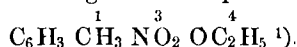


Mononitro-*m*-Kresyläthyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Ligroin in meist büschelförmig gruppirten, dünnen Säulchen. Die meisten Proben des Nitroäthers, welche weiter verarbeitet wurden, waren schwach rothbraun gefärbt. Der Aether schmilzt bei 54°. Von alkoholischem Ammoniak 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 Nitroproduktes 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:

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

	<i>o</i> -Reihe	<i>m</i> -Reihe	<i>p</i> -Reihe
Freie Basis . . .	flüssig	flüssig	in Wasser nicht leicht löslich, daraus in weissen Nadeln, die oft eine beträchtliche Länge erreichen, krystallisirend; Schmp. 40—41°; aus Alkohol, Aether, Benzol noch nicht in schönen Krystallen erhalten.
Chlorhydrat . . .	$C_9H_{13}NO$ II Cl Blättchen	Drusen breiter, glänzender Blätter	feine, seidglänzende Nadeln.
Sulfat . . . . .	$(C_9H_{13}NO)_2H_2SO_4$ Nädelchen	grosse, quadratische, leichtverwitternde Tafeln	feine, seidglänzende Nadeln.
Nitrat . . . . .	$C_9H_{13}NO$ HNO <sub>3</sub> leicht lösliche, feine Nadeln	—	atlasglänzende Blättchen.
Oxalat . . . . .	$(C_9H_{13}NO)_2C_2O_4$ silberglänzende, ausgezackte Blätter	röthliche Tafeln	—
Chloroplatinat . . .	$(C_9H_{13}NOHCl)_2 + PtCl_4$ krystalinischer Niederschlag	—	—
Acetverbindung . . .	aus Wasser krystallisirt rhombische Blätter; aus Aether grosse Tafeln; aus Benzol kleine Würfel; Schmp. 108°	in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; daraus in rein weissen verfilzten Nadeln krystallisirend; Schmp. 114°	aus Wasser krystallisirt weisse, glänzende Blätter; anscheinend mit Wasserdämpfen flüchtig; Schmp. 106.5°.

Diamido-*p*-Kresyläthyläther,  $C_6H_2(O\overset{1}{C_2H_5})N\overset{2}{H_2}CH_3\overset{4}{N}H_2\overset{6}{N}H_2$ .

Trägt man Dinitro-*p*-Kresyläthyläther, Schmp. 75°, in eine mässig erwärmte Mischung von Zinn und Salzsäure ein, so tritt lebhaftere Reaktion ein und die Nitroverbindung löst sich rasch auf. Nach dem Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat des Diamido-*p*-Kresyläthyläthers,  $C_6H_2CH_3(NH_2)_2(O\overset{1}{C_2H_5})HCl$ , in schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche in Wasser sehr leicht, in Salzsäure dagegen etwas schwerer löslich sind. Durch Alkalien wird hieraus die Base der Diamido-*p*-Kresyläthyläther abgeschieden, als eine farblose, oder schwach gelblich gefärbte, angenehm riechende, ölige Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt und unzersetzt destillirbar ist.

## 226. H. Orth: Dinitrobenzylalkohol.

[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.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass ich gelegentlich einer, in Gemeinschaft mit Dr. Fr. Fikentscher ausgeführten Untersuchung der Nitrirung von Benzyläthern einiger Phenole bei Einwirkung von Salpetersäure auf Benzyl-*p*-Kresyläther Dinitro-*p*-Kresol (Schmelzp. 54°), eine Substanz erhalten habe, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit der von Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> als Dinitrobenzylalkohol beschriebenen Verbindung übereinstimmte. Ich habe bereits in der citirten Abhandlung die Gründe dargelegt, die mich veranlassten anzunehmen, diese Substanz sei ebensowenig wie die durch Einwirkung starker Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol entstehende Verbindung Dinitrobenzylalkohol sondern *p*-Nitrobenzylnitrat, gleichzeitig aber auch weitere Versuche versprochen, welche die noch offene Frage zum Abschluss bringen sollten. Hr. H. Orth hat daher auf meine Veranlassung Versuche angestellt, um ebensowohl einen wirklichen Dinitrobenzylalkohol, als auch andererseits unzweifelhaftes *p*-Nitrobenzylnitrat darzustellen, um die so erhaltenen Produkte mit den oben erwähnten Verbindungen zu vergleichen. Die Versuche zur Darstellung eines Dinitrobenzylalkohols sind zunächst noch resultatlos geblieben, dagegen ist auf dem zweiten Wege die angeregte Frage zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 903.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 351.