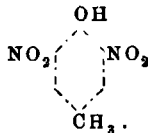


189. E. Nölting und E. Salis: Ueber Nitroderivate der Kresole.  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Nölting.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte (S. 567) erschienene Mittheilung der Herren A. W. Hofmann und W. v. Miller veranlasst uns einige Beobachtungen über nitrierte Kresole schon jetzt mitzutheilen, wenn unsere Arbeit auch noch nicht nach allen Richtungen hin abgeschlossen ist. Die Herren Hofmann und v. Miller haben die Mononitrokresole studirt; wir haben uns auf die Untersuchung der Di- und Trinitroderivate beschränkt und versucht, die Constitution derselben klar zu legen.

Dinitroparakresol.

Das Dinitroparakresol ist schon von verschiedenen Forschern dargestellt worden; seine Constitution erhellt aus den Arbeiten von P. Wagner und Friederici. Ersterer erhielt es durch Behandeln von Dinitrotoluidin (aus Paraacettoluid) mit Kalilauge; Letzterer führte dasselbe Dinitrotoluidin durch Oxydation in Chrysanissäure über, deren Constitution früher von Salkowski festgestellt worden war. Dieses Dinitroparakresol vom Schmelzpunkt  $84^{\circ}$  hat demnach die Formel:



Da bekanntlich die Aether der Phenole sich in jeder Beziehung den Kohlenwasserstoffen analog verhalten, so mussten die Aether dieses Kresols bei der Reduktion Diamine der Metareihe und diese, bei Behandlung mit Diazoverbindungen, Chrysoidine liefern. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Der Aethyläther des Dinitrokresols,  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3(\text{NO}_2)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  bildet sich ganz glatt in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen des in Alkohol suspendirten Silbersalzes mit Jod oder Bromäthyl. Auch aus dem Blei oder Kaliumsalze kann man ihn erhalten, jedoch weniger leicht. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachheriges Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{HCl})_2$ . Die freie Base ist leicht zersetzlich und wurde nicht isolirt. Setzt man zu einer mit der berechneten Menge Alkali neutralisirten Lösung des Chlorhydrates ein Molekül Diazobenzolchlorid, so erhält man das Chrysoidin in braunen Flocken. Durch Kochsalz wird die Verbindung vollständig aus der Lösung ausgefällt. In tinktorieller Beziehung steht sie dem Chrysoidin aus Diazo-

benzolchlorid und Tolnylendiamin aus Dinitrotoluol nahe, und zeigt überhaupt alle charakteristischen Reaktionen dieser Farbstoffklasse,

Behandelt man 2 Moleküle,  $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$ , mit einem Molekül Natriumnitrit, so erhält man einen dem Bismarck-Braun analogen Farbstoff.

Die Chrysoidinreaktion scheint demnach auch bei den Diamidoderivaten der Aether der Phenole zur Stellungsbestimmung der Nitrogruppen zulässig zu sein.

#### Dinitroorthokresol.

Wir haben diese Verbindung erhalten 1) durch Ueberführen von reinem Orthotoluidin in die Diazoverbindung und Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

2) Durch Sulfoniren von reinem Orthokresol und schwaches Erwärmen der in Wasser gegossenen Lösung mit Salpetersäure. Das Orthodinitrokresol,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot (NO_2)_2$ , schmilzt bei  $86^\circ$ , und ist mit dem von Piccard<sup>1)</sup> im Saffransurrogat aufgefundenen gelbsalzigem Dinitrokresol identisch.

Der Aethyläther,  $C_6H_2CH_3 \cdot (OC_2H_5)(NO_2)_2$ , das Chlorhydrat,  $C_6H_2CH_3(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$ , und das Chrysoidin wurden in analoger Weise wie bei der Paraverbindung erhalten. Die beiden Nitrogruppen stehen also auch hier einander gegenüber in Meta-Stellung. Liess sich die Stellung einer derselben zum Hydroxyl bestimmen, so konnte über die Constitution des Dinitrokresols kein Zweifel mehr obwalten, denn nur zwei Formeln sind möglich.



Wir haben nun gefunden, dass das aus Ortho-Acettoluidin entstehende 1. 2. 4 Nitrotoluidin,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2$ , durch Ueberführen in die Diazoverbindung und Behandeln mit Salpetersäure dasselbe Dinitroorthokresol liefert, welches wir auf den zwei oben erwähnten Wegen erhalten hatten. Daraus folgt, dass demselben die Formel I zukommt.

#### Trinitrometakresol.

Führt man Metakresol, aus Thymol, in gleicher Weise wie Orthokresol, erst mit Schwefelsäure in die Sulfosäure über und behandelt dieselbe sodann mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man nicht

<sup>1)</sup> Piccard, diese Berichte VIII, 685.

ein Dinitro-, sondern ein Trinitrokresol, das bei  $106^{\circ}$  schmilzt und in vielen Beziehungen sich der Pikrinsäure ganz analog verhält. Es scheint mit allen bis jetzt beschriebenen Trinitrokresolen identisch zu sein.

Wahrscheinlich stehen die drei Nitrogruppen zu einander in der Stellung 1.3.5; jedoch können wir sichere Beweise für diese Anschauungsweise noch nicht beibringen. Beim Behandeln des Aethyläthers,  $C_6H(OC_2H_5)(CH_3)(NO_2)_3$ , mit alkoholischem Ammoniak oder mit Anilin tritt jedenfalls keine salpetrige Säure aus, was stattfinden sollte, wenn sich Nitrogruppen in Ortho-Stellung zu einander in der Verbindung vorfänden.

Nitrirung von käuflichem Kresol. Kresol von Kahlbaum, das, wie Hr. Dr. Bannow mir gütigst mittheilte, aus einem an Ortho-Verbindung reichen Toluidin dargestellt worden war, ergab ein Gemisch von Dinitro-, Ortho- und Parakresol, die sich durch die Baryumsalze verhältnissmässig leicht trennen liessen, jedoch kein Trinitroderivat. Nur das Metakresol scheint eine solche Verbindung zu liefern im Stande zu sein.

Es erübrigt noch, die Constitution des von Martius und Wichelhaus <sup>1)</sup> untersuchten, bei  $110^{\circ}$  schmelzenden Dinitrokresols aufzuklären und das dem Metakresol entsprechende Dinitroderivat darzustellen. Sobald unsere Untersuchung vollständig abgeschlossen ist, werden wir eine genauere Beschreibung der oben erwähnten Verbindungen, nebst analytischen Belegen, und eine Discussion der ziemlich umfangreichen Litteratur über Di- und Trinitrokresole folgen lassen.

Mülhausen im Elsass. Ecole de Chimie.

Nachdem ich die oben verzeichneten Notizen in der Sitzung vom 11. April vorgetragen, wurde eine Arbeit des Hrn. W. Städel vorgelesen, der das Para- und Orthodinitrokresol auf anderem Wege erhalten und in sehr eleganter Weise die Constitution derselben bestimmt hat. Die Beobachtungen und theoretischen Ansichten des Hrn. Städel und die unsrigen stimmen vollkommen überein; nur finden wir den Schmelzpunkt des Orthodinitrokresols um 4 Grade höher.

<sup>1)</sup> Martius und Wichelhaus. Diese Berichte II, 207.