

zur Verfügung stand. Die Erscheinungen waren wieder wie vorher, nur in beiden Fällen die Färbungen und die Fluorescenz schwächer.

Schmp. I 142—143°. II 138—139°.

Auch bei Benutzung von thiophenfreiem Benzol war also der Schmp. von I um 2—3° herabgegangen.

Um nichts unversucht zu lassen, habe ich dann noch mein Präparat II aus kochendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Es wurde hierdurch ganz farblos — mehr als Ullmann's Präparat, welches einen schwachen Stich in's Gelbliche hat. Der Schmelzpunkt wurde wieder vergleichsweise mit Ullmann's Originalpräparat bestimmt: er lag bei 140—141°. Die Schmelze war farblos.

Die kleine Differenz im Schmelzpunkte war also nicht zu beseitigen. Alle übrigen Eigenschaften der beiden Präparate zeigen dagegen eine so weitgehende Uebereinstimmung — z. B. auch die Neigung zur Unterkühlung und die sehr charakteristische Erscheinung des Erstarrens —, dass ich an der Identität nicht zweifle. Die früher von mir angenommene Constitution des Körpers $C_{19}H_{14}O$ hat demnach durch die Untersuchung der HHrn. Ullmann und Engi eine erfreuliche Bestätigung gefunden.

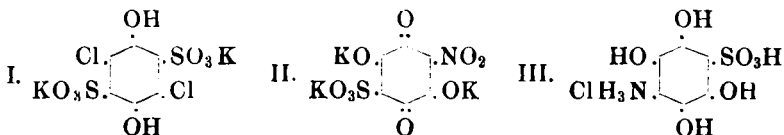
Braunschweig, Technische Hochschule. Laboratorium für analytische und technische Chemie.

69. R. Nietzki und Alfred Humann: Ueber Nitro-dioxy-chinonsulfosäure.

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Die von Hesse entdeckte Dichlor-hydrochinon-disulfosäure tauscht bekanntlich ihre beiden Chloratome leicht gegen andere Radicale aus; wir haben nun untersucht, wie sich dieser Körper gegen salpetrigsaure Salze verhält. Wie Nef gezeigt hat, entsteht bei der Einwirkung von Nitriten auf Tetrachlorchinon Nitranilsäure. Nach den Versuchen des Einen von uns (R. Nietzki) ist aber die Nitranilsäure durchaus nicht das einzige Product der Reaction. Namentlich bildet sich stets das inzwischen von Kehrman beschriebene Chlor-nitrodioxychinon. Dieser Umstand sowie die überhaupt nicht der Theorie entsprechende Ausbeute veranlassten, dass man für die Darstellung der Nitranilsäure wieder auf die alte Methode (aus Diacetylhydrochinon) zurückgekommen ist.

Das dichlorhydrochinondisulfosaure Kalium (I), wie man es leicht durch Behandlung des Chloranils mit neutraler Kaliumsulfatlösung erhält, wurde mit der gleichen Menge Kaliumnitrit und wenig Wasser



verrieben und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt eine lebhaftere Entwicklung von salpetriger Säure ein; sobald diese aufhört, was nach einigen Stunden der Fall ist, krystallisirt ein neuer Körper in gelben Nadeln aus.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Kaliumsalz von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{NSO}_9\text{K}_3$ vorliegt.

Ber. C 18.3, N 3.6, S 8.4, K 30.8.

Gef. » 18.0, » 3.5, » 8.8, » 30.3.

Der Körper enthält also nur ein Stickstoffatom und eine Sulfogruppe. Da er alle Eigenschaften eines Nitrokörpers besitzt, so ist es wahrscheinlich, dass ihm die Constitutionsformel II zukommt.

Der Körper ist das Kaliumsalz einer Nitro-oxy-chinon-disulfosäure, welche als eine Nitranilsäure betrachtet werden kann, in welcher eine Nitrogruppe durch einen Sulfonsäurerest ersetzt wurde. Dementsprechend ist diese Säure dreibasisch.

Das Kaliumsalz krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Wasser erheblich leichter löslich sind als das nitranilsaure Kalium.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, so fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Silber-kalium-salz von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{NO}_9\text{SKAg}_2$ vorlag.

Ber. Ag 41.7. Gef. Ag 41.4.

Reducirt man das Kaliumsalz mit Salzsäure und Zinnchlorür und entzinnt das auskrystallisirende Zinndoppelsalz, so erhält man das Chlorhydrat der Amido-dioxy-hydrochinon-sulfosäure in farblosen, an der Luft sich schnell bräunenden Krystallen.

Die Analyse entspricht der Formel III.

Ber. N 5.1, Cl 12.8.

Gef. » 5.4, » 12.7.

Es gelang uns nicht, hier eine Ringspaltung vorzunehmen, wie sie zur Bildung der Crotonsäure aus hexasubstituirten Benzolderivaten geführt hat. Die entstandenen Oxydationsproducte waren wenig fassbar und sehr zersetzlich.

Basel, Universitätslaboratorium.