

Aus vorstehenden Untersuchungsergebnissen berechnet sich die folgende nähere Zusammensetzung:

1 Liter Roncegno-Wasser ($t = 18^{\circ}$ C.) enthält:

	Gramm
Arsensaures Natron, Na_3AsO_4	0.2592
Arsensäure, As_2O_5	0.0188
Schwefelsaures Eisenoxydul, FeSO_4	0.0640
Schwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0890
Phosphorsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$	0.0262
Schwefelsaure Thonerde, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1.4482
Schwefelsaures Manganoxydul, MnSO_4	0.2312
Schwefelsaures Kobaltoxydul, CoSO_4	0.0236
Schwefelsaures Nickeloxydul, NiSO_4	0.0787
Schwefelsaures Kupferoxyd, CuSO_4	0.0074
Schwefelsaurer Kalk, CaSO_4	1.8994
Schwefelsaure Magnesia, MgSO_4	0.3630
Schwefelsaures Kali, K_2SO_4	0.0302
Schwefelsaures Natron, Na_2SO_4	0.0254
Chlornatrium, NaCl	0.0044
Kieselsäure, SiO_2	0.1283
Organische Substanz	0.2246
Fixer Rückstand	7.9216
Direct gefunden	7.9396

Bielitz. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, Mai 1888.

292. A. Deninger: Ueber Dikresoldicarbonsäure.

(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Anschliessend an die Arbeiten von R. Schmitt und Kretzschmar über Diphenoldicarbonsäure¹⁾, habe ich schon vor längerer Zeit die Darstellung der homologen Dikresoldicarbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$, unternommen. Das Ausgangsmaterial bildete das *o*-Dikresol, Schmelzpunkt 156° , dargestellt aus *o*-Tolidin nach der Methode von Griess.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2703.

Das Dikresol wurde mit titrirter alkoholischer Natronlauge neutralisirt, die Lösung im Wasserstoffstrom eingedampft und das Salz bei langsam steigender Wärme bis auf 180° erhitzt. Das Dikresolnatrium stellt alsdann eine weisse hygroskopische Masse dar. Dieselbe wurde gepulvert und in dem Schmitt'schen Autoklaven mit flüssiger Kohlensäure 4 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die Umsetzung vollzieht sich fast quantitativ. Löst man den Inhalt des Autoklaven nach der Reaction in Wasser, so fällt durch Salzsäure die rohe Dicarbonsäure aus. Sie bildet eine sehr voluminöse blaugraue Gallerte, welche durch öfteres Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, abfiltrirt und getrocknet wurde. Sie filtrirt sehr schwer. Zur Entfernung kleiner Mengen von Dikresol wird die gepulverte Säure mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man löst zu dem Zweck in 95 procentigem kochendem Alkohol und setzt so viel heisses Wasser zu, bis Trübung erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Säure in kleinen weissen Nadelchen aus. Diese Umkrystallisation aus Alkohol ist sehr mühsam, da die Säure sich in heissem Alkohol nur wenig löst. Neuerdings benutze ich deshalb Pyridin zur Reinigung der Säure. Dieselbe bildet mit dieser Base ein Salz, welches in heissem Pyridin leicht löslich ist und beim Erkalten in wohl ausgebildeten Krystallen sich abscheidet. Die durch Salzsäure abgetrennte Rohsäure wird gleich abfiltrirt, getrocknet und in heissem Pyridin gelöst. Nach zweimaliger Krystallisation aus Pyridin zerlegt man die Krystalle mit Salzsäure und wäscht mit Wasser aus. Es bedarf dann nur noch einer einmaligen Umkrystallisation aus Alkohol, um die Dicarbonsäure analysenrein zu erhalten.

Die reine Säure kann bis 290° erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Sie ist unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Verbrennung, welche wegen der Schwerverbrennlichkeit der Säure mit chromsaurem Blei ausgeführt werden musste, ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	63.12	63.57 pCt.
H	4.94	4.63 »

Die Säure giebt die für alle Orthooxycarbonsäuren charakteristische blaue Reaction mit Eisenchlorid. Orthodikresol giebt mit diesem Reagenz eine gelbe Färbung.

Die Salze der Säure mit Alkalien lösen sich leicht in Wasser und scheiden sich beim Eindampfen amorph ab. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, fallen aber auch amorph aus.

Diacetyl-Dikresoldicarbonsäure, $C_{20}H_{18}O_8$,

scheidet sich beim Erkalten in weissen Nadeln aus, sobald die Dikresoldicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht wird.

Die Analyse lieferte:

	Gefunden	Berechnet
C	62.1	62.1 pCt.
H	5.0	4.6 »

Diese Nadeln zersetzen sich bei 163° , ohne zu schmelzen, mit Eisenchlorid geben sie blaue Färbung. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether.

Dinitrodikresol, $C_{14}H_{12}O_6N_2$.

Erwärmt man feingepulverte Dikresoldicarbonsäure mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew., bis Gasentwicklung beginnt, so verwandelt sich dieselbe unter Entwicklung von Kohlensäure in ein Dinitrodikresol, welches nach der Reaction eine weisse Masse bildet.

Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und löst in Pyridin. Es scheiden sich aus diesem vorzüglichen Lösungsmittel wohlausgebildete rothgelbe Krystalle ab. Dieselben lassen sich mit Alkohol und Aether auswaschen, zersetzen sich aber schon im Exsiccator unter Abgabe von Pyridin. Die Form der Krystalle, Nadeln, aber bleibt erhalten. Auch Wasser bewirkt schon Zerlegung.

Man zersetzt diese Pyridinverbindung des Dinitrodikresols am besten mit wässriger Salzsäure. Das freie Nitrophenol ist schwer oder unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in Toluol und Eisessig. Es giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine blaue Färbung, schmilzt bei 270° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

Die angeführten Eigenschaften ergeben, dass dieses Dinitrodikresol identisch ist mit dem erst kürzlich von Gerber ¹⁾ auf anderem Wege dargestellten.

Bei der Analyse wurden gefunden:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(OH)_2$
	I.	II.	
C	55.6	55.4	55.2 pCt.
H	4.1	4.1	3.9 »

Durch Reduction vermitteltst Zink in Eisessiglösung lässt sich das Dinitrodikresol sehr leicht in das Diamidodikresol umsetzen, dessen schwefelsaures Salz in schönen weissen Prismen krystallisirt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dresden, Organisch-chemisches Laboratorium des Prof. Schmitt am Polytechnikum.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 750.