

punkt wir nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol direct zu  $44^{\circ}$  bestimmten, während der Schmelzpunkt des aus m-Chloranilin isolirten m-Chlorchinolins von Claus und Kayser zu  $45^{\circ}$  angegeben ist. — Das uns zunächst zu Gebote stehende Material haben wir, ohne es der Gefahr von Verlusten durch wiederholte Umkrystallisationen oder andere Reinigungsversuche auszusetzen, direct in das Bichromat übergeführt und dieses in Form leicht löslicher, gelber Krystalle mit dem Schmelzp.  $120^{\circ}$ — $121^{\circ}$  erhalten. (Nach Claus und Kayser  $121^{\circ}$ ).

Für das m-Jodchinolin, das bisher nur aus dem m-Amidochinolin mittelst der Sandmeyer'schen Umsetzung dargestellt worden ist, ist der Schmelzp. zu  $103^{\circ}$  gefunden worden.

Freiburg i. Br., im Juli 1893.

---

### CXXIX. Ueber Nitrohydrochinon;

von

K. Elbs.

Bis jetzt ist das Mononitrohydrochinon nur in Gestalt einiger seiner Derivate bekannt. Nun ist es gelungen, Nitrohydrochinon zu gewinnen durch directe Oxydation von o-Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammonium.<sup>1)</sup>

Eine Lösung von 35 Grm. o-Nitrophenol, 50 Grm. Aetznatron und 50 Grm. überschwefelsaurem Ammonium in 1500 Grm. Wasser bleibt unter gelegentlichem Umschütteln  $1\frac{1}{2}$ —2 Tage stehen. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Dampf das unveränderte Nitrophenol abgetrieben, der erkaltete Rückstand von geringen Mengen ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten Krystallkrusten von Nitrohydro-

---

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium siehe die folgende Mittheilung.

chinon, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder sehr verdünntem Weingeist rein ist. Die Ausbeute beträgt 30%—40% der berechneten Menge; etwa die Hälfte des angewandten Nitrophenols wird unverändert wiedergewonnen, allein trotzdem wird die Menge des erhaltenen Nitrohydrochinons durch Vermehrung des überschwefelsauren Ammoniums nicht erhöht, sondern vermindert.

Mononitrohydrochinon krystallisirt in rhomboëderähnlichen Körnern oder in Pyramiden, welche häufig hahnenkammförmig aneinander gewachsen sind; die Farbe schwankt zwischen gelbroth und granatroth. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei  $133^{\circ}$ — $134^{\circ}$  und erstarrt wenige Grade tiefer krystallinisch. Die Sublimationsfähigkeit ist gering, trotz merklicher Flüchtigkeit schon bei  $100^{\circ}$ . Mit Wasserdampf lässt sich Nitrohydrochinon nicht übertreiben; in Aether und Alkohol löst es sich sehr leicht, etwas weniger in Eisessig und kochendem Wasser, mässig in kaltem Wasser, schwer in Benzol und noch schwerer in Petroläther; am besten krystallisirt es aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol. Die Krystalle sind wasserfrei; rasch erhitzt, verpuffen sie sehr schwach unter Hinterlassung von viel Kohle.

Bei der Verbrennung wurden gefunden 46,8% C und 3,9% H, während sich für  $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$  46,4% C und 3,2% H berechnen.

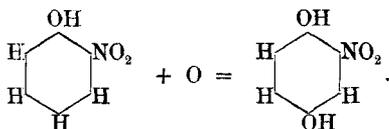
Um die Structur des aus dem o-Nitrophenol gewonnenen Oxydationsproductes aufzuklären, wurde zunächst durch Molekulargewichtsbestimmung des Acetates und Benzoates festgestellt, dass ein Mononitrodioxybenzol vorliegt.<sup>1)</sup> Die Versuche, durch Nitrirung des freien Phenols, des Acetates und des Benzoates zu dem bekannten Dinitrohydrochinon oder Abkömmlingen desselben<sup>2)</sup> zu gelangen, führten nicht zum Ziele; dagegen liess sich ohne Schwierigkeit durch Methylierung ein Monomethyläther erhalten und mit dem bekannten Nitrohydrochinonmonomethyläther<sup>3)</sup> identificiren, wodurch die Stellung der Substituenten im Benzolkern für das ursprüngliche Oxydations-

<sup>1)</sup> Mit Kaliumpermanganat hat Goldstein (Ber. 7, 734) aus o-Nitrophenol ein Dinitrodiphenol  $NO_2 \cdot C_6H_3(OH) - (OH)C_6H_3 \cdot NO_2$  erhalten.

<sup>2)</sup> Strecker, Ann. Chem. 118, 293. Nietzki, Ber. 11, 470; Ann. Chem. 215, 143. Hesse, Ann. Chem. 200, 245.

<sup>3)</sup> Weselsky, Benedikt, Wien. Mon. 2, 369.

produkt unzweifelhaft bestimmt erscheint. Die Oxydation verläuft also nach der Gleichung:



Nitrohydrochinon bildet zwei Reihen von Salzen, welche leicht löslich sind mit Ausnahme der Blei-, Kupfer- und Silbersalze; die Lösungen der sauren Salze sind braun, die der neutralen veilchenblau gefärbt.

Reine Salze darzustellen ist schwer, da die leicht löslichen nur schlecht krystallisiren und zudem in Lösung nicht sehr beständig sind; die veilchenblauen Lösungen der neutralen Salze werden schon in einigen Tagen missfarbig braun und liefern dann beim Ansäuern neben wenig Nitrohydrochinon schwarzbraune Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung; etwas dauerhafter sind die sauren Salze, wovon man am leichtesten das Baryumsalz erhält durch Kochen von Baryumcarbonat mit Nitrohydrochinon und Wasser.

Eine Oxydation zum Chinon gelingt beim Nitrohydrochinon ebenso wenig wie beim Dinitrohydrochinon; erst entstehen braune, schwer lösliche Substanzen von ausgesprochenem Phenolcharakter, dann Produkte tiefgehenden Zerfalles.

Diacetylnitrohydrochinon:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2$ ,  
(2) (1.4)

bildet sich leicht beim Kochen des Nitrohydrochinons mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat; das mit Wasser ausgefällte und gründlich ausgewaschene Rohprodukt wird am besten nochmals aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt. Gewöhnlich haften Spuren einer Verunreinigung hartnäckig an, wodurch der Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt wird. Das Diacetat krystallisirt in farblosen Tafeln oder flachen Prismen, bei rascher Abscheidung aus 95procent. Alkohol auch in langen, feinen, stark glänzenden Nadeln; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol beim Kochen sehr leicht, bei Zimmerwärme mässig löslich. Gegen 86° schmilzt es und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch; kleine Mengen lassen sich fast unzersetzt destilliren. Durch die Gefrierpunktserniedrigung in

Naphtalin als Lösungsmittel wurde das Molekulargewicht zu 228 bestimmt, während sich 239 berechnet für die Formel  $C_6H_3(NO_2)(OOC.CH_3)_2$ .

Schon durch verdünnte, kalte Natronlauge wird das Diacetat langsam verseift und geht mit veilchenblauer Farbe in Lösung; beim Ansäuern schlägt die Farbe in Gelbroth um, und der Flüssigkeit lässt sich durch Ausschütteln mit Aether Nitrohydrochinon entziehen. Kaltes, wässriges Ammoniak bewirkt schrittweise Verseifung; zuerst entsteht eine braungelbe Lösung, welche das Ammoniumsalz eines Monoacetates enthält; später wird auch die zweite Acetylgruppe abgespalten und die rein violette Flüssigkeit enthält jetzt das neutrale Ammoniumsalz des Nitrohydrochinons. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diacetat mit gelber Farbe leicht auf; durch Wasserzusatz erhält man eine rothgelbe Lösung, aus der man mit Aether reines Nitrohydrochinon ausschütteln kann.

Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5; bei 0° löst sich die Substanz darin leicht auf; wird die Lösung nach mehrstündigem Stehen auf Eis gegossen, so fällt unverändertes Diacetat aus, wenn die Wärme nicht merklich über 0° gestiegen ist; unterbricht man aber die Kühlung und lässt die Temperatur auf 15°—20° ansteigen, so tritt unter langsamer Gasentwicklung vollständige Zersetzung ein; ausser etwas Oxalsäure konnte nichts Fassbares erhalten werden; die tief gelbe Farbe der Flüssigkeit wird durch geringe Mengen eines phenolartigen Körpers bedingt.

Dibenzoylnitrohydrochinon:  $C_6H_3(NO_2)(OOC.C_6H_5)_2$ ,  
(2) (1.4)

ist leicht darstellbar durch Schütteln von Nitrohydrochinon mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Man darf nur geringe Mengen sehr verdünnter Natronlauge auf einmal zusetzen, da sonst die bereits gebildete Verbindung sich rasch wieder spaltet, und muss rasch arbeiten. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man das Rohprodukt leicht rein. Das Dibenzoat löst sich in Wasser nicht, in siedendem Benzol sehr leicht, in siedendem Alkohol mässig; der Unterschied der Löslichkeit bei Siedehitze und bei Zimmerwärme ist sehr gross für Benzol und für Alkohol. Die Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei der Abscheidung aus

Benzol zu grossen Halbkugeln angeordnet sind; sie schmilzt unzersetzt, aber nicht ganz scharf bei  $140^{\circ}$ — $142^{\circ}$ , und verkohlt in hoher Temperatur ohne zu destilliren. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Dibenzooat genau wie das Diacetat; gegen Alkalien dagegen ist es etwas beständiger; Ammoniak bewirkt auch beim Kochen nur spurenweise Verseifung, Sodalösung greift nur beim Kochen an und verdünnte kalte Natronlauge zersetzt zwar die frisch dargestellte Verbindung allmählich, aber nicht mehr die bei  $100^{\circ}$  getrocknete; setzt man jedoch der Natronlauge Alkohol zu oder kocht, so erfolgt die Verseifung rasch.

Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Naphtalin wurde das Molekulargewicht zu 391, 349, 381, 343, also im Mittel zu 366 bestimmt, während die Formel  $C_6H_3(NO_2)(COO \cdot C_6H_5)_2$  363 verlangt.

Löst man Dibenzoylnitrohydrochinon bei  $0^{\circ}$  in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5, lässt im Verlaufe von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf  $26^{\circ}$  ansteigen und giesst dann die Mischung auf Eis, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, jedoch aus viel siedendem Aether oder Eisessig umkrystallisirt werden kann. Man erhält so ein farbloses, sandiges Krystallpulver. Die Substanz schmilzt unzersetzt bei  $218^{\circ}$ — $220^{\circ}$  und erstarrt wieder krystallinisch beim Abkühlen; auf dem Platinblech rasch erhitzt, verpufft sie schwach; von kalter concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Färbung gelöst und durch Wasser unverändert ausgefällt. Mässig verdünnte Natronlauge bewirkt schon in der Kälte langsame aber vollständige Verseifung unter Bildung einer rein violetten Lösung; auf Schwefelsäurezusatz scheidet sich ein Niederschlag von nicht ganz reiner m-Nitrobenzoësäure aus, während man der gelbrothen Lösung durch Aether Nitrohydrochinon entziehen kann. Es tritt also unter diesen Umständen Nitrirung ein, aber nur in den Benzoylgruppen, nicht in der gewünschten Weise unter Bildung eines Aethers des Dinitrohydrochinons; das Nitrirungsprodukt besteht der Hauptsache nach aus Di-m-Nitrobenzoylnitrohydrochinon.

Eine Mischung aus 6 Grm. Nitrohydrochinon, 6 Grm. Methyljodid, 3 Grm. Aetzkali und 20 Grm. Methylalkohol wurde im Einschmelzrohr 6 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt und

hierauf der tiefbraune Inhalt des Rohres, welcher schwach sauer reagirte, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die übergegangene Substanz — 2,1 Grm. — erwies sich als einheitlich und konnte durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften leicht mit dem von Weselsky und Benedikt<sup>1)</sup> auf anderem Wege gewonnenen Nitrohydrochinonmonomethyläther identificirt werden. (In grossen flachen Prismen erhält man den Körper, wenn man seine Lösung in verdünntem wässrigen Ammoniak freiwillig verdunsten lässt, wobei in Folge des schwach ausgesprochenen Säurecharakters das Ammoniak allmählich entweicht.) Nach dem Abtreiben mit Wasserdampf wurde der erkaltete Rückstand von ausgeschiedenem Harze abfiltrirt, und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, wobei noch 1,6 Grm. reines, unverändertes Nitrohydrochinon zurückgewonnen wurden. Aus der Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Monomethyläthers wurde eine sehr geringe Menge gelber Nadeln erhalten, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Natronlauge und durch ihren Schmelzpunkt (71°) als Nitrohydrochinondimethyläther erwiesen.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche Mononitrohydrochinon und das gewöhnliche Dinitrohydrochinon zeigen, dürfte es zweckmässig sein, die hauptsächlichen Unterschiede hervorzuheben.

Mononitrohydrochinon krystallisirt wasserfrei; sein neutrales Baryumsalz ist leicht löslich; sein saurer Methyläther krystallisirt in orangegelben Prismen, schmilzt bei 83° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; sein Diacetat krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 86°.

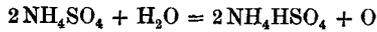
Dinitrohydrochinon krystallisirt mit 1½ Mol. Krystallwasser; sein neutrales Baryumsalz bildet in Wasser fast unlösliche, schwarze Nadeln; sein saurer Methyläther krystallisirt in trübgrünlichen Nadeln, schmilzt bei 102° und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; sein Diacetat krystallisirt in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzp. 96°.

Die verhältnissmässig glatte Ueberführung des o-Nitrophenols in Nitrohydrochinon zeigt, dass wir in dem überschwefelsauren Ammonium ein neues Oxydationsmittel gewonnen

---

<sup>1)</sup> Weselsky u. Benedikt, Wien. Mon. 2, 369.

haben, dessen Verwendung in manchen Fällen von Werth sein wird. Es kann in saurer, alkalischer und neutraler Lösung gebraucht werden und gestattet, berechnete Mengen Sauerstoff zur Wirkung zu bringen, da die Umsetzung genau im Sinne der Gleichung:



erfolgt. Auch der Umstand, dass das Oxydationsmittel farblos ist und ohne Erzeugung eines Niederschlages wirkt, dürfte unter Umständen von Wichtigkeit sein. Im Handel findet sich das Präparat zur Zeit noch nicht und aus diesem Grunde wird in der folgenden Mittheilung eine gute Darstellungsmethode beschrieben.

---

### CXXX. Verfahren zur Darstellung von überschweifelsaurem Ammonium;

von

K. Elbs.

Der Entdecker der überschweifelsauren Salze, Marshall<sup>1)</sup>, hat über ihre Eigenschaften eingehende Angaben gemacht und den Weg zur Gewinnung des überschweifelsauren Kaliums und Ammoniums genau beschrieben. Löwenherz<sup>2)</sup>, welcher behufs Feststellung der Constitution das überschweifelsaure Kalium weiterhin untersucht hat und sich für die Formel  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  entscheidet, während Marshall  $\text{KSO}_4$  bevorzugt, änderte an der Darstellungsweise nichts.

Berthelot<sup>3)</sup> gebührt das Verdienst, gefunden zu haben, dass es für die vortheilhafte Erzeugung überschweifelsaurer Salze durch Elektrolyse angesäuertes Sulfate wesentlich ist, an der Anode eine hohe Stromdichte zu verwenden, der Kathode dagegen zur Verminderung des Leitungswiderstandes eine grosse Oberfläche zu geben. Unter diesen Umständen erhielt Berthelot bei Verwendung einer Stromstärke von 3 A während 15—20 Stunden jeweils 40—60 Grm. reines, krystallisirtes, überschweifelsaures Ammonium, was auf die verbrauchte Elek-

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, Trans. 771; (Rep. 982).

<sup>2)</sup> Chem. Zeitg., 1892, 838.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 114, 876. (1892).