

Aus der Analyse gingen folgende Zahlen hervor:

	Gefunden	Berechnet
C	42.10	42.02 pCt.
H	3.04	2.72 »
N	6.02	5.45 »

In den den vorbeschriebenen Körpern beigelegten Formeln könnte die relative Stellung der Hydroxyl- und Oxymethylgruppe insofern fraglich erscheinen, als noch nicht gezeigt ist, welche der beiden Oxymethylgruppen bei der Entmethylierung der Nitroopiensäure ihr Methyl verliert. Nachdem aber Wegscheider¹⁾ gezeigt hat, dass in seiner Normethylhemipinsäure das Hydroxyl zu einem der beiden Carboxyle in Orthostellung steht, war der erforderliche Beweis geliefert, sobald es gelang, durch Nitriren von Normethylhemipinsäure eine mit der obigen identische Normethylnitrohemipinsäure zu gewinnen. In der That erhielt ich eine völlig identische Säure, als ich Normethylhemipinsäure behufs Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure eindampfte. Das erhaltene Product schmolz bei 220^o, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und bildete auch leicht das oben beschriebene charakteristische saure Kalisalz. Auch zeigte diese Säure insofern gleiches Verhalten, als in der wässrigen Lösung ihres neutralen Ammoniumsalzes Silbernitrat-, Bleiacetat- und Baryumchloridlösung gelbe Niederschläge erzeugten. Das auf diese Weise erhaltene normethylnitrohemipinsäure Baryum, $C_6H(NO_2)(OCH_3)(OH)\left(\begin{array}{l} -CO \\ -CO \end{array} > Ba\right)$, wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	34.92	34.94 pCt.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

481. Friedrich Mayer: Zur Reduction des Trinitro- ψ -Cumols.

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge früherer, im hiesigen Laboratorium über das Cumidin ausgeführter Arbeiten beabsichtigte ich, um möglicherweise zu einem neuen ψ -Cumidin $C_6H_2(C^1H_3)(C^3H_3)(C^4H_3)(NH_2)$ zu gelangen, das Nitrocumidin, welches Fittig und Laubinger²⁾ bei der Reduction des Trinitro- ψ -Cumols mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten hatten, weiter zu bearbeiten. Obgleich ich behufs Darstellung des-

¹⁾ Monatsh. für Chemie 3, 348.

²⁾ Ann. d. Chem. Bd. 151, S. 157.

selben von reinem Trinitro- ψ -Cumol ausgegangen war und die Reduction genau nach der Vorschrift von Fittig und Laubinger ausführte, gelang es mir nicht, mehr als etwa 10 pCt. der theoretischen Menge an Nitrocumidin zu erhalten. Als ich hierauf zur Erzielung einer besseren Ausbeute die Versuchsbedingungen abänderte, und in dieser Absicht Schwefelwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung des Trinitro- ψ -Cumols leitete, erhielt ich zwar nur noch eine Spur Nitrocumidin, dagegen zeigte es sich, dass an Stelle des Nitrocumidins eine bisher nicht beobachtete Säure von beträchtlichem Schwefelgehalt entstanden war. Dieselbe lässt sich aus dem nach Verdunsten des Alkohols hinterbleibenden und mit Salzsäure extrahirten Rückstande durch kaustische oder kohlen-saure Alkalien ausziehen, aus welcher Lösung sie durch Salzsäure krystallinisch wieder ausfällt. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslich dagegen in heissem Wasser, aus welchem sie nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in prachtvollen weissen bis gelblich gefärbten Blättchen auskrystallisirt. Sie schmilzt bei ca. 240° unter Verkohlung. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. des angewendeten Trinitro- ψ -Cumols. Die Analyse der mehrfach durch Lösen in kochendem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt, bei 110° getrockneten Substanz ergab und zwar von Substanzen verschiedener Darstellungen:

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $C_9H_{12}N_2SO_5$
C	42.0	—	—	42.10	—	—	41.54 pCt.
H	5.14	—	—	5.07	—	—	4.61 »
N	—	11.39	—	—	10.30	—	10.77 »
S	—	—	11.53	—	—	11.92	12.27 »

Diese Zahlen weisen auf die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2SO_5$ als die wahrscheinlichste Formel der Verbindung hin.

Weicht die Reduction des Trinitro- ψ -Cumols schon in Hinblick auf die Entstehung von Nitrocumidin von dem üblichen Reactionsverlauf ab, so ist dies in noch viel höherem Maasse durch die Entstehung dieser Säure der Fall.

Nicht allein, dass hier der Schwefel des Schwefelwasserstoffs in das Molekül eingetreten ist, wofür auch anderweitige Beispiele bereits vorliegen, so scheint es auch nach den Eigenschaften der neuen Verbindung nicht unmöglich, dass in ihr in Folge intramolekularer Reactionen der zu Methylgruppen in der Ortho-Stellung befindlichen Nitrogruppen in ähnlicher Weise, wie dies in einem speciellen Falle von Greiff¹⁾ beobachtet worden ist, aus den Methylgruppen Carboxylgruppen ent-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 288.

standen sind. Obwohl ich bereits einige Salze der Säure (Ca, Ba, Pb-Salz) sowie ein in schönen rhombischen Tafeln krystallisirendes Reductionsproduct derselben analysirt habe, möchte ich doch vorläufig von der Aufstellung einer rationellen Formel absehen, bis weitere Daten vorliegen, die ich bald liefern zu können hoffe.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

482. J. Sutkowski: Zur Kenntniss der Chinonoxime.

(Eingegangen am 2. August.)

Liebermann und Ilinski¹⁾ beobachteten, dass in kalter rauchender Salzsäure gelöstes Thymochinonmonoxim (Nitrosothymol) allmählich einen gelblichen Niederschlag ausscheidet, dessen Menge im Laufe von 8 Tagen etwa zum Betrage des angewendeten Oxims anwächst, und der die Eigenthümlichkeit besitzt, beim Kochen mit Eisessig einen prachtvoll rothen Farbstoff zu entwickeln.

Die nähere Untersuchung hatte ergeben, dass der erwähnte aus der rauchenden Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag aus zwei Substanzen besteht, welche sich durch kaltes Wasser von einander trennen lassen. Da keine derselben für sich mit Eisessig erhitzt eine Farbreaction zeigt, so war es klar, dass die letztere aus der gegenseitigen Einwirkung der beiden aus Thymochinonoxim mit rauchender Salzsäure entstehenden Verbindungen herrühren musste.

Mit Untersuchung dieser Verhältnisse von Hrn. Prof. Liebermann betraut, habe ich Folgendes festgestellt:

Das ursprüngliche Reactionsproduct des Thymochinonoxims mit Salzsäure wurde mit kaltem Wasser vollständig erschöpft. Der dabei bleibende wasserunlösliche Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint in vollständig einheitlichen gelben Blättchen, welche auch in kaltem Ligroïn löslich sind und daraus in hübschen musivglänzenden, rhombischen Plättchen vom Schmelzpunkt 105°, welche sich als stickstofffrei erwiesen, anschiessen. Diese Substanz ist das früher bereits von Andresen²⁾ beschriebene Dichlorthymochinon, mit dem es in allen Eigenschaften bis auf den von Andresen etwas zu niedrig (99°) gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmt.

¹⁾ Privatmittheilung.

²⁾ Journ. pr. Ch. [2] 23, 169.