

Paraxyldinparasulfosäure identisch war. Auch hier wurden im Baryumsalz manchmal zwei, einmal 1 Molekül Krystallwasser gefunden, jedoch ist in Anbetracht des Verhaltens der freien Säure sowohl wie der Salze eine Verwechslung mit der aus Paraxyldinmeta-sulfosäure erhaltene Chinolinverbindung ausgeschlossen.

Mülhausen i./E. Chemie-Schule.

### 579. E. Nölting und B. Pick: Ueber Dinitroorthoxylenole.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wenn man das beim Nitriren von Orthoxylol sowohl mit Salpetersäure allein, als auch mit Salpeterschwefelsäure erhaltene rohe Nitroxylol mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wäscht, so scheidet sich das goldgelbe Ammoniaksalz einer Substanz ab, die zuerst von Jacobsen<sup>1)</sup> beobachtet, aber nicht näher untersucht worden ist. Im Besitze einer gewissen Quantität dieses Körpers, die von zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Nitirungen des Orthoxylols mit Salpeterschwefelsäure herstammte, haben wir denselben etwas näher untersucht.

Das Ammoniumsalz löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Durch Zersetzen desselben mit Säure erhält man einen Körper, der in Wasser sehr schwer, in kochendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich ist, und gelbe bei 127° schmelzende Nadeln oder compacte Krystalle bildet. Die Substanz ist einheitlich; durch fractionirte Krystallisation des Salzes oder der freien Säure liess sich kein anderes Product in irgend erheblicher Menge nachweisen.

Die Analyse zeigte, dass ein Dinitroorthoxylenol vorlag.

Ber. für $C_8H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$	Gefunden
C 45.28	45.65 pCt.
H 3.77	4.00 »
N 13.20	13.08 »

Um zu sehen, welches der beiden Orthoxylenole diesem Dinitro-derivate zu Grunde läge, haben wir die beiden Ortho-Xylidine durch Diazotiren und Erwärmen der Diazoverbindungen mit Salpetersäure in die entsprechenden Dinitroxylenole übergeführt.

1 gr krystallisirtes Xylidin 1. 2. 4 wurde in 2.2 gr  $HNO_3$  spec. Gewicht 1.33 und 10 gr Wasser heiss gelöst, die Lösung in einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 160.

Kältgemisch, in dem sich das Nitrat theilweise ausschied, mit 0.62 g Natriumnitrit behandelt. Die so erhaltene Diazolösung wurde in 5 ccm erwärmte Salpetersäure von 1.33 eingegossen, und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Es schied sich ein fester, rothbrauner Körper ab, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen gelben Nadeln erhalten wurde, die bei 126—127° schmolzen. Ausbeute an reinem umkrystallisirten Product circa 1 gr.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass sich ein Dinitroxylenol gebildet hatte.

	Berechnet	Gefunden
N	13.2	13.36 pCt.

In Aussehen und Löslichkeit stimmten das freie Dinitroxylenol sowohl wie seine Salze vollkommen mit dem aus Xylol erhaltenen überein.

Das flüssige Orthoxylylidin 1. 2. 3, in der gleichen Weise behandelt, ergab ein in der Wärme flüssiges Product, welches beim Abkühlen erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen bellgelben, bei 82° schmelzenden Nadelchen erhalten wurde. Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass ebenfalls eine Dinitroverbindung vorlag.

	Berechnet	Gefunden
N	13.2	13.4 pCt.

Das Ammoniumsalz bildet ebenfalls gelbe Nadeln, die aber im Wasser leichter löslich sind, als diejenigen der isomeren Verbindung.

Herr Jacobsen hatte die Güte, uns eine Probe des gelben, bei 127° schmelzenden Körpers zuzuwenden, welchen er bei der Nitrirung des Orthoxylyls mit rauchender Salpetersäure allein erhalten und in welchem er ebenfalls einen dem Dinitroxylenol entsprechenden Stickstoffgehalt gefunden hatte. Gleichzeitig theilte er uns mit, dass er die Bildung eines zweiten bei 82° schmelzenden Körpers in sehr kleiner Menge beobachtet habe. Ein directer Vergleich mit dem aus krystallisirtem *o*-Xylenol dargestellten Derivate ergab auch, wie zu erwarten, die Identität des Jacobsen'schen mit demselben.

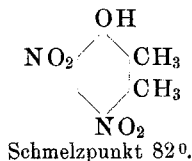
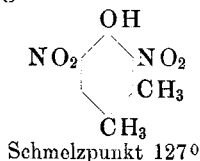
Der bei 82° schmelzende ist jedenfalls das Dinitroderivat des flüssigen Orthoxylenols gewesen.

Wie bei der Nitrirung des Toluols sich die Dinitroderivate der beiden Kresole bilden<sup>1)</sup>, werden also bei der Nitrirung des Orthoxylyls Dinitroxylenole gebildet, nur findet hier die Bildung des einen in ganz vorwiegendem Grade statt.

Da die Nitrogruppen zum Hydroxyl stets in Ortho und Para stehen und ein Eintritt in Meta bis jetzt nie beobachtet worden ist,

<sup>1)</sup> Nölting, diese Berichte XVIII, 2670 (Anmerkung).

lässt sich wohl mit Sicherheit annehmen, dass den beiden Dinitroxylolen folgende Constitutionsformeln zukommen:



Die concentrirten Lösungen der Ammoniaksalze der beiden Dinitroxylene geben mit Metallsalzen folgende Reactionen:

Dinitroxylenol. Schmp. 127°.		Dinitroxylenol. Schmp. 82°.	
BaCl <sub>2</sub>	Goldgelbe Nadeln.		Orange gelbe Nadeln.
CuSO <sub>4</sub>	Hellgelbe Nadeln. (Erst nach einiger Zeit.)		Hellgelbe Nadeln.
CaCl <sub>2</sub>	Fast weisse Nadeln.		Goldgelbe Nadeln.
AgNO <sub>3</sub>	Brauner, pulveriger Niederschlag.		Orange farbiger Niederschlag.
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Kein Niederschlag.		Hellgelbe Nadeln.
ZnSO <sub>4</sub>	» »		» »
MnSO <sub>4</sub>	» »		» »
			(Erst nach einiger Zeit entstehend.)
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	» »		Weisses Pulver.

Die letzteren vier Salze bringen in der Lösung des Ammoniaksalzes des Dinitroxylenols, Schmelzpunkt 127°, keinen Niederschlag hervor, da das betreffende Salz schon ziemlich schwer löslich ist.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

**580. Nicolaus Zelinsky:** Ueber die Producte der Einwirkung von Cyankalium auf  $\alpha$ -Brompropionsäureester (einfache und bequeme Darstellungsweise der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren).

[Chemisches Laboratorium der Universität zu Odessa.]

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Mit dem Studium der Isomerieverhältnisse der Thiophendicarbonsäure weiter beschäftigt, bedurfte ich bedeutender Quantitäten von symmetrischer Dimethylbernsteinsäure, aus der ich wie bekannt<sup>1)</sup> nach der Volhard'schen Reaction ein  $\beta\beta$ -Thioxen erhielt. Von allen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1835.