

zukommen. Die Stellung 2, 5 für  $\text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{NH}_2$  ist ausgeschlossen, weil dieselbe der durch Sulfiren von Paraxylochin erhaltenen Säure zukommt. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen die Constitution unserer Säure aufzuklären, sind wir auf folgendem Wege zum Ziele gelangt. Wir liessen nämlich nach der Skraup'schen Vorschrift Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf die Säure einwirken. Nur in dem Falle, wo neben der Amidogruppe ein Wasserstoffatom vorhanden war, wie bei Formel I, könnte sich eine Chinolinsulfonsäure bilden; bei Formel II müsste entweder keine Einwirkung stattfinden, oder aber unter Abspaltung der Sulfogruppe Xylochinolin gebildet werden. Der Versuch hat zu Gunsten der Formel I entschieden. Wir erhielten nämlich mit Leichtigkeit eine Xylochinolinsulfonsäure. Diese Säure, die Isomere aus der anderen Paraxylochinolinsulfonsäure erhaltene, und einige weitere Derivate des Paraxylochinolins sollen demnächst ausführlicher beschrieben werden.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

### 32. E. Nölting und C. Geissmann: Ueber die Nitroderivate des Paraxylolois.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die Constitution der beiden Dinitroparaxylole ist neuerdings von Lellmann, unter Anwendung seiner eleganten Reaction auf Diamine festgestellt worden. Wir waren schon vor längerer Zeit, aber auf anderem Wege, zu denselben Schlüssen gelangt. Obgleich die Frage durch Lellmann's Versuche abgeschlossen ist, wollen wir immerhin die unsrigen auch mittheilen, da sie eine Ergänzung der ersteren bilden, und bei derselben Gelegenheit einige Beobachtungen über das Trinitroparaxylole beifügen.

Die Nitrirung bewerkstelligten wir durch 24stündiges Erhitzen von 20 g Paraxylole, 80 g rauchender Salpetersäure und 40 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die beiden Isomeren wurden durch Umkrystallisiren aus Toluol, mechanisches Auslesen der Würfel und Nadeln und separates Umkrystallisiren einer jeden Modification rein erhalten. Die von Lellmann entdeckte dritte Modification, die sich nur in sehr kleiner Menge bildete, haben wir nicht beobachtet, wahrscheinlich weil wir mit zu geringen Mengen gearbeitet haben.

Das Diamin, aus der bei 94° schmelzenden würfelförmigen Modification dargestellt, sublimirt in weissen, verfilzten Nadelchen, die bei 75° schmelzen. Mit Eisenchlorid färbt sich das Chlorhydrat tiefroth; selbst beim Erwärmen wird kein Chinon gebildet. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung fällt ein Körper von den Eigenschaften der Azimidverbindungen aus. Die Base charakterisirt sich demnach als ein Orthodiamin.

Das bei 124° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Dinitroxylol liefert ein Diamin, das in weissen, verfilzten Nadeln sublimirt und bei 101.5—102.5° schmilzt. Das Chlorhydrat derselben giebt, mit Natriumnitrit versetzt, einen braunen Farbstoff, mit Diazoverbindungen liefert es chrysoidinartige Farben, mit Nitrosodimethylanilin ein dem Wittschen Toluylenblau analoges Product. Es gehört demnach der Metareihe an.

Das Orthodinitroxylol wird von alkoholischem Ammoniak weder in der Kälte noch auf dem Wasserbade angegriffen; es reagirt erst im zugeschmolzenen Rohre bei 150° unter Bildung eines gelben Nitramins, das nicht weiter untersucht worden ist.

Im Trinitroparaxylol,  $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2$ , welches auch zwei benachbarte Nitrogruppen enthält, wird eine derselben leichter, wenn auch immerhin ziemlich schwierig eliminirt. Die Trinitroverbindung erhielten wir durch 16stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 20 g Paralylol, 80 g rauchender Salpetersäure und 120 g Schwefelsäure; aus Benzol oder Toluol umkrystallisirt schmilzt sie bei 139 bis 140°. Die Elimination einer Nitrogruppe und ihre Ersetzung durch die Amidogruppe ist erst nach dreitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkoholischem Ammoniak am Rückflusskühler beendet. Das erhaltene Dinitroparaxylidin wird aus Eisessig in schönen, gelben Nadeln erhalten, die bei 202—203° schmelzen.

Ber. für $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2NH_2$	Gefunden
N 19.82	20.05 pCt.

Wird das Nitroxylidin in absolutem Alkohol gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure und Aethylnitrit versetzt und die Lösung sodann unter Rückfluss erhitzt, so wird unter Elimination der Amidogruppe Dinitroparaxylol vom Schmelzpunkt 124° erhalten, welches bei der Reduction ebenfalls das bei 102° schmelzende Metadiamin liefert. Dem Nitroxylidin kommt demnach die Constitution  $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2NH_2$  zu.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.