

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].

sucht, aber stets nur einen Körper erhalten, dessen Analyse auf einen Trinitro-diisobutyl-hydrochinonäther stimmte:

0.1658 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1960 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 726 mm).

C₁₄H₁₉N₃O₈. Ber. C 47.059, H 5.33, N 11.76.

Gef. » 46.90, » 6.09, » 12.25.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 96°. Die Stickstoffbestimmungen Schuberts sind nun ca. 2% zu hoch ausgefallen.

Der Tetranitro-diisobutyl-hydrochinonäther ist mithin aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen.

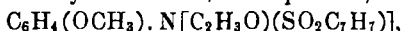
Wir haben uns bemüht, auch das Mono- und die Dinitroderivate darzustellen, erhielten aber nur zwei isomere Dinitroprodukte, von denen das eine bei 54—55°, das andere bei 120° schmilzt. Vermutlich ist das niedriger schmelzende die *ortho*-, das höher schmelzende die *para*-Verbindung.

Basel, Universitätslaboratorium.

534. Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Vergleichende Nitrierung einiger mono- und diacylierter aromatischer Amine.

(Eingegangen am 24. November 1910.)

In der Folge unserer Untersuchungen über die Nitrierung einiger Derivate des *p*-Aminophenols¹⁾ nahmen wir uns vor, in vergleichender Weise die Nitrierung einiger Mono- und Diacylderivate zu prüfen, um darüber klar zu werden, welchen Einfluß die Gegenwart der zweiten Acylgruppe am Stickstoff auf die Beständigkeit des Moleküls und die Orientierung der Nitrogruppen, die eingeführt werden, haben könnte. Wir verglichen in erster Linie die Nitrierung des 1-Methoxy-4-toluolsulfonylamino-benzols vom Schmp. 114° mit derjenigen seines Acetylderivats, Schmp. 148°, nämlich:



das schon von dem einen von uns²⁾ beschrieben wurde. Die Nitrierung wurde in verschiedener Weise ausgeführt.

1. Indem man die Lösung von 1 Teil Substanz in 10 Teilen Eisessig in 5 Teile Salpetersäure, D = 1.52, eintrug und die Temperatur bei 20—30° hielt.

¹⁾ Diese Berichte 42, 1523, 4109 [1909].

²⁾ Arch. Sc. phys. et nat. Genève 27, 890 [1909].