

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.

definitiven Abschluss gebracht worden, da es gelang *p*-Nitrobenzyl-nitrat darzustellen und die Identität desselben sowohl mit dem vermeintlichen Dinitrobenzylalkohol Beilstein's und Kuhlberg's, als auch mit der Verbindung aus Benzyl-*p*-Kresyläther zu erkennen.

Zur Darstellung von *p*-Nitrobenzylnitrat wurde reines *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Molekül) in Alkohol gelöst mit Silbernitrat (1 Molekül) so lange im Wasserbad erwärmt, bis die Menge des sich ausscheidenden Chlorsilbers nicht mehr zuzunehmen schien, hierauf die Lösung durch ein Filter gegossen und dann auf dem Wasserbad zur theilweisen Verjagung des Alkohols etwas eingedampft. Dabei schied sich sowohl noch etwas Chlorsilber, als auch ein geringer schwarzer Niederschlag, vermuthlich aus metallischem Silber bestehend ab. Die eingedampfte, nochmals filtrirte Flüssigkeit gab selbst bei längerem Stehen keine Krystalle; sie wurde mit Wasser vermischt und mit Aether geschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein gelbes Oel, das nach einiger Zeit Krystalle abzuscheiden begann. In der Kälte vermehrte sich deren Menge nicht unbeträchtlich, aber immer blieb ein Theil der Masse flüssig. Von Zeit zu Zeit wurden die Krystalle aus der Flüssigkeit entfernt. Dieselben wurden abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Nachdem nach mehrwöchentlichem Stehen der erwähnten Flüssigkeit mehrere Male grosse, compacte Krystalle aus der Flüssigkeit hatten entfernt werden können, begann nunmehr die Abscheidung einer klein krystallinischen weissen Masse, die sowohl im Aussehen, als auch in Löslichkeit wesentlich verschieden von den ersteren krystallinischen Ausscheidungen war. Die ersten Krystallausscheidungen lösen sich nach dem Abpressen mässig leicht in warmem Alkohol und gaben beim Erkalten der Lösung schöne Krystallisationen, die in jeder Beziehung übereinstimmten mit den Krystallisationen des vermeintlichen Dinitrobenzylalkohols; die letzten Ausscheidungen lösten sich dagegen gar nicht in heissem Alkohol. Ich bin noch nicht in der Lage über die Natur dieser letzten Krystalle Auskunft zu geben, kann aber auf Grund der Analyse behaupten, dass die ersten Krystallausscheidungen, welche der Menge nach das Hauptprodukt der Reaction bildeten, aus *p*-Nitrobenzylnitrat bestanden. Bez. der Beschreibung dieses Körpers kann ich verweisen auf die citirten Beschreibungen des vermeintlichen Dinitrobenzylalkohols von Beilstein und Kuhlberg, sowie auf meine frühere, oben citirte Mittheilung in diesen Berichten, denn nicht allein in der Zusammensetzung, sondern auch im Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften stimmt dieser Körper mit jenem überein. Da wir demnach sowohl bei der Einwirkung von Silbernitrat auf *p*-Nitrobenzylchlorid, als auch bei derjenigen der Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol ein und denselben Körper erhalten, haben wir die letztere Reaction

nicht als eine Nitrirung des *p*-Nitrobenzylalkohols, sondern als eine Aetherification desselben durch Salpetersäure aufzufassen. Durch diese Beobachtung wird der in meiner früheren, oben citirten Abhandlung S. 904 und ff. erörterte Auffassung der Reaktion von Salpetersäure auf einige Phenoläther auch beziehungsweise des Benzyl-*p*-Kresyläthers die erwünschte, thatsächliche Grundlage gegeben.

Der Dinitrobenzylalkohol,  $C_6H_3(NO_2)_2CH_2OH$ , ist vor der Hand aus der Liste der chemischen Verbindungen zu streichen; an seine Stelle tritt das *p*-Nitrobenzylnitrat,  $C_6H_4(NO_2)CHO_2NO_2$ .

### 227. H. Becker: Symmetrisches Nitrotoluidin.

(Vorläufige Mittheilung.)

[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.)

Wie oben gezeigt, verhält sich *m*-Kresol beim Nitriren ganz ähnlich wie Phenol. Es entstehen ein flüchtiges und ein nichtflüchtiges Nitro-*m*-Kresol, welches wohl dem *o*- und *p*-Nitrophenol entsprechen. Um zu einem dem *m*-Nitrophenol Bantlin's entsprechenden *m*-Nitro-*m*-Kresol zu gelangen, schien das von mir zuerst beschriebene *s*-Dinitrotoluol<sup>1)</sup> das geeignetste Ausgangsmaterial. Nach bekannten Methoden konnte hier verfahren werden. Ich habe Hrn. H. Becker veranlasst, zunächst die ersten Stadien dieser Umwandlung zu studiren, da dieselben in den Kreis von Reaktionen gehörte, welche sich Hr. Becker zu untersuchen vorgenommen hat. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt leicht und wenn in berechneter Menge angewandt recht glatt auf *s*-Dinitrotoluol ein. Ohne des Näheren auf die Beschreibung der Versuche einzugehen, will ich nur bemerken, dass man mit Leichtigkeit das *s*-Nitrotoluidin erhält. Dasselbe bildet gelbrothe Nadeln, in heissem Wasser löslich und bei 95° schmelzend. Mit Salzsäure giebt es ein in grossen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat, welches in Wasser leicht löslich ist und beim Liegen neben Kalihydrat unter einer Glocke Wasser- und Salzsäure verliert. Mit Benzoylchlorid reagirt das neue Nitrotoluidin heftig; es entsteht eine aus Alkohol schön krystallisirende bei 177° schmelzende Benzoylverbindung. Hr. Becker beabsichtigt diese Verbindung und ihre Abkömmlinge genauer zu untersuchen und ich möchte ihm durch die vorliegende Mittheilung dieses Arbeitsfeld reserviren.

Darmstadt, den 29. April 1882.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 901.