphtyläther (in Gemeinschaft mit L. Schwab). Neu dargestellt wurden ausserdem noch Aethylen-*o*-cresyl- und Benzyl- $\beta$ -naphtyläther, sodann wurde ein sehr erheblich vereinfachtes Verfahren zur Darstellung des Benzylphenyläthers in Anwendung gebracht.

Die Aether wurden dargestellt durch Einwirkung von Methyljodid, resp. Aethylbromid oder Benzylchlorid auf die mit Methyl- resp. Aethylalkohol befeuchteten Kaliumsalze der Phenole während einiger Stunden bei Wasserbadwärme, Abdestilliren des Alkohols und überschüssig zugesetzten Alkylhaloïds, Waschen der Masse mit Wasser und nachheriges Destilliren des Aethers für sich, wie bei Aethyl-*p*- und *o*-cresyl- und Benzyl-*o*-cresyläther, oder mit Wasserdämpfen, wie beim Methyl- und Aethyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphtyläther. Nach dem Waschen des Rohproduktes wurden direkt krystallinisch erhalten der Aethylen-*o*-cresyl-Benzylphenyl-, Benzyl-*p*-cresyl- und Benzyl- $\beta$ -naphtyläther. Letztere Aether wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig gereinigt.

Noch nicht beschrieben waren seither die folgenden Aether:

Aethyl-*o*-cresyläther,  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O---} \text{C}_2\text{H}_5$ . Die Verbindung ist eine farblose, angenehm riechende, bei 180—181° (uncorr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.97123 bei 5°.

Aethylen-*o*-cresyläther,  $[\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O---}]_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ ; bildet weisse, seidenglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem; Schmelzpunkt 79°.

Benzyl-*o*-cresyläther,  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ ; bildet ein farbloses, allmählig gelb werdendes, dickflüssiges Oel, das in der Kälte nicht erstarrt, einen lauchartigen Geruch besitzt und bei 285 bis 290° siedet.

Benzyl-*p*-cresyläther,  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ ; scheidet sich je nach der Concentration seiner alkoholischen Lösung

in prächtigen, weissen, seideglänzenden Schüppchen oder Blättchen oder in wohlausgebildeten, durchsichtigen, langgestreckten, sechsseitigen Säulen aus. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, ebenso in Benzol, gar nicht in Wasser. Er schmilzt bei 41°.

Benzyl- $\beta$ -naphthyläther,  $C_{10}H_7 \text{---} O \text{---} CH_2 \text{---} C_6H_5$ ; krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Blättchen; Schmelzpunkt 99°.

Zu Beginn unserer Arbeit waren auch die Methyläther der beiden Naphthole noch nicht bekannt. Seitdem sind beide von C. Marchetti <sup>1)</sup> und der Methyl- $\alpha$ -naphthyläther von A. Hantzsch <sup>2)</sup> dargestellt worden.

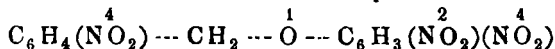
Nach unseren Beobachtungen ist der Methyl- $\alpha$ -naphthyläther,  $C_{10}H_7 \text{---} O \text{---} CH_3$ , eine farblose, bei 258° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1.0974 bei 15°, der Methyl- $\beta$ -naphthyläther dagegen eine aus Alkohol in schönen, grossen, seideglänzenden Blättern krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 72°.

Die Einwirkung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 auf diese Aether bei 0° oder wenige Grade darüber gab nun folgende Produkte:

Aethyl-*p*-cresyläther: Dinitro-*p*-cresol, Schmelzpunkt 84°, Aethylnitrat und Dinitrocresyläthyläther, Schmelzp. 75°.

Aethyl-*o*-cresyläther: Mononitroäthylcresyläther, Schmelzpunkt 71°, Dinitroäthylcresyläther, Schmelzp. 51° und wenig Dinitro-*o*-cresol, Schmelzp. 82°.

Benzylphenyläther: Trinitrobenzylphenyläther, Schmp. 198°, (giebt mit alkoholischem Ammoniak schon bei niederer Temperatur *p*-Nitrobenzylalkohol, Schmelzp. 91° und  $\alpha$ -Dinitroanilin, Schmelzp. 174°, ist also ohne Zweifel entsprechend der Formel:



constituirt).

Benzyl-*o*-cresyläther: Trinitrobenzylcresyläther, Schmp. 145° (giebt mit alkoholischem Ammoniak schon bei niederer Temperatur *p*-Nitrobenzylalkohol und ein neues Dinitrotoluidin, Schmp. 208°).

Benzyl-*p*-cresyläther: Dinitro-*p*-cresol, Schmelzp. 84° und eine Verbindung von der Zusammensetzung und den Eigenschaften einer von Beilstein als Dinitrobenzylalkohol beschriebenen Substanz.

Weiter unten wird gezeigt werden, dass diese Verbindung richtiger als *p*-Nitrobenzylnitrat angesprochen wird.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 9, 544.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1847.

Methyl- u. Aethyl- $\alpha$ - u.  $\beta$ -naphthyläther: Trinitroprodukte,  
 $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\alpha}{O} \cdots CH_3$ , Schmp. 128°;  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\beta}{O} \cdots CH_3$ ,  
 Schmelzp. 213°;  $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\alpha}{O} \cdots C_2H_5$ , Schmelzp. 148°;  
 $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdots \overset{\beta}{O} \cdots C_2H_5$ , Schmelzp. 186°.

#### Dinitro-*p*-cresol.

Die Identität des oben erwähnten Dinitro-*p*-cresols, Schmelzpunkt 84°, mit dem schon bekannten Körper dieses Namens wurde festgestellt durch genaue Untersuchung seiner Salze (K, Na, NH<sub>4</sub>, Ba, Ag-salz), sowie durch Ueberführung seiner Aether (Methyläther, Schmp. 122°; Aethyläther, Schmp. 75°; beide aus Silbersalz und Alkylhaloid, letzterer auch beim direkten Nitriren von Aethyl-*p*-cresyläther, gewonnen) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Dinitrotoluidin, Schmp. 166°, welches bekanntlich nach Wagner durch Alkalilauge beim Kochen unter Ammoniakentwicklung in das Alkalisalz der Dinitro-*p*-cresols, Schmp. 84°, umgewandelt wird.

Um jedoch darüber keinen Zweifel zu lassen, dass das aus Dinitro-*p*-cresoläthern erhaltene Dinitrotoluidin, welches den Schmelzpunkt 166° zeigte, wirklich identisch ist mit dem von B. und K. durch Nitriren von *p*-Acettoluid u. s. w. erhaltenen Körper und somit die Identität des von uns erhaltenen Dinitro-*p*-cresols mit dem von Wagner, Armstrong und Field und wahrscheinlich auch von Andern erhaltenen Dinitro-*p*-cresol über allen Zweifel zu erheben, wurde nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg Dinitro-*p*-toluidin dargestellt und dieses, sowie das aus Dinitro-*p*-cresol erhaltene Dinitro-*p*-toluidin durch Chromsäuremischung zu Chrysanissäure oxydirt.

Die aus beiden Präparaten erhaltenen Proben von Chrysanissäure schmolzen bei 258° und zeigten nicht die geringste Verschiedenheit von einander.

#### Dinitro-*o*-toluidin.

Ebenso leicht wie der Aethyläther des Dinitro-*p*-cresols werden sowohl der Nitrobenzyl-, als auch der Aethyläther des Dinitro-*o*-cresols über deren Entstehung beim Nitriren von Benzyl-, resp. Aethyl-*o*-cresyläther oben berichtet ist, durch alkoholisches Ammonium in ein Dinitrotoluidin verwandelt. Dieses neue Dinitro-*o*-toluidin bildet prachtvolle gelbe Säulen oder breite, lange Tafeln von schönem blauem Flächenschimmer, löst sich fast garnicht, selbst in siedendem Alkohol und lässt sich auch aus Toluol, von dem es in der Siedehitze mehr

als 100 Theile zur Auflösung gebraucht, nur schwierig umkrystallisiren. Es schmilzt bei 208°.

☞ Bemerkenswerth ist es, dass der oben erwähnte Mononitroäthyl-*o*-cresyläther von alkoholischem Ammoniak selbst bei 180—200° nicht angegriffen wird. Um die genetische Beziehung der Dinitroverbindung mit diesem Mononitrokörper festzustellen, wurde letzterer in kalte, concentrirte Salpetersäure eingetragen und dadurch ganz glatt in die Dinitroverbindung überführt, was durch Umwandlung des entstandenen Produktes in Dinitro-*o*-toluidin, Schmelzp. 208°, leicht constatirt werden konnte.

### Trinitronaphtylamine.

Alle vier oben genannten Trinitronaphtoläther reagirten schon bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak und lieferten die beiden Trinitro- $\alpha$ -naphtoläther ein Trinitro- $\alpha$ -naphtylamin, welches, in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, aus Toluol in kleinen gelben Blättchen krystallisirte, die sich bei 240° dunkler färbten und bei 264° unter Zersetzung zu schmelzen schienen, während die beiden Trinitro- $\beta$ -naphtyläther ein Trinitro- $\beta$ -naphtylamin ergaben, welches, ebenfalls in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus Toluol in gelben Nadeln krystallisirte, die gleichfalls eine genaue Schmelzpunktbestimmung nicht gestatteten, da sie bei 250° dunkler und bei 266° vollkommen schwarz wurden.

Es mag hier bemerkt werden, dass es gelang aus beiden Trinitronaphtylaminen durch Elimination der Amidgruppe und Einführung von Wasserstoff das bei 210° schmelzende Trinitronaphtalin darzustellen. Bezüglich eines hierbei entstehenden, bei 181° schmelzenden Nebenproduktes sei auf die ausführliche Abhandlung verwiesen.

### Symmetrisches Dinitrotoluol.

Wenn schon aus Beobachtungen von Friederici, worauf auch Beilstein aufmerksam machte, mit Sicherheit hervorgeht, dass das bei 166° schmelzende Dinitro-*p*-toluidin beide Nitrogruppen zum Methyl in Metabeziehung enthält, so mussten Versuche aus diesem Amidkörper das seither noch unbekanntes symmetrische Dinitrotoluol herzustellen, welches dann in Cahours' Dinitrobenzoëssäure zu überführen war, eine erwünschte Bestätigung der von Beilstein gezogenen Schlüsse abgeben.

Die Darstellung des symmetrischen Dinitrotoluols gelang nun sowohl aus dem Dinitro-*p*-toluidin, Schmelzp. 166°, als auch aus dem oben beschriebenen Dinitro-*o*-toluidin, Schmelzp. 208°, nach einem höchst einfachen und ergiebigen Verfahren und wurde hierdurch zugleich auch die Constitution dieses neuen Dinitro-*o*-toluidins aufgeklärt.

Zu dem Zweck leitet man Salpetrigsäuregas in concentrirte Salpetersäure, in welcher der Amidokörper suspendirt ist, so lange unter Abkühlung der Masse ein als dasselbe noch absorbirt wird und trägt dann sofort vorsichtig und in kleinen Portionen die ganze Masse in etwa die 8—10fache Menge heissen absoluten Alkohols ein. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung wird die zunächst gebildete Diazoverbindung zersetzt.

Eine Oxydation des Alkohols findet nicht statt, wenn man die ganze Masse sofort nach Beendigung der Stickstoffentwicklung abkühlt und hierauf mit Wasser verdünnt. Der amidfreie Körper fällt nun sofort krystallinisch aus. So wurden aus Dinitro-*p*-toluidin 60—65 pCt und aus Dinitro-*o*-toluidin 93 pCt. der theoretischen Ausbeute an symmetrischem Dinitrotoluol erhalten.

Diese Verbindung hat in mehrfacher Hinsicht interessante Eigenschaften. Aus siedendem Wasser, oder verdünntem Weingeist krystallisirt sie in Nadeln, aus Ligroin in kleine Säulchen, welche sich in höchst charakteristischer Weise zu langen Ketten an einander legen; aus Benzol scheidet sie sich in grossen, wohlausgebildeten Säulen mit doppelschiefen Endflächen aus. Diese Krystalle enthalten Krystallbenzol, und da sie dieses sofort an der Luft oberflächlich verlieren, verwittern sie stark. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_7H_6(NO_2)_2 + C_6H_6$ . Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Substanz liegt bei 91—92° ebenso wie der durch Verwitterung der benzolhaltigen Krystalle erhaltenen Substanz. Gewöhnlich sind die Krystalle etwas gelb gefärbt, besonders die benzolhaltigen; rein weiss kann man das Dinitrotoluol aber auch erhalten, wenn man es mit einer geringen Menge von Chromsäuremischung erhitzt und so zum Theil oxydirt; das nicht oxydirt zurückbleibende Dinitrotoluol ist rein weiss und schmilzt bei 92—93°. Es mag noch bemerkt werden, dass die aus den beiden isomeren Dinitrotoluidinen dargestellten Proben von Dinitrotoluol in jeder Beziehung mit einander übereinstimmen beide wurden getrennt der Sublimation unterworfen, und bei beiden zeigten die sublimirten Krystalle den Schmelzp. 91°; Proben beider wurden getrennt mit Wasserdämpfen destillirt und zeigten dabei vollkommene Uebereinstimmung. Beide liessen sich leicht und glatt durch Chromsäuremischung zu Cahours'

#### Dinitrobenzoësäure

oxydiren. Alle Beobachtungen mit dieser Säure stimmten mit den über dieselbe gemachten Angaben überein, so der Schmelzpunkt 203—204°, die Löslichkeit und Krystallisation aus Wasser und Alkohol, Sublimirbarkeit der freien Säure, sowie die Beschaffenheit ihres Baryumsalzes. Nachzutragen ist nur noch, dass sich der Aethylester der symmetrischen Dinitrobenzoësäure sehr leicht und rasch dadurch herstellen lässt, dass man die freie Säure in wenig absolutem Alkohol

löst, die Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und einige Minuten im Wasserbade erwärmt, hierauf einen Theil des Alkohols abdunstet und dann den Rückstand mit Wasser versetzt. Der nunmehr krystallinisch sich ausscheidende Ester kann sofort aus Alkohol umkrystallisirt werden, aus welchem Lösungsmittel man ihn in langen, feinen Nadeln, Schmelzp.  $90^{\circ}$  erhält<sup>1)</sup>.

#### Dinitrobenzylalkohol (*p*-Nitrobenzylnitrat).

Unter dem Namen Dinitrobenzylalkohol beschrieben Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> eine Verbindung, welche durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol erhalten wird. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei  $71^{\circ}$ . Eine in jeder Beziehung mit dieser Verbindung identische Substanz entsteht nun neben Dinitro-*p*-cresol bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Benzyl-*p*-cresyläther. Um über die Constitution der anfänglich nach Beilstein und Kuhlberg's Vorgang für Dinitrobenzylalkohol gehaltenen Substanz Aufklärung zu erhalten, haben wir dieselbe mit Hilfe von Chromsäuremischung oxydirt. Die zuerst als Oel auf der siedenden Oxydationsflüssigkeit schwimmende Substanz verschwand allmählig und an ihre Stelle traten kleine, krystallinische Körnchen, in welchen wir eine Dinitrobenzoëssäure vermutheten, die sich jedoch als aus *p*-Nitrobenzoëssäure bestehend erwiesen, wie durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallisation der freien Säure, Untersuchung des Aethylesters, des Natrium- und Bariumsalzes festgestellt wurde. In der wässerigen, sauren Oxydationsflüssigkeit befand sich eine nicht unbeträchtliche Menge Salpetersäure. Mit dem gleichen Erfolge wurde auch die nach Beilstein und Kuhlberg aus *p*-Nitrobenzylalkohol dargestellte Verbindung oxydirt. Um sicher zu sein, dass die so gewonnene *p*-Nitrobenzoëssäure nicht etwa der zu oxydirenden Substanz, anhaftendem *p*-Nitrobenzylalkohol ihre Entstehung verdanke (gegen welche Annahme allerdings schon die Menge der erhaltenen *p*-Nitrobenzoëssäure sprach) wurde zu einem letzten Versuche eine Probe vermeintlichen Dinitrobenzylalkohols verwendet, welche vorher analysirt worden war und deren Zusammensetzung in der That auf die Formel des Dinitrobenzylalkohols stimmte.

Wie diese Resultate sich mit der Annahme nicht gut vereinbaren lassen, es sei die untersuchte Substanz ein Dinitrobenzylalkohol, so stimmt gegen diese Annahme auch die Beobachtung, dass die Verbindung beim blossen Erhitzen mit Wasser auf  $100^{\circ}$  schon unter Abspaltung von Salpetersäure zersetzt wird.

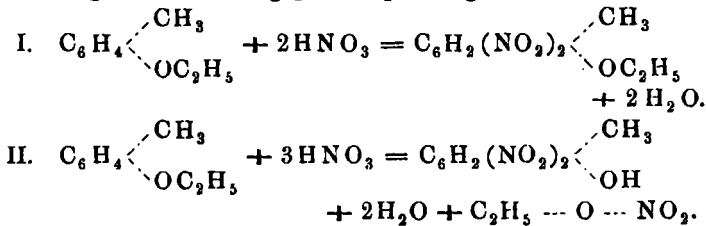
<sup>1)</sup> Siehe hierzu auch Beilstein und Kurbatow, diese Berichte XIII, 355.

<sup>2)</sup> Liebig's Ann. 147, 351.

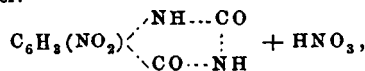
Allerdings darf hier nicht unberücksichtigt bleiben, dass die Möglichkeit einer einfachen Abspaltung einer an Kohlenstoff des Benzolkerns gebundenen Nitrogruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff, sowohl bei der Oxydation, als auch beim Erhitzen der Substanz mit Wasser allein, nicht ausgeschlossen ist, unter welcher Voraussetzung die Verbindung doch Dinitrobenzylalkohol sein und bei Oxydation nur Mononitrobenzoesäure liefern könnte. Es ist hier vornehmlich an Griess' Dinitrouramidobenzoësäuren zu erinnern, welche beim Kochen mit Wasser Mononitroamidobenzoësäuren, Kohlensäure, Ammoniak und Salpetersäure gaben <sup>1)</sup>.

Zur definitiven Entscheidung der Frage, ob wir es in der That mit einem Dinitrobenzylalkohol oder mit *p*-Nitrobenzylnitrat zu thun haben, sollen noch weitere Versuche angestellt werden, doch möchte ich darauf hinweisen, dass durch den Zusammenhang der unten angestellten Gleichungen sich die Wahrscheinlichkeit bestärkt, dass der Körper *p*-Nitrobenzylnitrat ist, dessen Bildung aus *p*-Nitrobenzylalkohol und concentrirter Salpetersäure übrigens auch gar nicht überraschend wäre.

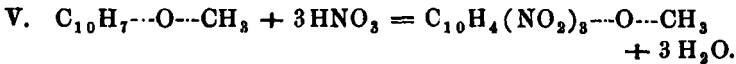
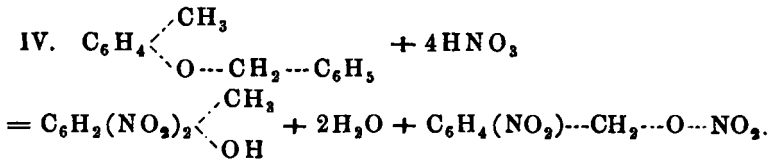
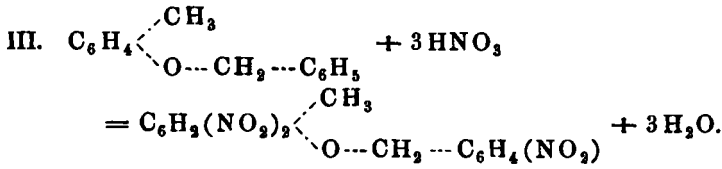
Auf Grund der im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen können folgende Zersetzungsgleichungen aufgestellt werden:



<sup>1)</sup> Griess formulirt diese Zersetzung in seinen ersten Abhandlungen (diese Berichte II, 484 u. V, 855)  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7 = \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$ , bemerkt aber, dass es noch nicht festgestellt sei ob die Gase, welche bei dieser Reaktion entweichen wirklich aus Kohlensäure und Stickstoffoxydul bestehen. In seiner dritten Mittheilung (diese Berichte XI, 1729) formulirt Griess den Prozess:  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ . V. v. Richter druckt in seiner „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ II. Aufl., S. 628, die ältere, offenbar unrichtige Gleichung (dazu noch falsch, denn es ist  $\text{H}_2\text{O}$  zu viel auf der linken Seite des Gleichheitszeichens) ab. Möglicherweise sind diese „Dinitrouramidobenzoësäuren“ gar keine wahren Dinitroverbindungen, sondern salpetersaure Salze eigenthümlich constituirter Mononitroderivate der Uramidobenzoësäure, etwa entsprechend der Formel:

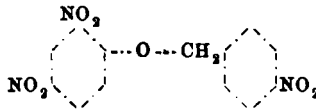


womit sich die von Griess (Journ. pr. Chem. [2] 5, 227) beschriebenen Reaktionen derselben in Einklang bringen lassen.

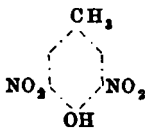


Die Gleichungen I und III beziehen sich auf die Aether des *o*-Cresols, die Gleichungen II und IV auf diejenigen des *p*-Cresols, die Gleichung V auf die Naphtylmethyläther. Naphtyläthyläther verhalten sich wie die Methyläther und Benzylphenyläther wie die *o*-Cresyläther. Bemerkenswerth ist jedoch, dass auch aus Aethyl-*p*-cresyläther ein Dinitroprodukt entstehen kann, woraus zu ersehen, dass es nicht allein von der Natur des Phenols abhängt, ob neben Nitrirung des Aethers auch Spaltung des nitrirten Aethers durch die Salpetersäure unter Bildung von Salpetersäureester stattfindet. Ferner ist zu beachten, dass aus Aethyl-*o*-cresyläther unter Umständen auch ein Mononitroderivat gebildet werden kann, während sonst stets zwei, ja bei den Naphtyläthern sogar drei Nitrogruppen in den Phenolrest eintreten.

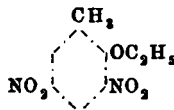
Ueber die Stellungen der Nitrogruppen in den Naphtolderivaten lässt sich kein abschliessendes Urtheil bilden, während sie in den Phenol- und Cresolderivaten vollkommen (mit Ausnahme zweier) sicher bestimmt sind. Das Nitroprodukt aus Benzylphenyläther ist:



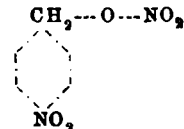
Die Produkte aus den Cresyläthern sind:



Dinitrocresol  
Schmp. 84°

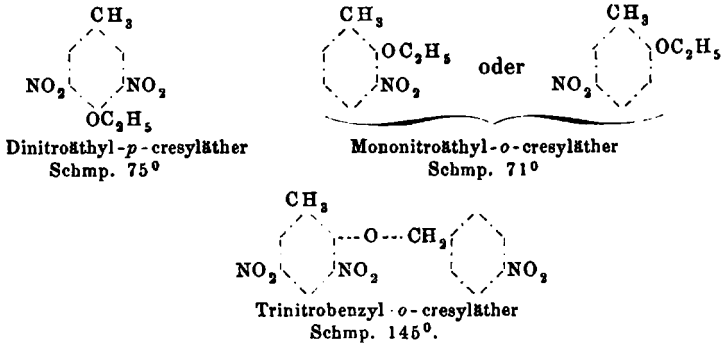


Dinitroäthyl-*o*-cresyläther  
Schmp. 51°



*p*-Nitrobenzylnitrat (?)  
Schmp. 70 — 71°





Ich beabsichtige die Versuche über Nitrierung der Phenoläther und daran sich anschliessende Untersuchungen im Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt fortzusetzen.

Nachdem die vorstehende Mittheilung bereits abgeschlossen war, kam mir das 5. Heft XIV. Jahrgangs dieser Berichte zu, in welchem auf S. 567 eine Abhandlung von A. W. Hofmann und W. v. Miller über Cresolderivate enthalten ist. Verfasser sind der Ansicht, dass das von Ihnen beim Nitriren von käuflichem Cresol in eisessigsaurer Lösung neben drei Mononitrocresolen erhaltene Dinitrocresol, Schmp. 83°, identisch ist mit dem von Beilstein und Kreusler, Armstrong und Field, Martius und Wichelhaus, Wagner, Pechmann und von Piccard auf verschiedenen Wegen gewonnenen Dinitrocresol. Die Frage ob an der Identität der von diesen Chemikern dargestellten Dinitrocresole nicht mehr zu zweifeln ist möchte ich hier nicht eingehend diskutieren. Wünschenswerth wäre es jedes Falles, wenn diese Präparate noch sorgfältiger mit einander verglichen würden als dies bis jetzt geschehen ist. Eine Vergleichung der freien Säuren und ihrer Salze und Aether allein könnte leicht zu irrigen Schlussfolgerungen verleiten. Ich will nur als Beispiel anführen, dass mir im Laufe der oben beschriebenen Versuche ein Dinitrocresol unter die Hände kam, welches zweifellos vom *o*-Cresol abstammt, bei 82° schmolz und in seinen Salzen eine grosse Aehnlichkeit mit Dinitro-*p*-cresol aufwies. Doch das Eine möchte ich zu der citirten Abhandlung bemerken, dass wenn das von A. W. Hofmann und W. v. Miller erhaltene Dinitrocresol mit dem von Wagner beschriebenen wirklich identisch ist, woran allerdings wohl nicht zu zweifeln, dann auch seine Constitution sicher festgestellt und entsprechend der oben aufgestellten Formel ist. Es folgt diess aus Versuchen von Friederici, an welche Beilstein <sup>1)</sup> vor einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 242.

Jahre erinnert hat und ergibt sich ferner unzweifelhaft aus der Beziehung dieses Dinitrocresols zu Beilstein und Kuhlberg's Dinitrotoluidin und hierdurch zum symmetrischen, oben beschriebenen Dinitrotoluol. Danach möchte wohl die auf dieses Dinitrocresol bezügliche, am Schlusse der Abhandlung von A. W. Hofmann und W. v. Miller gemachte Bemerkung zu corrigiren sein.

Darmstadt, 3. April 1881.

### 170. W. Halberstadt: Verhalten der Paranitrobenzoëssäure gegen Brom.

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 3. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Paranitrobenzoëssäure ist der Einwirkung von Brom sehr schwer zugänglich, indem es erst zwischen 270—290° unter Druck gelingt, dasselbe zu substituiren.

Alle übrigen Versuche, Brom einwirken zu lassen, waren vergebens.

Behufs Untersuchung der Substitutionsprodukte wurden, da die Ausbeute eine nicht sehr bedeutende war, etwa 150 Röhren je mit 2.5 g Paranitrobenzoëssäure und eben so viel Brom beschickt und im Explosionsofen mehrere Stunden zwischen 270 und 290° erhitzt, wobei mehr als ein Drittel explodirte.

Der Röhreninhalt wurde mit destillirtem Wasser in eine Porzellanschale gespült und das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt. Ein Theil des Inhaltes schmolz dabei unter heissem Wasser. Die ganze Menge der zurückgebliebenen, weissen, aromatisch riechenden Substanz wurde nun wiederholt mit Natriumcarbonat ausgekocht und vor dem Filtriren jedesmal erkaltet gelassen, damit der zurückgebliebene Körper erstarre und die Poren des Filters nicht verstopfe.

Die Lösung der Natronsalze der gebildeten Säuren wurde mit Salzsäure zersetzt, das ausgefällte, weisse Säuregemisch gut ausgewaschen, mit der Luftpumpe abgesogen, getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Masse lag zwischen 238 und 250°. Die Substitution von Brom wurde nach dem Glühen mit Aetzkalk und nach Versetzen mit Salpetersäure durch Silbernitrat konstatiert, welches deutlichen Niederschlag von Bromsilber hervorrief. Eine qualitative Reaktion auf Stickstoff ergab die Abwesenheit desselben, demnach war die Nitrogruppe eliminirt und Nitrobrombenzoëssäure nicht gebildet worden. Dass die Substanz aus mehreren Säuren