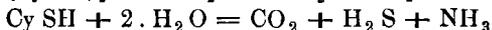
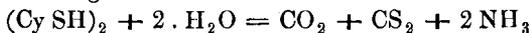


Bei der Einwirkung von HCl aq auf Cy K und Cy SK , in welcher letzterer Verbindung Kalium mit Schwefel verbunden angenommen wird ($\text{N} \equiv \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{K}$) entstehen folgende hier zu berücksichtigende Radicale CN, H; NCS, H .

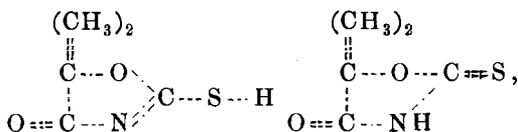
Nach Völkel finden zwischen Cy SH und Wasser folgende Reactionen bei Gegenwart von Mineralsäuren statt.



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.

Ein Versuch, Chinon mit rauchender Salpetersäure zu nitriren, missglückte. Dasselbe löst sich in der kalten Säure einfach auf und lässt sich nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Aether unverändert ausschütteln. Beim Erwärmen tritt Oxydation unter Bildung von Oxalsäure ein

Hydrochinon wird direct heftig oxydirt.

Es lag nun nahe, den Versuch mit einem acetylirten Hydrochinon anzustellen.

Ein Diacetylhydrochinon ist bereits von Rakowski ¹⁾ dargestellt worden. Man erhält dasselbe sehr leicht durch Erwärmen von Hydrochinon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farblosen Blättern, welche gegen 120° schmelzen. Sie ist übrigens weniger beständig als die meisten Acetylivate und wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt.

In kalter rauchender Salpetersäure löst sich der Körper ohne Gasentwicklung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Nitroderivat ab, welches aus Alkohol in schönen, schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 96° C.

Der Körper wird durch sein unten mitgetheiltes Verhalten als ein Dinuroderivat charakterisirt. Die von verschiedenen Krystallisationen erhaltenen analytischen Zahlen liessen jedoch auf eine theilweise Abspaltung der Acetylgruppen schliessen und stimmten im Ganzen mehr auf ein Mono- als auf ein Diacetylivat.

Kochte man den Körper mit concentrirter Kalilauge, so entstand eine braune Lösung, in welcher Salzsäure einen missfarbigen Niederschlag bewirkte, während eine reichliche Entwicklung von salpetriger Säure auf eine stattgefundene tiefere Zersetzung schliessen liess.

Die Abspaltung der Acetylgruppen gelang jedoch sehr leicht durch blosses Auflösen der Substanz in kalter verdünnter Alkalilauge. Man erhielt eine prachtvoll blauviolette Flüssigkeit, die sich auf Säurezusatz goldgelb färbt, ohne jedoch einen festen Körper abzuscheiden.

Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine Substanz erhalten, die aus heissem Wasser in schönen, goldglänzenden, flachen Nadeln krystallisirt. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° unter Verwitterung verlieren. Die Analyse der trocknen Substanz ergab Zahlen, die zur Formel eines Dinitrohydrochinons:



fürhten.

	Theorie	Versuch	
C	36.00	36.34	35.95
H	2.00	2.38	2.43

¹⁾ Neues Handwörterbuch d. Chemie, II, 560.

Vor ca. 20 Jahren hat nun Strecker ¹⁾ einen Körper von der Zusammensetzung des Dinitrohydrochinons beschrieben, den er durch Spaltung des Dinitroarbutins mit verdünnten Säuren erhielt.

Die Eigenschaften der vorliegenden Substanz stimmten nun so genau auf Strecker's Beschreibung, dass trotz der fehlenden Schmelzpunktangabe an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln ist. Strecker's Produkt enthielt $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; ich fand in zwei Bestimmungen 11.2 und 11.7 pCt. H_2O , während die Formel mit $1\frac{1}{2} H_2O$ 11.88 pCt. verlangt.

Das Dinitrohydrochinon schmilzt unter Bräunung bei 135—136° C. Es löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether.

Die Lösungen besitzen eine tiefgelbe Farbe, welche durch allmählichen Zusatz eines Alkali durch Blutroth in ein schönes Blauviolett umgeändert wird. Die Haut wird durch Dinitrohydrochinon intensiv carminroth gefärbt.

Wie zu erwarten, besitzt es einen ausgeprägten Säurecharakter. Seine Salze sind, mit Ausnahme des Bariumsalzes, leicht löslich. Letzteres erhält man durch Vermischen der warmen verdünnten Lösung des Nitrokörpers mit überschüssigem Barytwasser. Es scheidet sich beim Erkalten in feinen, fast schwarzen Nadeln aus, welche nach dem Trocknen einen lebhaften Kupferglanz zeigen und einige Aehnlichkeit mit Kaliumpermanganat besitzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

	$C_6 H_2 (NO_2)_2 Ba O_2$	
	Theorie	Versuch
Ba	40.89	40.27

Dieses Salz ist in Wasser ausserordentlich schwer löslich und lässt sich deshalb nicht umkrystallisiren. Seine heiss gesättigte Lösung besitzt eine schwach violette Färbung, die kalt gesättigte ist fast farblos. In der wässerigen Lösung des Nitrokörpers löst es sich leicht mit gelber Farbe unter Bildung des in gelben Nadeln krystallisirenden primären Salzes, welches ich bis jetzt nicht im reinen Zustande erhalten habe.

Es gelang bis jetzt nicht, das Binitrohydrochinon in das entsprechende Chinonderivat überzuführen. Oxydationsmittel wirkten entweder nicht ein oder veranlassten ein gänzlich Zerfallen des Moleküls.

Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt, das entstehende Produkt ist jedoch so leicht oxydirbarer Natur, dass seine Untersuchung bisher kein Resultat ergeben hat.

Ebenso misslang ein Versuch, den Körper durch Einwirkung von Chlor in ein Bichlorbinitrochinon überzuführen, durch welches man

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 293.

vielleicht zur Nitranilsäure gelangen konnte. Hier wurden sofort reichliche Mengen von Chlorpikrin gebildet.

Ich sehe mich deshalb genöthigt, für die Darstellung der Nitranilsäure zu der ursprünglichen Methode zurückzukehren, bediene mich zur Abscheidung derselben aus dem Rohprodukt jedoch nicht mehr des Kalium-, sondern des noch viel schwerer löslichen Bariumsalzes. Letzteres scheidet sich direct beim Versetzen der sauren Lösungen mit Chlorbarium in Form kleiner, goldgelber Blättchen aus. In der kalt gesättigten Lösung dieses Salzes bewirkt Schwefelsäure erst nach längerer Zeit eine geringe Trübung.

Ich will bei dieser Gelegenheit einen Druck oder Schreibefehler berichtigen, der in meiner letzten Notiz über Nitranilsäure stehen geblieben ist. Für die erste Kaliumbestimmung auf S. 2147 ist 24.9 K. statt 24.3 K. zu lesen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

116. H. Beckurts u. R. Otto: Synthese der aromatischen Sulfone aus den Chloranhydriden von Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen vermittelt Aluminiumchlorid.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laborat. d. Polytechnikums (Carolo-Wilhelminum) in Braunschweig.]
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bekanntlich haben die HH. A. Friedel und J. Crafts vor Kurzem gefunden, dass beim Zusammentreffen eines Kohlenwasserstoffs mit dem Chloride eines Alkohols oder einer Säure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich Salzsäure abspaltet und die beiden Reste zusammentreten¹⁾. Diese ebenso interessante, wie fruchtbare Reaction bietet nun auch ein bequemes Mittel zur Synthese von Sulfonen dar. Wir haben, nachdem die genannten Herren, welche brieflichen Mittheilungen zufolge, die Reaction nach möglichst vielen Richtungen auszubeuten sich bemühen, uns auf unseren Wunsch die Bearbeitung dieses Gebietes bereitwilligst überlassen haben, wofür wir ihnen zu lebhaftem Danke verpflichtet sind, aus Benzolsulfonchlorid und Benzol durch Einwirkung von Al_2Cl_6 Sulfobenzid, sowie aus Paratoluolsulfonchlorid und Toluol unter sonst gleichen Umständen Sulfotoluol dargestellt, sind mit der Synthese der diesem Sulfone isomeren Verbindungen beschäftigt und beabsichtigen auch

¹⁾ Bull. Soc. Par. (N. S.) XXVII, 530, diese Ber. X, 1180. Vergl. ferner: A. Friedel, J. Crafts und E. Ador, Synthesen der Benzoesäure und das Benzophenons mit Hilfe des Chlorkohlenoxyds, ebendas. X, 1854 und E. Ador und J. Crafts: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium, ebendas. X, 2173.