

ist doch diese Annahme eine sehr wahrscheinliche. Es existirt jedenfalls gar kein Grund, zu glauben, dass die Methylgruppe in der Parastellung nicht in Carboxyl verwandelt wird. Machen wir also obige Annahme, so können wir fragen, warum bei der Oxydation der Mesitylsulfosäure eine zweibasische Säure nicht entsteht. Denn zwischen der Sulfogruppe und den zwei Orthomethylgruppen existiren ganz genau dieselben Verhältnisse wie zwischen den entsprechenden Gruppen in dem fraglichen Xylolsulfamid.

Ich glaube, man darf die erörterten Thatsachen nicht ignoriren. Sie sind wichtig für die Beurtheilung der Formeln der Verbindungen und verdienen eine Erklärung. Es existirt hier irgend eine Gesetzmässigkeit, welche wie wir hoffen mit der Zeit durch unsere Untersuchungen klar hervortreten wird. Die ausführliche Besprechung der Verhältnisse verschieben wir, bis wir die Untersuchungen zu einem Abschluss gebracht haben.

Baltimore, Ver. Staaten v. Nord-Amerika, d. 23. Febr. 1878.

114. F. Urech: Ueber eine durch Aufeinanderwirkung von Aceton, Cy K, Cy SK, H₂O und H Cl aq entstehende Verbindung.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der kurzen Notiz (diese Berichte VI, 1117) über eine so erhaltene Verbindung folgen hier ausser den Angaben der gefundenen Procentzahlen Mittheilungen über ihr Verhalten gegen einige Reagentien.

C	41.57	41.31	N	9.60	9.64
H	5.23	5.16	S	21.44	22.52.

Daraus berechnet sich die Formel C₅H₇NO₂S

C	41.37	N	9.65
H	4.82	S	22.07.

Die Verbindung krystallisirt aus Aether, alkoholischer und wässriger Lösung stabförmig und ist schneeweiss, von ähnlichem Aussehn wird sie durch Sublimation erhalten. Schmelzpunkt 152°. Sie wurde mit conc. H Cl in zugeschmolzenem Glasrohr unter erhöhtem Druck einige Stunden auf eine Temperatur von 120° erhitzt, es entstand CO₂, SH₂, Acetonsäure und Salmiak: C₅H₇NO₂S + 3 H₂O + HCl aq = (CH₃)₃COH.COOH + NH₄Cl + SH₂ + CO₂.

Eine durch Erwärmen hergestellte wässrige Lösung dieser Verbindung C₅H₇NO₂S versetzte ich mit Bleiacetat-Lösung, die etwas mehr als 1 Atom Pb auf 1 Atom Schwefel enthielt, es entstand eine massenhafte flockige Ausscheidung, die etwas dunkelte, nach längerem Erwärmen war der Niederschlag nur schwarzes PbS. Es wurde durch wiederholtes Abfiltriren und Erwärmen aller Schwefel als Metallsulfid

gefällt, das Filtrat mittelst SH_2 entbleit und auf dem Wasserbad eingedampft, wobei die Essigsäure entwich, die zurückbleibende, dickflüssige Masse erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch, sie ist in Aether, Alokohol und Wasser löslich, durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in länglichen, weissen, glasglänzenden Prismen aber auch in mehr glatter Form aus verdünnter Lösung in flachen Schalen. Sie schmilzt bei 73° und lässt sich destilliren.

Gefunden.

C 46.33 H 5.51 N 10.85.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{C}_5 \text{H}_7 \text{NO}_3$

C 46.51 H 5.43 N 10.85.

Demnach ist das Schwefelatom der Verbindung $\text{C}_5 \text{H}_7 \text{NO}_2 \text{S}$ gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht worden.

Dieser Vorgang wurde auch mittelst $\text{NO}_3 \text{Ag}$ -Lösung, Ag OH , Pb (OH)_2 ausgeführt.

Beim Zusammenbringen verdünnter $\text{NO}_3 \text{Ag}$ -Lösung mit eben solcher des $\text{C}_5 \text{H}_7 \text{O}_2 \text{S}$ -Körpers findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung von Pb S statt, die weissen Flocken bestehen aus Krystallnadelchen und ihre procentische Zusammensetzung beträgt

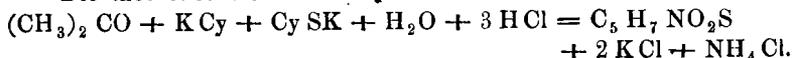
C 23.61 H 2.61 Ag 42.77 42.98.

Die Formel $\text{C}_5 \text{H}_6 \text{AgNO}_2 \text{S}$ verlangt

C 23.81 H 2.38 Ag 42.85.

Auch die Verbindung $\text{C}_5 \text{H}_7 \text{NO}_3$ tritt mit $\text{NO}_3 \text{Ag}$ -Lösung in Reaction, es entstehen Additions- und Substitutionsprodukte, ihre Zusammensetzung werde ich noch genauer untersuchen, sowie die Aufeinanderwirkung von Aceton, Cy K-, Cy SK- und HCl -Lösung neuerdings vornehmen, sowohl um möglicher Weise noch andere entstehende Verbindungen aufzufinden als auch die beschriebene in ihren Bildungsstadien zu erforschen, ausserdem müssen noch mehr Reactionen mit ihr vorgenommen werden, um ihre relative Constitution sicher zu beurtheilen. Aus dem bis jetzt Nachgewiesenen lässt sich über Entstehung und Zusammensetzung Folgendes ableiten.

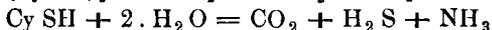
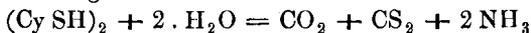
Die theoretische Reactionsformel ist



Von der Verbindung die aus denselben Agentien, ausgenommen Oxycyanat statt Thiocyanat entsteht (s. Liebig's Annal. Chem. 164, S. 255) dem sogen. Acetonylharnstoff oder Dimethylhydantoin $\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_2 \text{N}$ unterscheidet sie sich darin, dass sie für 1 N und 1 H oder $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{H}$ der letzteren 1 $\overset{\text{H}}{\text{O}}$ -Atom enthält, weil hier unter chemischem Eingriff von 1 Mol. Wasser und HCl NH_3 resp. $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ austritt, was dem verschiedenen chemischen Verhalten von Sauerstoff und Schwefel gegenüber Stickstoff zugeschrieben werden mag.

Bei der Einwirkung von HCl aq auf Cy K und Cy SK , in welcher letzterer Verbindung Kalium mit Schwefel verbunden angenommen wird ($\text{N} \equiv \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{K}$) entstehen folgende hier zu berücksichtigende Radicale CN, H; NCS, H .

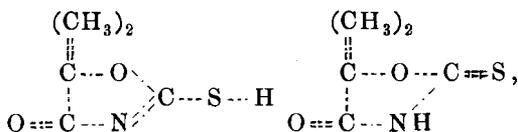
Nach Völkel finden zwischen Cy SH und Wasser folgende Reactionen bei Gegenwart von Mineralsäuren statt.



und ohne Reaction mit Wasser



Das Radical NCS, H verursacht zum Theil die Spaltung von 1 Mol. H_2O , die Bildung von NH_3 wird durch die Gegenwart von HCl befördert, das eine Wasserstoffatom stammt von CN, H oder NCS, H her, die beiden andern aus dem Wassermolekül, statt eines zweiten Wassermoleküls tritt nun 1 Acetonmolekül mit den vorhandenen Radicalen CN, H, O, CS in Reaction und vereinigt sich damit zu dem Körper von wahrscheinlich einer der folgenden geschlossenen Anordnungen



mit welchen sich die bis jetzt angestellten Reactionen leicht in Uebereinstimmung bringen lassen.

Stuttgart, 9. März 1878.

115. R. Nietzki: Ueber Nitroderivate der Hydrochinone.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kürzlich ¹⁾ habe ich unter dem Namen Nitranilsäure einen Körper beschrieben, den ich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrochinon erhielt.

Die Beschaffung grösserer Mengen dieser Substanz bereitet einige Schwierigkeiten, indem höchstens 8—10 pCt. des angewandten Hydrochinons erhalten werden und die bisher eingehaltene Darstellungsmethode das gleichzeitige Verarbeiten grösserer Mengen nicht gestattet.

Ich bemühte mich deshalb, ein ergiebigeres Verfahren aufzufinden. Wenn nun auch meine Versuche in dieser Richtung bis jetzt nicht glücklich waren, gaben sie zur Beobachtung einiger vielleicht nicht uninteressanter Thatsachen Veranlassung.

¹⁾ Diese Berichte X, 2147.