

amid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° abgespalten. Es siedet, soweit ich an der geringen Menge beobachten konnte, erst bei 168 bis 170°. Bei — 15° wird es nicht fest.

Bei der Behandlung mit kalter Salpeterschwefelsäure liefert es wesentlich ein schon nahe über 100° schmelzendes Nitroderivat, welches aus Alkohol in zarten, flachen Nadeln krystallisirt.

Tribromhemellithol ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Beim Erhitzen des Hemellithols mit gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine einzige Sulfosäure.

Diese Hemellitholsulfosäure krystallisirt sehr gut in wasserhaltigen, sechsseitigen Blättchen oder Tafeln, die von den Krystallen der Mesitylen- und der Pseudocumolsulfosäure auf den ersten Blick zu unterscheiden sind.

Das Hemellitholsulfamid krystallisirt aus heissem Alkohol ausgezeichnet schön in kurzen, derben, harten, durchsichtigen Prismen, die in kaltem Alkohol noch wesentlich schwerer löslich sind, als das Pseudocumolsulfamid. Aus grossen Mengen heissen Wassers krystallisirt das Sulfamid in kleinen, derben Krystallen, die zu spiessigen Nadeln an einander gereiht sind. Es schmilzt bei 196°. (Pseudocumolsulfamid schmilzt bei 175—176°, Mesitylensulfamid bei 141—142°.)

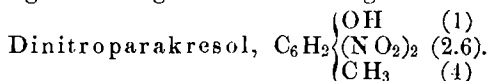
Bei meiner früheren Untersuchung des Steinkohlentheercumols¹⁾ hätten nach den nunmehr bekannten Eigenschaften des Hemellitholsulfamids selbst kleine Mengen desselben der Wahrnehmung nicht entgehen können, so dass sich das Nichtvorhandensein des dritten Trimethylbenzols im Theeröl noch bestimmter als damals behaupten lässt.

370. E. Nölting und E. von Salis: Ueber Nitroderivate der Kresole.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor etwas länger als einem Jahre haben wir in diesen Berichten eine Mittheilung über die Nitroderivate der Kresole gemacht, die wir jetzt durch einige neue Angaben vervollständigen wollen.



Wir fanden den Schmelzpunkt des Aethyläthers bei 73°. (Städel findet ihn bei 75°.) Die Analyse ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 179.

	Gefunden		Berechnet
C	47.88	—	47.78 pCt.
H	4.58	—	4.42 »
N	12.76	12.51	12.39 »

Die beste Methode, diesen Körper darzustellen, besteht darin, das Silbersalz des Dinitrokresols in Alkohol suspendirt mit Jod oder Bromäthyl auf dem Wasserbade zu behandeln. Nach beendigter Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung ein- oder zweimal mit verdünnter Soda ausgeschüttelt, um regenerirtes Dinitrokresol zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt der reine Kresoläthyläther zurück.

Der Diamidoparakresoläthyläther, von dem wir nur das salzsaure Salz dargestellt haben (gefunden Cl = 29.96 pCt., berechnet 29.70 pCt.) zeigt ausser der Chrysoidinreaktion auch noch andere für die Metadamine charakteristische Farbenreaktionen. So ergiebt seine Lösung mit Natriumnitrit versetzt einen Niederschlag von braunen Flocken, die wie Bismarckbraun färben. Erhitzt man ihn in essigsaurer Lösung mit Nitrosodimethylanilin, so erhält man einen blauen Farbstoff, der bei weiterem Kochen in einen violettrothen übergeht und zu der von Witt entdeckten Klasse der Neutralfarben gehört. (Deutsches Reichspatent 15272.)

Wie Städel¹⁾ schon hervorhebt, ist das Dinitroparakresol,

C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} OH \quad (1) \\ CH_3 \quad (4) \\ NO_2 \quad (2) \\ NO_2 \quad (6) \end{array} \right.$ auf verschiedene Weisen erhalten worden, zuerst von

Martius und Wichelhaus²⁾ aus der Diazoverbindung des Paratoluidins durch Kochen mit Salpetersäure; später wurde es von Wichelhaus³⁾ im Goldgelb und von Piccard⁴⁾ neben dem isomeren Dinitroorthokresol im Saffransurrogat aufgefunden, von P. Wagner⁵⁾ aus Dinitrotoluidin durch Behandeln mit Alkalien dargestellt. Armstrong und Thorpe⁶⁾ erhielten aus Parakresol durch direktes Nitriren, Armstrong und Field⁷⁾ aus der α -Sulfosäure des Steinkohlentheerkresols, von Pechmann⁸⁾ und später Nevile und Winther⁹⁾ endlich aus

1) Diese Berichte XIV, 906.

2) Diese Berichte II, 206.

3) Diese Berichte VII, 176.

4) Diese Berichte VIII, 685.

5) Diese Berichte VII, 535 und 1269.

6) Diese Berichte IX, 452.

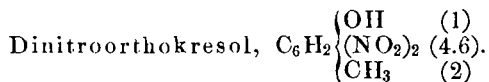
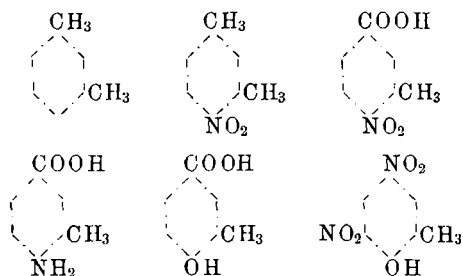
7) Diese Berichte VII, 1023.

8) Ann. Chem. Pharm. 173, 205.

9) Diese Berichte XIII, 1946.

der Sulfosäure des Paratoluidins durch Diazotiren und Kochen mit Salpetersäure, endlich noch von letzteren Herren aus der der Toluidin-sulfosäure entsprechenden Kresolsulfosäure. Es scheint uns jedoch verschieden zu sein von dem Binitrokresol von Beilstein und Kreussler¹⁾, welches wir seiner Bildungsweise nach vielmehr mit dem Orthodinitrokresol für identisch halten. Dasselbe entsteht nämlich nicht, wie irrthümlich vielerorts angegeben, aus Xylol durch direktes Nitriren (Handwörterbuch von Fehling Band III, 1153; diese Berichte II, 206; XIV, 568), sondern wie aus der Originalabhandlung (Liebig's Annalen 144, 183) erhellt, auf folgendem viel complicirteren Wege. Xylol wurde mit Salpetersäure in Mononitroxylol übergeführt, und dieses durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Nitrotoluylsäure.

Die Nitrotoluylsäure wurde amidirt, diazotirt und durch Kochen mit Wasser in Oxytoluylsäure übergeführt. Zur Reinigung wurde letztere in das Ammoniumsalz verwandelt und hierauf mit Salpetersäure wieder ausgefällt. Die salpetersauren Mutterlaugen lieferten endlich beim Eindampfen Dinitrokresol. Da das Xylol hauptsächlich aus der Meta-Verbindung besteht, und andererseits die Nitrotoluylsäure sich in ihrem ganzen Verhalten der Paranitrobenzoesäure nähert, so kommen diesen Verbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Formeln zu:



Den Schmelzpunkt des Aethyläthers fanden wir auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 46° (Städel 51°). Bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet
C	48.09	—	47.78 pCt.
H	4.77	—	4.42 »
N	12.85	12.68	12.39 »

Der Aether wurde in ganz analoger Weise wie derjenige der Paraverbindung dargestellt und gereinigt. Er ist in Wasser schwer,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 183.

in Alkohol und Aether leicht löslich, er scheidet sich beim Abdampfen seiner ätherischen Lösung ölig ab, erstarrt aber sofort beim Berühren mit einem Krystall oder mit einem harten Körper.

Die salzsaure Diamidoverbindung ist noch weniger luftbeständig als die isomere Paraverbindung und muss im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft werden. Sie bildet alsdann weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich bei Luftabschluss beliebig lange aufbewahren lassen. (Gefunden Cl = 29.24 und 29.31 pCt., berechnet 29.70 pCt.) Das Baryumsalz des Dinitroorthokresols lässt sich je nach der Concentration der Lösungen, aus denen man es auskrystallisiren lässt, mit drei Molekülen Krystallwasser oder wasserfrei erhalten. Es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich. Die wasserhaltige Verbindung bildet lange, feine, gelbe, glänzende Nadeln.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	9.53	9.47	9.23 pCt.
Ba	25.38	25.35	25.80 »

Das wasserfreie Salz bildet hellgelbe Wäzchen, verliert bei 120° nichts an Gewicht. (Gefunden Ba = 25.37 und 25.33 pCt.)

Das Dinitroorthokresol stimmt in allen seinen Eigenschaften überein mit dem gelbsalzigen Dinitrokresol, das Piccard in kleiner Menge im Saffransurrogat aufgefunden hat. Hr. Professor Piccard hatte die Güte, uns ein Muster seines Produktes zum Vergleich zur Verfügung zu stellen; die beiden Körper waren in keiner Beziehung zu unterscheiden und auch die mikrokrytallographische Untersuchung, die Hr. Dr. O. Lehmann auszuführen die Güte hatte, bestätigte die Identität.

Ferner ist es identisch mit dem Dinitrokresol, das Armstrong und Field aus der β -Kresolsulfosäure aus Steinkohlentheer erhielten, mit dem Derivat aus Orthotolidinsulfosäure von Nevile und Winther, mit dem von Städel aus Orthokresoläther erhaltenen, endlich aller Wahrscheinlichkeit nach mit demjenigen von Beilstein und Kreussler.

Trinitrokresol.

Das Trinitrokresol ist von verschiedenen Forschern beobachtet und auf mannigfaltige Weise erhalten worden. Alle so erhaltenen Körper sind nach Schmelzpunkt und Eigenschaften zu urtheilen mit einander identisch. Es wurde zuerst dargestellt aus Steinkohlentheerkresol von Williamson und Fairlie¹⁾, später von Armstrong und Field²⁾, Beilstein und Kellner³⁾; aus Holztheer-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 319.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., loc. cit.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 164.

kresol von Duclos¹⁾, Liebermann und van Dorp²⁾ erhielten es aus Nitrococussäure, Emmerling und Oppenheim³⁾ aus Oxyvitinsäureäthyläther, Wurster und Riedel⁴⁾ aus Nitrosometakresol. Wir haben schon in unserer ersten Mittheilung angegeben, dass es aus dem reinen Metakresol entsteht.

Aus Steinkohlentheerkresol, das wir der Güte des Hrn. Dr. Krämer verdanken, erhielten wir ein mit dem aus Metakresol identisches Produkt.

Das Trinitrometakresol bildet feine, gelblichweisse Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich sind. Aus Alkohol, der es leicht löst, erhält man es in kurzen, dicken Nadelchen; Aether und Aceton nehmen es mit Leichtigkeit auf. Es schmilzt bei 106°; seine Salze sind gelb gefärbt. Bei der Analyse wurden

	Berechnet	Gefunden	
C	34.56	34.32	— — pCt.
H	2.06	2.33	— — »
N	17.29	17.33	17.82 17.72 »

Es gelang uns nicht, aus der Metakresolsulfonsäure ein Binitrometakresol darzustellen. Bei Anwendung von nur 2 Molekülen Salpetersäure auf ein Molekül der Sulfonsäure erhielten wir Trinitrokresol, dessen Identität durch die Analyse festgestellt wurde, und in den Mutterlaugen verblieb eine in Wasser leicht lösliche, in Aether aber unlösliche Nitrokresolsulfonsäure, die wir nicht näher untersucht haben.

Trinitrokresol verbindet sich wie Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen⁵⁾. Am besten löst man je ein Molekül der Substanzen in Aceton und lässt das Lösungsmittel an der Luft verdunsten. Die Naphthalinverbindung $C_6H_4.(CH_3)(NO_2)_3OH + C_{10}H_8$ erhält man so in feinen, citronengelben Nadeln, die bei 126—127° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	54.98	55.29 pCt.
H	3.50	4.02 »

Durch Wasser wird die Verbindung augenblicklich zersetzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 135.

²⁾ Diese Berichte IV, 655.

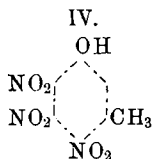
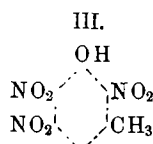
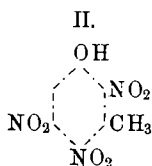
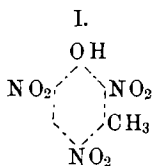
³⁾ Diese Berichte IX, 326 und 1094.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 1799.

⁵⁾ Auch Trinitrokresoläthyläther und Trinitrotoluidin verbinden sich mit Kohlenwasserstoffen, ebenso Trinitrobenzol u. s. w. Es scheinen also bloß die Nitrogruppen, nicht aber die anderen Wasserstoff substituierenden Gruppen Einfluss auf die Verbindungsfähigkeit zu haben. So giebt z. B. die 2 Hydroxyle enthaltende Styphninsäure auch nur mit einem Molekül Naphthalin eine Mole-

Constitution des Trinitrokresols.

Dem Trinitrometakresol kann nur eine der folgenden 4 Constitutionsformeln zukommen:

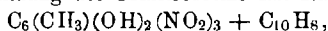


In I sind die Nitrogruppen symmetrisch und zu einander in der Metastellung. Ein solcher Körper in den Aether übergeführt und mit Ammoniak behandelt muss in Trinitrotoluidin übergehen ohne Abspaltung von Nitrogruppen. In II, III, IV stehen wenigstens 2 Nitrogruppen zu einander in der Orthostellung. Nun hat Laubenheimer¹⁾

kularverbindung, die in gelben, bei 159⁰ schmelzenden Nadeln aus Aceton krystallisirt.

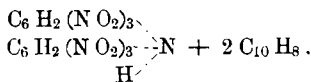
	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H(OH)_2(NO_2)_3 + C_{10}H_8$	
C	51.48	51.46 pCt.
H	2.94	3.11 »

Die analoge Verbindung des Trinitroorcins mit Naphtalin,

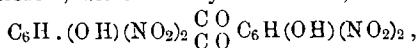


ist der vorigen sehr ähnlich und schmilzt bei 120⁰.

Nitrokörper, die zwei nitrierte Benzolkerne enthalten, scheinen sich mit zwei Molekülen Kohlenwasserstoff zu verbinden. So giebt z. B. nach Mertens (diese Berichte XI, 845) das Hexanitrodiphenylamin mit Naphtalin die Verbindung:



Wir haben versucht, wie sich Chrysamminsäure,



die ja auch zwei Benzolkerne enthält, in dieser Beziehung verhält. Dieselbe bildet mit Naphtalin eine in dunkelbraunen Nadeln krystallisirende Verbindung, die wir jedoch nicht vollkommen rein erhalten haben. Wir haben aber doch constatiren können, dass die Chrysamminsäure sich mit zwei Molekülen Kohlenwasserstoff vereinigt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 766 und 1828.

zuerst nachgewiesen, dass Nitroverbindungen, bei denen zwei Nitrogruppen benachbart sind, beim Behandeln mit Ammoniak unter Abspaltung von Ammoniumnitrit in Nitramine und durch Alkalien in nitrierte Phenole übergehen. Seither ist diese Gesetzmässigkeit in einer ziemlich grossen Anzahl anderer Fälle bestätigt worden (Nietzki¹⁾, Hepp²⁾ u. s. w.). Käme dem Trinitrokresol eine der Formeln II, III, IV zu, so müsste aus dem Aether mit Ammoniak ein Dinitrotoluyldiamin, mit Kali ein Dinitroorcin, beidemale unter Abspaltung von Nitrit, entstehen.

Der Versuch hat gezeigt, dass Trinitrokresoläthyläther schon in der Kälte und mit der grössten Leichtigkeit durch Ammoniak in Trinitrotoluidin, durch Alkalien aber einfach in Trinitrokresol übergeführt wird.

In keinem Falle wird eine Nitrogruppe abgespalten.

Es kommt also dem Trinitrokresol sicher die Formel I zu.

Trinitrometakresoläthyläther, $C_6H(CH_3)(OC_2H_5)(NO_2)_3$.

Aus Trinitrokresolammonium wurde durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz dargestellt und dieses nach dem Abfiltriren und Trocknen in Alkohol suspendirt und mit Jod- oder Bromäthyl behandelt. Bei Jodäthyl tritt die Reaktion schon in der Kälte ein, bei Bromäthyl muss auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die Reinigung des Aethers geschieht wie bei denjenigen der Binitrokresole. Er schmilzt bei 72°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus welchen er in weissen, kurzen, dicken Nadeln krystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	39.85	39.70 pCt.
H	3.32	3.63 »
N	15.49	15.22 »

Behandelt man ihn in der Kälte mit Kalilauge oder in der Wärme mit Kaliumcarbonat, so geht er in Trinitrokresolkalium über, aus dem sich unverändertes Trinitrokresol abscheiden lässt. Die Lösung enthält kein Nitrit.

Trinitrometatoluidin, $C_6HCH_3(NH_2)(NO_2)_3$.

Trinitrokresoläthyläther, mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak übergossen, löst sich sofort zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols blieb ein dunkelgelber, krystallinischer Rückstand, mit dem die gleiche Operation noeh ein

¹⁾ Diese Berichte XI, 1448.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Strassburg 1881.

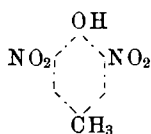
Mal wiederholt wurde. Die Krystalle enthielten keine Spur von Ammoniumnitrit. Sie wurden in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt zur Elimination der letzten Spuren von Ammoniak und verdunstet. Man erhielt auf diese Weise harte, kleine, würfelnliche Krystalle, die sofort die für Trinitrometatoluidin verlangten Zahlen lieferten:

	Berechnet	Gefunden
C	34.71	35.12 pCt.
H	2.48	2.92 »
N	23.14	22.91 »

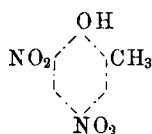
Trinitrometatoluidin schmilzt bei 136° , weiteres Umkrystallisiren erhöht den Schmelzpunkt nicht; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und hat den Charakter einer schwachen Säure. Es löst sich nämlich in kalten, wässrigen Alkalien, sowie in Baryt, Kalkwasser oder Ammoniak mit dunkelrother Farbe. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man dunkelbraunrothe Krystalle des Ammoniumsalzes. Dieselben werden bald unter Abgabe von Ammoniak gelb, nach einiger Zeit ist alles Ammoniak verdunstet und der Rückstand besteht aus freiem Trinitrotoluidin.

Erwärmt man die alkalischen Lösungen des Trinitrotoluidins, so wird dasselbe in Trinitrokresol übergeführt.

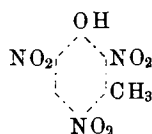
Aus den vorliegenden Versuchen und Literaturzusammenstellungen erfolgt, dass es zwei Dinitrokresole giebt, die sich vom Para- und Orthokresol ableiten und ein Trinitrokresol, dem das Metakresol zu Grunde liegt.



Schmp. 84°
(Rothsalzig)



Schmp. 86°
(Gelbsalzig)



Schmp. 106°
(Gelbsalzig)

Ueber Constitution und Abstammung des dritten, von Martius und Wichelhaus aus dem Victoria-Orange dargestellten Dinitrokresols vom Schmelzpunkt 110° lässt sich bis jetzt keine irgendwie begründete Hypothese aufstellen, und wäre eine erneute Untersuchung dieses Körpers jedenfalls von grossem Interesse.

Hr. Dr. Otto Lehmann hat die Güte gehabt, eine Anzahl der in Obigem erwähnten Verbindungen mikrokrytallographisch zu untersuchen. Seine Resultate sind in *G Roth's Zeitschrift für Krystallographie* 1881, S. 49 und 63 und 1882, S. 580 veröffentlicht.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.