

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 früher¹⁾ 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

¹⁾ Diese Berichte XIV, 898.

Aethyläther der drei Kresole und deren Trennung von etwa entstehenden dinitrirten Aethern als den besten erscheinen. In Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) mit dem gleichen Volumen Eisessig gemischt und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf -10 bis -15° abgekühlt, wurde das gleichfalls auf so niedere Temperatur abgekühlte Gemisch gleicher Raumtheile Kresyläthyläther und Eisessig tropfenweise eingegossen. Auf 1 Theil Aether wurden 2—6 Theile Salpetersäure verwendet. Nachdem alles eingegossen war, wurde die Flüssigkeit auf Eis geschüttet und so lange mit demselben in Berührung gelassen, bis alles Eis geschmolzen war. Das Reaktionsprodukt der *o*- und *m*-Verbindung hatte sich alsdann in Form einer braunschwarzen, krystallinischen, mit wenig öligler Flüssigkeit durchsetzten Masse abgeschieden. Diese wurde einige Mal mit Wasser gewaschen und dann in starkem, alkoholischem Ammoniak gelöst. Nach etwa 10 bis 12stündigem Stehen dieser alkoholischen Lösungen hatten sich beim *o*- und *m*-Kresyläther schöne Krystalle des Mononitroäthers abgeschieden, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin, welches beim Verarbeiten der aus *o*-Kresyläther resultirenden Krystalle meist kleine Mengen von Dinitro-*o*-Toluidin, Schmp. 208° , ungelöst liess, rein erhalten wurden. Das Produkt aus *p*-Kresyläther krystallisirte nicht und blieb schliesslich nach dem Verdampfen der (von etwas Dinitro-*p*-Toluidin) abfiltrirten, alkoholischen Lösung als braunschwarzes Oel zurück. Auf eine Reingewinnung des offenbar flüssigen Mononitro-*p*-Kresyläthyläthers wurde verzichtet, seine Natur jedoch sowohl durch die in der folgenden Mittheilung zu beschreibenden Abkömmlinge desselben als auch durch die Vergleichung dieser mit den aus einem, auf andere Weise dargestellten Mononitro-*p*-Kresyläthyläther unzweifelhaft festgestellt.

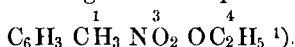
Mononitro-*o*-Kresyläthyläther, C_6H_3 $\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$, krystallisirt

aus Alkohol in langen, strohgelben Nadeln, aus Ligroin in langen, gelben Säulen; Schmp. 71° . Von alkoholischem Ammoniak wird er selbst bei 180 — 200° nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure führt ihn glatt in Dinitro-*o*-Kresyläthyläther, Schmp. 51° , über, das in Berührung mit alkoholischem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in Di-*m*-nitro-*o*-toluidin, Schmp. 208° , übergeht. Da die Constitution dieses Dinitrotoluidins sicher festgestellt ist¹⁾, so bleibt bezüglich der Constitution des Mononitro-*o*-Kresyläthyläthers nur noch zu ermitteln übrig, ob sich die Nitrogruppe zur OC_2H_5 -Gruppe in Ortho- oder Parabeziehung befindet. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde zunächst die Nitroverbindung reducirt, um die entstehende Amidoverbindung alsdann zu oxydiren und aus der Natur der so entstehenden Säure weitere Schlüsse ziehen zu können.

¹⁾ Siehe diese Berichte XIV, 901.

Mononitro-*m*-Kresyläthyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Ligroin in meist büschelförmig gruppirten, dünnen Säulchen. Die meisten Proben des Nitroäthers, welche weiter verarbeitet wurden, waren schwach rothbraun gefärbt. Der Aether schmilzt bei 54°. Von alkoholischem Ammoniak wird er selbst bei 100° nicht zersetzt. Auch diese Nitroverbindung wurde reducirt.

Mononitro-*p*-Kresyläthyläther wurde sowohl als Produkt der Nitrirung des *p*-Kresyläthyläthers, als auch durch Erwärmen des Silbersalzes aus *m*-Nitro-*p*-Kresol mit Aethylbromid dargestellt und in Form eines rothbraunen Oeles erhalten. Da die beiden isomeren Nitroäther schön krystallisirende Verbindungen sind, konnte die Vermuthung entstehen, der durch Nitrirung von *p*-Kresyläther erhaltene Nitrokörper sei nicht rein und deshalb flüssig gewesen. Die Beschaffenheit des nach dem zweiten Verfahren dargestellten Körpers zeigte jedoch, dass der *m*-Nitro-*p*-Kresyläthyläther flüssig ist. Seine Identität mit der nach ersterem Verfahren dargestellten Nitroverbindung ergab sich bei der Untersuchung der Reduktionsprodukte beider Substanzen. Es entsteht demnach beim Nitriren von *p*-Kresyläthyläther in eisessigsaurer Lösung *m*-Nitro-*p*-Kresyläthyläther,



225. Edwin Kayser: Amidokresyläther.

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

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

Um die Constitution der oben beschriebenen Nitroderivate des *o*- und *m*-Kresyläthyläthers aufzuklären, hat Hr. Edwin Kayser die Reduktion dieser Nitroäther untersucht. Eine Vergleichung der isomeren Amidverbindungen musste grösseres Interesse darbieten, wenn man sie auf die entsprechenden Derivate der drei Kresole ausdehnen konnte. Es wurde daher auch noch der Mononitro-*p*-Kresyläther reducirt, wodurch gleichzeitig die Frage nach der Natur des oben erwähnten Nitroproductes aus *p*-Kresyläthyläther zur Erledigung kam.

Die Nitroverbindungen wurden durch Zinn und Salzsäure reducirt, die freien Basen alsdann entweder nach dem Entzinnen der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff oder direkt durch Alkali abgeschieden und durch Destillation im Wasserdampfstrom rein erhalten.

Ueber die Eigenschaften der freien Basen, sowie ihrer Salze und Acetverbindungen orientire die folgende Zusammenstellung:

¹⁾ Bezüglich der Constitution des diesem Aether zu Grunde liegenden Nitrokresols, siehe Hofmann und v. Miller, diese Berichte XIV, 572.