

Zwei andere Bestimmungen nach derselben Methode mit frisch abgewogenen Mengen ergaben 99.88 resp. 99.84 %.

Toluchinon (Schmp. 67°). 0.0413 g verlangten nach der direkten Methode 32.8 ccm TiCl_3 .

1 ccm = 0.001152 g Fe,
woraus sich berechnet 99.80 %.

Eine andere Bestimmung ergab 99.40 %.

o-Naphthochinon. Wegen seiner relativ geringen Löslichkeit empfiehlt es sich, dieses Chinon zuerst in Eisessig zu lösen und die Lösung dann in Wasser zu gießen. 0.0495 g verlangten nach der direkten Methode 30.4 ccm TiCl_3 .

1 ccm TiCl_3 = 0.001152 g Fe,
woraus sich berechnet 99.85 %.

Eine andere Bestimmung ergab 99.70 %.

Municipal School of Technology Manchester.

532. R. Nietzki: Zur Geschichte der Nitranilsäure.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Die Nitranilsäure wurde von mir im Jahre 1877¹⁾ durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung erhalten; später in größerer Menge durch Eintragen von Diacetylhydrochinon in Salpeterschwefelsäure²⁾. Ferner sind folgende Darstellungsweisen bekannt geworden: F. Herrmann³⁾, Gruber⁴⁾, Nietzki und Moll⁵⁾, Nietzki und Schmidt⁶⁾ und Nef⁷⁾.

Von allen diesen Methoden kommt nur die meinige und die von Nef in Betracht. Letztere habe ich zu einer Zeit benutzt, als das Hydrochinon noch zu den kostspieligen Materialien gehörte; später bin ich zu meiner alten Methode zurückgegangen, weil die von Nef ein Produkt liefert, welches stets mit Chlor-nitro-dioxychinon verunreinigt ist.

In letzter Zeit hat sich Heule mit der Nitranilsäure und ihren Derivaten beschäftigt und meine alte Vorschrift im wesentlichen verbessert⁸⁾.

Es hat mich dieses veranlaßt, gemeinschaftlich mit Hrn. Kesselring die Versuche mit der Nitranilsäure wieder aufzunehmen. Das

¹⁾ Diese Berichte **11**, 2147 [1878]. ²⁾ Diese Berichte **16**, 2093 [1883].

³⁾ Ann. d. Chem. **211**, 342 [1882]. ⁴⁾ Diese Berichte **12**, 514 [1879].

⁵⁾ Diese Berichte **26**, 2182 [1893]. ⁶⁾ Diese Berichte **21**, 2374 [1888].

⁷⁾ Diese Berichte **20**, 2027 [1887]. ⁸⁾ Ann. d. Chem. **350**, 334 [1906].

Arbeiten mit der Turbine in einem emaillierten Topf (nach Henle) ist als eine zeitgemäße Verbesserung zu betrachten. Die Methode läßt sich aber noch wesentlich vereinfachen, ohne daß die Ausbeute dadurch beeinträchtigt wird. Die Darstellung des trocknen Diacetylhydrochinons ist eine ziemlich zeitraubende Operation, welche leicht umgangen werden kann, wenn man das Gemisch von Diacetylhydrochinon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Essigsäure direkt nitriert. Wir haben auf diesem Wege eine Ausbeute von 75—80% der Theorie an nitranilsaurem Kalium erhalten.

Die Vorschrift, welche wir dazu geben, lautet nun folgendermaßen:

Man mischt 100 g Hydrochinon mit 230 g käuflich. Essigsäureanhydrid ¹⁾, fügt (nach Thiele) einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu und rührt, bis die allmählich erkaltende Lösung nach beendeter Operation zu einem Brei erstarrt. 1100 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.48 ²⁾ werden inzwischen in einem mit Rührer versehenen Emailletopf gekühlt und in dieselbe unter fortwährendem Rühren mit der Turbine das breiige Aetylierungsgemisch langsam eingetragen, wobei die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen darf. Alsdann werden unter denselben Bedingungen 2000 g konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise unter Rühren hinzugefügt. Die Operation dauert 3—4 Stunden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, nach beendeter Operation das Gemisch samt dem Eiskübel in den Eiskeller zu stellen und dort 12 Stunden stehen zu lassen. Man gießt tags darauf die breiige Masse auf etwa 2½ kg Eis und saugt nach einiger Zeit ab. Ein vorheriger Zusatz von Kalisalpeter scheint die Abscheidung der Nitranilsäure zu begünstigen. Der abgesaugte Kuchen wird nun in ein Gemisch von Eis und Kalilauge eingetragen. Bei gut gelungenen Operationen darf sich das nitranilsaure Kalium nicht braun färben, sondern soll nach dem Auswaschen mit Kalilauge einen hellgelben Kuchen bilden.

Die Methode, welche Henle (loc. cit.) zur Abscheidung des Diamidotetroxybenzols (Reduktionsprodukt der Nitranilsäure) benutzt, kann ich nicht als Verbesserung der meinigen betrachten. Das Chlorhydrat dieser Base kristallisiert beim Einleiten von Salzsäuregas ziemlich vollständig aus und ist nach Wiederholung dieser Prozedur zinnfrei, auch wenn das Zinn durch Zink nicht vollständig ausgefällt wurde. Man hat also gar nicht nötig, die Reaktionsflüssigkeit zu entzinnen. Henle fällt das Salz durch im Krystallwasser

¹⁾ Das käufliche Essigsäureanhydrid enthält selten mehr wie 80%.

²⁾ Wir bedienen uns absichtlich dieser 90-prozentigen Salpetersäure, weil die stärkere vom spez. Gew. 1.52 zu heftig einwirkt.

geschmolzenes Chlorcalcium aus. Ein solches Hereinbringen fremder Substanzen hat immer seine Bedenken. Hier soll das überschüssige Chlorcalcium durch Alkohol ausgewaschen werden. Es ist mir dieses nicht gelungen, weil das salzsaure Diamido-tetroxybenzol in Alkohol keineswegs unlöslich ist.

Basel, Universitätslaboratorium.

533. R. Nietzki und Kesselring: Zur Kenntnis des Diisobutyl-hydrochinonäthers.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Mit den Nitroderivaten der Hydrochinonäther haben sich verschiedene Forscher beschäftigt. Es wurden aus dem Dimethyl- und Diäthyl-hydrochinonäther Mono-, Di- und Trinitroderivate erhalten¹⁾.

Abweichend von diesem Resultat beschreibt nun Schubert²⁾ einen Tetranitro-diisobutyl-hydrochinonäther. Die Annahme der Bildung eines solchen Tetranitrokörpers spricht gegen alle bisherigen Erfahrungen bei der direkten Nitrierung.

Unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Tatsache wurde von anderer Seite die Vermutung ausgesprochen, daß hier eine Nitrogruppe in den Isobutylrest eintritt. Wir beschlossen nun zunächst, die Versuche von Schubert zu wiederholen.

Schon beim Lesen der Originalabhandlung stießen wir auf manche Ungenauigkeiten. Es waren von dem angeblichen Tetranitro-diisobutyl-äther nur Stickstoffbestimmungen gemacht worden, aber keine Kohlenstoffbestimmungen. Der Schmelzpunkt der Substanz war nicht angegeben.

Zur Darstellung der angeblichen Tetranitroverbindung gibt Schubert folgende Methode an: Er löst das gut getrocknete, kristallisierte Gemenge von Di- und Trinitro-diisobutyl-hydrochinonäther in Eisessig, versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und hierauf so lange mit konzentrierter Schwefelsäure, bis das Volumen der Flüssigkeit verdoppelt erscheint. Da die Menge des Eisessigs nicht angegeben ist, so ist diese Vorschrift ungenau.

Wir haben diese Methode in verschiedener Weise modifiziert und namentlich durch höhere Temperatur und sehr starke Salpetersäure (1.52) die nitrierende Wirkung auf ein Maximum zu bringen ge-

¹⁾ Habermann, diese Berichte 11, 1036 [1878]; Nietzki, Ann. d. Chem. 215, 146 [1882].

²⁾ Schubert, Wiener Monatsh. 3, 386 [1882].