

320. F. Kehrman und M. Tikhvinsky:  
Nitrotolhydrochinon.

(Eingeg. am 27. Juni.)

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. R. Brasch durch Nitrierung des Diacetyltohydrochinons ein Monoacetyl-dinitrotolhydrochinon und daraus durch Verseifung ein Dinitrotolhydrochinon dargestellt und beschrieben. Hr. Brasch machte damals die Beobachtung, dass die beim Umkrystallisiren des rohen Monoacetyldinitrotolhydrochinons aus Chloroform resultirenden Mutterlaugen bisweilen nadelförmige Krystalle abschieden, welche in Form, Schmelzpunkt und Löslichkeit von dem Hauptproduct verschieden waren, deren geringe Menge aber nicht zur näheren Untersuchung ausreichte. Es ist uns nun kürzlich, gelegentlich einer zu anderen Zwecken unternommenen Reindarstellung der früher beschriebenen Substanzen, gelungen, festzustellen, dass das erwähnte Nebenproduct ein Monoacetylmononitrotolhydrochinon ist, aus welchem durch Abspaltung der Acetylgruppe leicht ein bisher nicht bekanntes Nitrotolhydrochinon erhalten werden konnte.

Nachdem wir zunächst vergeblich versucht hatten, die Substanz durch Umkrystallisiren der aus den Chloroform-Mutterlaugen anschliessenden Fraction aus Ligoïn zu reinigen, in welchem Lösungsmittel dieselbe etwas leichter löslich ist, wie das beigemengte Dinitroderivat, führte uns endlich folgendes Verfahren zum Ziele, welches sich auf den Umstand gründet, dass der Mononitrokörper etwas schwächer sauer ist, wie der Dinitrokörper. Die betreffende Fraction wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumacetat in grossem Ueberschuss hinzugefügt und dann mit viel Wasser verdünnt.

Hierbei bleibt der acetylrte Dinitrokörper als Natronsalz in Lösung, während der acetylrte Mononitrokörper schon fast rein ausfällt. Durch nochmalige Wiederholung dieser Behandlung und Umkrystallisiren aus Ligoïn wurde die Substanz ganz rein erhalten. Zur Analyse wurde dieselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO_5$ .

Procente: C 51.18, H 4.26, N 6.39.

Gef. » » 51.33, » 4.38, » 6.70.

Das Acetylderivat krystallisirt aus Ligoïn in hell citrongelben, glänzenden langen Nadeln vom Schmp. 118—120° und ist in  $\frac{1}{2}$  Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. leicht löslich. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist rothbraun. Versetzt man die kalte alkoholische Suspension des Körpers mit conc. Natronlauge, so erfolgt fast mo-

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 39, 383.

mentan Farbenwechsel durch Rothbraun in intensives Blauviolett, indem die Acetylgruppe abgespalten wird.

Zur Gewinnung des Verseifungsproductes wurde die nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure goldgelb gewordene Lösung ausgeäthert und der gelbrothe krystallinische Aetherrückstand aus siedendem Lignoïn umkrystallisirt. Die Menge der erhaltenen, glänzend gelbrothen Nadeln reichte nur zu einer Stickstoffbestimmung, welche mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_4$ .

Procente: N 8.28.

Gef. » » 8.66.

Das Mononitrotoluhydrochinon schmilzt bei 122—124°, ist in Wasser, Alkohol, Aether sehr leicht, ziemlich schwierig in Lignoïn löslich. Die Lösungen sind gelbroth gefärbt und etwas dunkler wie diejenigen des Dinitroderivates. Die aus Lignoïn krystallisirte Substanz besitzt die Farbe des Kaliumbichromats, während das früher beschriebene Dinitroproduct aus Benzol und Chloroform in goldgelben Krystallen erscheint. Aus wässrigem Alkohol erhält man indessen beide Substanzen von fast gleichem Aussehen, nämlich in rothgelben Tafeln. Solche Krystalle des Dinitrokörpers enthalten aber 1 Mol. Krystallwasser und werden beim Liegen an der Luft unter Verlust desselben rasch gelb und trübe, während die Tafeln des Mononitrokörpers wasserfrei und luftbeständig sind. In Alkalien lösen sich beide Nitrokörper mit fast gleicher intensiv blauvioletter Farbe.

Durch halbstündiges Kochen des Mononitrokörpers mit Essig-anhydrid und Natriumacetat entsteht ein Diacetylderivat, welches aus Lignoïn in farblosen Täfelchen krystallisirte und bei 101—104° etwas unscharf schmolz.

Analyse: Ber. Procente: N 5.88.

Gef. » » 5.60.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1895.

### 321. F. Kehrman: Zur Constitution der Fluorindine.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Hr. Nietzki hält die kürzlich<sup>1)</sup> von mir mitgetheilten synthetischen Beweise für die Fluorindinformel von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> für hinfällig und spricht die Ansicht aus, dass sowohl die gemischten Fluorindine wie das Chlorfluorindin nicht analysirt seien<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3348.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2789.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1359.