

netsten angegeben haben; jedoch schien es uns vortheilhaft, die Quantität des Phosphorsäureanhydrids etwas zu vergrössern, wie dies auch schon M. Sh. Southworth<sup>1)</sup> empfahl. Es wurden daher auf 100 g Thymol 40 g Phosphorsäureanhydrid angewendet. Die Ausbeute an reinem, zwischen 200 und 205° siedendem *m*-Kresol betrug 37 pCt. vom Gewicht des angewandten Thymols oder 51,4 pCt. der berechneten Menge.

Um den Benzyläther des *m*-Kresols darzustellen, wurde zunächst das Kaliumsalz des Letzteren bereitet und dieses mit wenig Weingeist und der berechneten Menge reinen Benzylchlorids eine Stunde lang im Wasserbad erhitzt. Es schieden sich bald reichliche Mengen von Chlorkalium aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Weingeist abdestillirt und die Masse erkalten gelassen, wobei sie vollkommen krystallinisch erstarrte. Das Chlorkalium wurde nun durch Waschen mit Wasser von den organischen Verbindungen getrennt und der in Wasser unlösliche Rückstand, der während des Waschens mit Wasser flüssig geworden war, durch Abkühlen wieder zum Krystallisiren gebracht. Abpressen zwischen Papier und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügten, um aus demselben eine reichliche Menge reinen Benzyl-*m*-Kresyläthers zu erhalten. Dieser Aether bildet schöne, weisse, atlasglänzende Täfelchen, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich; er schmilzt bei 43° und siedet ohne Zusatz bei 300—305°.

### 223. H. Orth: Nitro-*m*-Kresole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt von W. Staedel.]

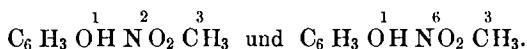
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter der Einwirkung von Salpetersäure verhält sich *m*-Kresol ganz ähnlich wie das Phenol. Versuche, das *m*-Kresol durch verdünnte Salpetersäure zu nitriren, die beim Phenol so leicht und rasch zum Ziele führen, gaben jedoch nicht gerade günstige Resultate. Das Produkt der Einwirkung stellte wie beim Phenol eine braunschwarze, dickflüssige Masse dar. Im Wasserdampfstrom liess sich dieselbe theilweise destilliren und der destillirte Antheil, ein schwach gelbliches Oel, schied nach einigem Stehen auch gelbe Krystalle ab. Deren Menge war jedoch relativ gering. Dem nicht flüchtigen Antheile liess

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 268.

sich durch siedendes Wasser ein Theil entziehen, der beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in gelben Nadeln auskrystallisirte; aber auch an diesem Produkt ist die Ausbeute gering. Bessere Ausbeuten an krystallisirten, definirbaren Nitroprodukten, wenn auch noch immer keine sehr guten, erhält man beim Nitriren des *m*-Kresols in eisessigsaurer Lösung, nach den Angaben arbeitend, welche A. W. Hofmann und W. v. Miller<sup>1)</sup> über die Nitriren des käuflichen Kresols gemacht haben. Trägt man mit Eisessig verdünntes *m*-Kresol, in ebenfalls mit Eisessig verdünnte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) unter starker Abkühlung in den geeigneten Verhältnissen ein, so erhält man eine dunkelrothe Lösung, welche beim Eingiessen in Eiswasser ein nahezu schwarzes Oel abscheidet. Dieses letztere lässt sich theilweise mit Wasserdämpfen destilliren. Das Destillat erstarrt vollständig zu gelben, nadelförmigen Krystallen. Die wässrige Lösung im Destillationsgefässe scheidet beim Erkalten gleichfalls feine, gelbliche, nadelförmige Krystalle ab. Die ersten Krystalle, das flüchtige Nitro-*m*-Kresol, ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Aus Benzol scheidet es sich in schönen, compacten, gelben, sehr flächenreichen Krystallen aus. Es schmilzt bei 56°. Es bildet ein beständiges, in schönen rothen, sehr leicht löslichen Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz. In Ammoniak löst es sich leicht auf. Die concentrirte Lösung scheidet beim Stehen nadelförmige Krystalle eines Salzes aus, beim Verdampfen jedoch entweichen Ammoniak und Nitrokresol. Durch Fällung mit Silbernitrat lässt sich aus dem Kaliumsalz ein schön rothes Silbersalz erhalten. Dieses Nitrokresol scheint nach Analogie des *m*-Kresols mit Phenol ein *o*-Nitro-*m*-Kresol zu sein und kommt ihm voraussichtlich eine der beiden Formeln zu:



Das aus der wässrigen Lösung des Destillationsrückstandes sich ausscheidende nicht flüchtige Nitro-*m*-Kresol krystallisirt am schönsten aus Wasser, wobei man es entweder in feinen, weissen Nadeln oder in ziemlich dicken und langen, etwas bräunlich gefärbten Säulchen erhält. Aetherische, alkoholische oder benzolische Lösungen lieferten bis jetzt noch keine schönen Krystalle. Es schmilzt bei 129°. In Kaliumcarbonatlösung löst es sich unter Kohlensäureentwicklung leicht auf. Die Lösung scheidet leicht ein schön gelbes, blättrig krystallisirtes Kaliumsalz aus. Auch Baryumcarbonat wird unter Kohlensäureentwicklung durch dieses Nitrokresol in wässriger Lösung zersetzt. Die Lösung scheidet aber nur höchst unscheinbare Krystalle eines Baryumsalzes aus; die Hauptmenge des Nitrokresols befindet sich in freiem Zustande in der Lösung und krystallisirt beim Stehen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 568.

derselben in den oben beschriebenen Formen aus. Ein Ammoniumsalz dieses Nitrokresols bildet lange, gelbe Nadeln und ein durch Fällung aus Kaliumsalz und Silbernitrat dargestelltes Silbersalz einen gelben Niederschlag. Dieses Nitrokresol ist voraussichtlich nach der Formel:  $C_6H_3OHNO_2CH_3$  constituirt.

Sorgfältige Untersuchungen dieser Nitrokresole sollen die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermuthungen prüfen.

#### 224. Edwin Kayser: Nitrierte Kresyläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt von W. Stadel.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aethyläther des *o*- und *p*-Kresols verhalten sich bei Einwirkung von Salpetersäure auffallend verschieden, da, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt, Aethyl-*o*-Kresyläther hauptsächlich Mono- und Dinitroäther liefert, Aethyl-*p*-Kresyläther aber Dinitro-*p*-Kresol und Salpetersäureäthylester. Lässt man allerdings während des Nitrirens die Mischung von Salpetersäure und Aethyl-*o*-Kresyläther sich auch nur wenig erwärmen, so bildet sich reichlich Dinitro-*o*-Kresol und Salpetersäureäthylester, während andererseits Aethyl-*p*-Kresyläther bei starker Kühlung mit Salpetersäure zusammengebracht leicht auch etwas Dinitro-*p*-Kresyläthyläther liefert. Während sich nun beim Zusammenbringen der reinen Aethyläther der Kresole mit starker Salpetersäure vorwiegend oder ausschliesslich Dinitroverbindungen bilden, gelingt es leicht, durch Verdünnen der Reagentien mit Eisessig Mononitroverbindungen darzustellen. So erhält man leicht den bereits früher beschriebenen Mononitro-*o*-Kresyläthyläther, aber ebenso leicht aus Aethyl-*p*- und Aethyl-*m*-Kresyläther die entsprechenden Mononitroderivate. Eine Zersetzung des Aethers unter Bildung von Salpetersäureäthylester und freiem Mononitrokresol konnte in keinem Falle beobachtet werden, während sich einmal beim Nitriren des Aethyl-*o*-Kresyläthers in eisessigsaurer Lösung, wobei sich die Masse vorübergehend erwärmte, lediglich Dinitro-*o*-Kresol (und Salpeteräther) bildeten. Die früher gemachte Beobachtung, dass Dinitro-*p*- und *o*-Kresyläthyläther leicht schon in der Kälte durch alkoholisches Ammoniak in Dinitrotoluidine, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind, umgewandelt werden, während Mononitro-*o*-Kresyläthyläther selbst bei 100° von alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen wird, liess folgenden Weg zur Darstellung der einfach nitrierten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 898.