

ringen Mengen, bei der Sulfonirung des *m*-Kresols eine zweite Disulfonsäure gebildet wird, deren Gewinnung beim Arbeiten mit grösseren Mengen eher gelingen möchte.

Schliesslich sei erwähnt, dass es auch gelingt, durch directes Sulfoniren des *m*-Kresols eine Trisulfonsäure zu erhalten; aber freilich ist es dazu nöthig, die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure am besten unter Zusatz von Phosphorpentoxyd durch Erhitzen auf 180° C. so weit zu forciren, bis unter lebhaftem Aufschäumen Entwicklung von schwefliger Säure und theilweise Verkohlung eintritt. Dann muss die Reaction sofort unterbrochen werden, widrigenfalls schnell Alles verkohlt ist.

Von dieser *m*-Kresoltrisulfonsäure haben wir bis jetzt nur das Baryumsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, dargestellt. Seine Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	37.3	38.0	37.5 pCt.

Freiburg, im November 1887.

632. A. Claus und A. Stiebel: Metanitrochinolin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere vor einiger Zeit in diesen Berichten (XX, 1381) vermutungsweise ange deutete Ansicht, es möchte gelingen, durch Änderung der Versuchsbedingungen auch die in Metastellung nitritirten Derivate des Chinolins durch Synthese aus den entsprechenden Anilinderivaten darzustellen — sind wir heute in der Lage, als durch den Versuch realisirt bestätigen zu können. — Aus dem einfachen Metanitroanilin selbst erhält man nämlich leicht, allerdings immer nur neben dem Phenanthrolin, ein Nitrochinolin, und zwar das bisher noch unbekannte Metanitrochinolin, wenn man die Synthese mit geringeren Mengen von Schwefelsäure und Glycerin, als La Coste angewendet hat, und unter Zusatz von Pikrinsäure ausführt. Ohne auf das Nähere, das Herr Stiebel an anderem Ort beschreiben wird, hier einzugehen, sei nur erwähnt, dass man bei Anwendung von 10 g Nitranilin, 2.6 g Pikrinsäure, 14 g Glycerin und 14 g Schwefelsäure die besten Ausbenten — etwa 1 g reines *m*-Nitrochinolin — erhält. Es ist anzulempfehlen, keine grösseren

Mengen auf einmal zur Reaction zu bringen und nach der ersten, beim Erhitzen sehr stürmisch eintretenden Einwirkung die Reactionsmaasse noch einige Stunden im Sieden zu erhalten. Das in gewöhnlicher Weise von den entstandenen harzartigen Substanzen befreite Product ist wesentlich ein Gemisch von Phenanthrolin und dem neuen Nitrochinolin, von denen das Letztere unter Benutzung seiner geringen Löslichkeit in kaltem Petroläther leicht rein erhalten werden kann. Durch Umkristallisiren aus heissem Alkohol oder aus kochendem Wasser erhält man das:

Metanitrochinolin in langen, dünnen, farblosen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 131.5° C. (uncorr.) haben, also schon dadurch von dem von Claus und Kramer¹⁾ durch directes Nitriren des Chinolins erhaltenen Ananitrochinolin verschieden sind.

Die Analysen hatten folgendes Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	62.04	62.14 pCt.
H	3.45	4.05 ,
N	16.13	15.74 , ²⁾

Das salzaure Metanitrochinolin: $C_9N_6(NO_2)_N \cdot HCl$ bildet gelblichweisse lange Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 225° C. (uncorr.) schmelzen; sie können nur aus saurer Lösung erhalten werden, da sie beim Zusammenkommen mit Wasser dissociiren. Mit Alkohol können sie, ohne Veränderung zu erleiden, gewaschen werden. — Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.86	16.82 pCt.

Das salpetersaure *m*-Nitrochinolin ist in Wasser nicht sehr leicht löslich und kristallisiert in langen, platten, atlasglänzenden Nadeln. Aus der, bei der oben angegebenen Analyse des salzauren Salzes von dem Chlorsilber abfiltrirten, salpetersauren Lösung wurde dieses Salz in schönen Krystallen erhalten. —

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_6(NO_2)_N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet grosse, bernsteingelbe, prismatische Krystalle;

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.88	25.69 pCt.

Durch Reduciren mit der berechneten Menge Zinnchlorür am besten in salzsaurer Lösung wird die Nitroverbindung in das Metaamidochinolin $C_9H_6(NH_2)_N$, übergeführt. Dieses ist in Aether, Chloroform etc. leicht löslich und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1246.

²⁾ Der etwas zu geringe Befund an Stickstoff führt daher, dass sich, wenn man die Substanz nicht mit viel Kupferoxyd mischt, stets Stickstoff-haltige Kohle in den Verbrennungsröhren ansetzt.

krystallisiert aus heißer, weingeistiger Lösung in langen, haarfeinen, gelblichen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 186°C . (uncorr.) haben. Sie sind nicht mit Wasserdampf flüchtig und liefern beim Sublimiren unter heftiger Verkohlung ein Sublimat von prachtvoll rothen, platten Krystallnadeln.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Basen sind wir soeben noch beschäftigt und werden die Amidoverbindung in die Oxy-, die Chlor- und die Bromverbindung überführen, um so die ganze Reihe der Metaderivate des Chinolins zu definiren.

Freiburg i. B., im November 1887.

683. Ad. Claus und C. Foecking: Ueber die Methyl-Duryl-Ketone aus asym. und sym. Durol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der Durole haben wir es am vortheilhaftesten gefunden, von Trimethylbenzol auszugehen und dasselbe mit Jodmethyl und Aluminiumchlorid zu behandeln, und zwar ist es gleichgültig, ob man Mesitylen oder Pseudocumol anwendet, man erhält in beiden Fällen alle drei Durole neben einander, allerdings aus Mesitylen in vorwiegender Menge das asymmetrische, aus Pseudocumol vorzüglich das symmetrische Durol. In wie weit sich mit Abänderungen in den Versuchsbedingungen die Ausbeuten an den einzelnen Durolen ändern, haben wir noch nicht näher untersucht; wir erhielten befriedigende Ausbeuten von 80—85 pCt. Durolgemisch, wenn wir in folgender Weise operirten: 100 g fein gekörntes Aluminiumchlorid werden in einem mit eingeschliffenem Rückflussküller und mit Chlorcalciumverschluss versehenen Kolben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und dann mit einem Gemisch von 100 g Mesitylen, bezw. Pseudocumol und 140 g Jodmethyl versetzt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, sobald man aber auf dem Dampfbad erhitzt, tritt lebhafte Jodwasserstoff-Entwicklung ein. Nach fünfätigem Erhitzen ist die Reaction beendet, und man behandelt nun die Reactionsmasse in der üblichen Weise mit Wasser u. s. w. und destillirt mit Wasserdampf. Aus dem übergegangenen Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Trimethylbenzol und den Durolen trennt man die beiden ersten