

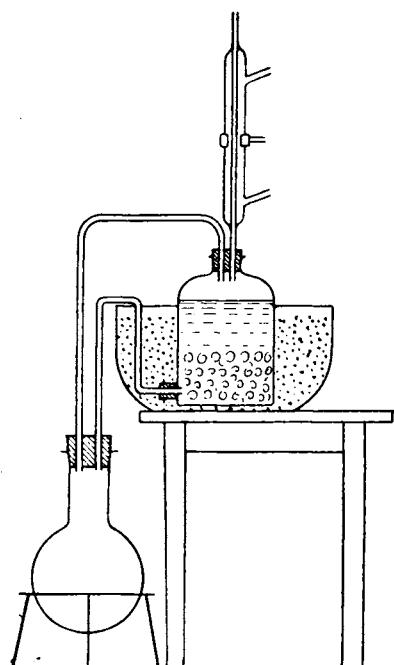
144. C. Harries und Ewald Fonrobert: Chemische Untersuchungen über die Vulkanisation des Kautschuks und die Möglichkeit seiner Regeneration aus Vulkanisaten. Teil II.

(Eingegangen am 15. Mai 1916.)

Heißvulkanisation von Naturkautschuk.

Der Kautschuk (bester Parakautschuk) wurde zunächst ausgewalzt und dabei ausgiebig mit Wasser gewaschen; darauf wurden die Felle, wie in der Technik üblich, durch Aufhängen an der Luft getrocknet. Diese Felle wurden dann wieder auf der Walze mit 10 Gewichtsprozent Schwefelblumen durch Haarsieb zur möglichst gleichmäßigen Verteilung bestreut und durchgemischt. Darauf wurde die Vulkanisation der Mischung bei ca. 145° unter 3 Atm. Druck im Dampfvulkanisator 30 Minuten in kleinen Ringscheiben von ca. 6 cm Durchmesser vorgenommen. Die Ringscheiben wurden mechanisch geprüft, sie zeigten die normalen Zahlen für guten Parakautschuk. Die erhaltenen Platten wurden wieder möglichst dünn ausgewalzt und davon 500 g in einem Extraktor mit Aceton behandelt. Der Extraktor,

dem Soxhlet nachgebildet, wurde für diese große Mengen besonders konstruiert, er besteht aus einer ca. 2 l enthaltenden unten tubulierte Flasche, welche bis nahe zur Höhe des Überlaufs zur Erhaltung einer gleichmäßigen Temperatur in ein Sandbad gesteckt wird. Die Ppropfen müssen verkippt sein, weil sie sonst bei der langen Versuchsdauer undicht werden. Das Aceton wird in einer Metallblase zum Sieden erhitzt, es muß von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden (siehe nebenstehende Figur). Der vulkanisierte Kautschuk sintert allmählich bei der fortschreitenden Extraktion zusammen und bildet eine dicke, zähe Masse. Er wurde nach 30 Tagen herausgenommen und ausgewalzt, um neue Angriffsflächen zu bieten.



Probe 1 nach 12 Tagen: 0.2181 g Sbst.: 0.0188 g BaSO₄. — Probe 2 nach 30 Tagen: 0.2363 g Sbst.: 0.0081 g BaSO₄. — Probe 3 nach 38 Tagen 0.2053 g Sbst.: 0.0065 g BaSO₄. — Probe 4 nach 60 Tagen: 0.2505 g Sbst.: 0.0052 g BaSO₄.

Daraus berechnet sich für 1. S 1.18, 2. S 0.47, 3. S 0.43, 4. S 0.29.

Für die Bestimmung des Schwefels haben wir allein die Carius-sche Methode, 3-stündigiges Erhitzen im Einschlußrohr mit ca. 3—5 ccm roter rauchender Salpetersäure auf 250°, zuverlässig gefunden¹⁾. Alle andern Methoden ergaben zu niedrige Werte. Hierauf ist übrigens von verschiedenen Seiten schon früher aufmerksam gemacht worden.

Nach 60 Tagen unterbrachen wir den Versuch, da nur noch sehr geringe Mengen Schwefel (ca. 0.25 %) im Vulkanisat enthalten waren. Wir hielten dieses Produkt für praktisch schwefelfrei.

Das Vulkanisat bildet ausgewalzt vom Aceton befreit ein dichtes zähes Fell, welches oberflächlich kaum von einem solchen von gewaschenem Naturkautschuk zu unterscheiden ist, der Riß ist aber ein anderer, wie etwa bei gepreßtem Leder, die Elastizität ist geringer. Besondere Unterschiede fanden sich in der Löslichkeit, wie schon im Teil I auseinandergesetzt wurde. Alle Versuche, das extrahierte Vulkanisat nach demselben Verfahren wieder zu vulkanisieren, blieben erfolglos. Man erhielt graue bis schwarze, sehr weiche, blasige oder schaumige Massen, aber keine Platten. Extrahiert man aber den Parakautschuk selbst erschöpfend mit Aceton, natürlich ohne ihn umzufällen, so erhält man bei der geschilderten Vulkanisation sehr gute Platten. Hieraus geht hervor, daß das entschwefelte Vulkanisat eine andere Modifikation des Kautschuks darstellt.

Verhalten des Vulkanisats gegen Chlorwasserstoffssäure.

Um dies Verhalten zu untersuchen, ist zunächst das wie oben angegeben bereitete, nicht extrahierte Vulkanisat ausgewalzt in kleine Stücke zerschnitten, mit 20 Tln. Chloroform übergossen und nach 24-stündigem Stehen mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt worden. Hierbei quellen die Stückchen stark auf, gehen aber nicht in Lösung. Das Einleiten von Chlorwasserstoff wurde mehrere Tage wiederholt, danach wurden die festen Stücke abgesieht, mit Chloroform gewaschen und dann mit Alkohol so lange digeriert, bis die Stücke weiß und hart geworden waren. Im getrockneten Zustande ähnelt das Produkt dem des Naturkautschuks, welches auf gleiche Weise dargestellt wurde, äußerlich sehr. Es unterscheidet sich durch seine größere Härte. Es ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, während das des nur gewaschenen, aber nicht umgefällten Naturkautschuks von Chloroform zu einer dicken seimigen Lösung aufgenommen wird. Der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 200°, während

¹⁾ Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Chlorwasserstoffssäure beeinträchtigt die Zerstörung der organischen Substanz ganz wesentlich.

bei ca. 155° die Chlorwasserstoff-Abspaltung beginnt, also um ca. 10° höher als bei Naturkautschuk.

Zur Analyse wurde das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1161 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.2365 g Sbst.: 0.3102 g AgCl. — 0.1784 g Sbst.: 0.0067 g BaSO₄.

C₁₀H₁₆.2HCl. Ber. C 57.4, H 8.64, Cl 33.92, S —
Gef. » 57.55, » 8.54, » 32.45, » 0.52.

Hieraus geht hervor, daß der Schwefel praktisch bei diesem Verfahren durch das Chloroform herausgelöst wird.

Anders verhält sich ein Vulkanisat, welches längere Zeit, ca. 3 Stunden, auf 145° unter 3 Atm. Druck erhitzt wurde. Dasselbe, ebenso wie vorher geschildert mit Chlorwasserstoff behandelt, lieferte ein unlösliches Hydrochlorid von ganz gleichen Eigenschaften. Es ergab aber einen Gehalt von 2% Schwefel.

0.1967 g Sbst.: 0.0293 g BaSO₄.

Analog verhalten sich die technischen Vulkanisate, von denen eine Anzahl in ähnlicher Weise untersucht wurde. Bei ihrer Behandlung mit Salzsäuregas hat sich aber gezeigt, daß man immer zweierlei Hydrochloride erhält, ein in Chloroform lösliches und ein unlösliches schwefelhaltiges. Bei altem rotem Autoschlauch beträgt die Menge des ersten bis über 20%. Dies ist ein Zeichen, daß die Vulkanisation hier nur unvollkommen durchgeführt wurde. Aber selbst bei Vollgummi kann man immer noch kleine Mengen lösliches Hydrochlorid nachweisen. Der eine von uns¹⁾ hatte früher ein Verfahren zur Regeneration von Kautschuk aus Altkautschuk ausgearbeitet, welches darauf beruhte, daß der ausgewalzte Altkautschuk mit Chloroform übergossen und mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Der gelöste Anteil des Hydrochlorids wurde dann mit Pyridin oder einer andern Base erhitzt, wobei ein schwefelfreies Regenerat erhalten wurde. Bei eingehender Untersuchung mit Ozon hat sich aber herausgestellt, daß hierbei Umlagerungen der Doppelbindungen eintreten²⁾. Man findet unter den Spaltungsprodukten der Ozonide das Diacetylpropan neben Lävulinaldehyd und Lävulinsäure. Die Regenerate lassen sich zwar gut vulkanisieren, die Platten geben aber bei der mechanischen Prüfung nur unbefriedigende Zahlen, so daß eine praktische Verwendung der auf diesem Wege gewonnenen Regenerate ausgeschlossen war. Auch die unlöslichen schwefelhaltigen Hydrochloride sind untersucht worden, wobei sich gezeigt hat, daß der gebundene

¹⁾ Harries, D. R.-P.

²⁾ Vergl. Harries und E. Fonrobert, A. 406, 200 [1914].

Schwefel in das Hydrochlorid und nach dem Abspalten der Chlorwasserstoffsäure mit Base wieder bis zu 3 % in das Regenerat übergeht. Da aber die technischen Kautschukwaren stets eine beträchtliche Menge Sulfide und andre anorganische Bestandteile enthalten, so ist hier nicht klar zu sagen, ob der Schwefel chemisch am Kautschuk gebunden ist.

Vergleichende Untersuchung des Vulkanisats und des rohen Naturkautschuks gegenüber Ozon.

Diese Untersuchung verfolgte mehrere Ziele. Zunächst sollte festgestellt werden, ob bei der Heißvulkanisation durch den Schwefel eine Verschiebung der Doppelbindung erfolge. Dies hätte man leicht an dem Auftreten von Diacetylpropan oder dessen Anhydrierungsprodukt, dem Methyl-cyclohexenon, feststellen können. Wie gleich vorweggenommen werden soll, ist dies nicht der Fall, höchstens können Spuren von Methylcyclohexenon unter den Spaltungsprodukten des Ozonids zugegen sein. Es findet also in dieser Beziehung keinerlei chemische Veränderung bei der Primärvulkanisation statt. Das mit Aceton entschwefelte Vulkanisat wird aber in Essigester-Suspension außerordentlich schwer angegriffen, so daß man zur vollkommenen Lösung desselben, d. i. Überführung in Ozonid, sehr lange Zeit und sehr starkes Ozon gebrauchen muß¹⁾.

Hierdurch wird fast alles Ozonid in Oxozonid umgewandelt. Das Oxozonid liefert aber bei der Spaltung mit Wasser wenig Aldehyd und viel Säure²⁾. So darf man sich nicht wundern, wenn die Resultate zwischen Vulkanisat und Rohkautschuk in dieser Beziehung von einander differieren. Die Ozonisierung des natürlichen Rohkautschuks sollte schon lange ausgeführt werden, um festzustellen, ob in ihm noch andre Produkte als im gereinigten extrahierten und mehrfach umgefällten Kautschuk enthalten sind. Außerdem bestand die Absicht, hierbei mit großen Mengen und nach den neuen Isolierungsmethoden³⁾ zu arbeiten, um ja alle etwaigen Spaltungsprodukte wirklich fassen zu können. Früher war die Spaltung des Kautschukozonids mit nur 5—50 g ausgeführt worden.

Naturkautschuk wurde also nur zur Vorbereitung für die Ozonisierung wie für die Vulkanisierung auf der Walze ausgiebig gewaschen und dann wieder getrocknet. Als Resultat ergab sich, daß der unter-

¹⁾ Wenn man das Diacetylpropan bei der Spaltung des Ozonids isolieren will, muß man Essigester und nicht Chloroform anwenden, da sonst die bei der Ozonisierung auftretende Salzsäure das Diacetylpropan in Methylcyclohexenon umwandelt.

²⁾ Harries und Hagedorn, B. 45, 936 [1912].

³⁾ Harries und Fonrobert, l. c.

suchte Parakautschuk sehr rein war; bei einem solchen Produkt ist die ganze früher geübte umständliche Reinigung durch Umfällen und Extrahieren mit Aceton eigentlich unnötig. Der Rohkautschuk wird nur etwas schwerer in Essigester-Aufquellung von Ozon angegriffen als der sogenannte gereinigte. Infolge der längeren Ozonisierungsdauer erhält man auch hier Oxozonid und daher unverhältnismäßig mehr Lävulinsäure als Lävulinaldehyd, wie in Chloroform-Suspension. Irgendwelche andern Spaltungsprodukte, wie bereits früher gefunden, konnten auch jetzt nicht beobachtet werden (vergleiche die Übersicht). Die Versuchsreihen zeigten, daß durch die Primärvulkanisation eine Strukturveränderung nicht eintritt. Wahrscheinlich nimmt der Kautschuk beim Übergang in das Vulkanisat eine andre Molekulargröße an.

I. Aceton-extrahiertes Vulkanisat.

Von dem vorher beschriebenen Aceton extrahierten Vulkanisat, welches nach der Analyse nur noch ca. 0.25 % Schwefel enthielt, wurden 300 g, in 10 Portionen, mit der 20-fachen Menge Essigester übergossen und zunächst mit gewaschenem Starkozon behandelt. Nach 4-wöchentlicher Behandlung waren noch etwa 50—100 g unangegriffen. Diese wurden abfiltriert, mit Chloroform übergossen und weiter mit Rohozon ozonisiert. Dabei wurde das Präparat schneller angegriffen. Es verblieb ein bräunlicher Schlamm als Rückstand, insgesamt 16 g, der zum Teil anorganischer Natur war.

Die Essigester- und die Chloroform-Lösungen wurden getrennt weiter bearbeitet. Sie wurden im Vakuum eingedampft, wobei als Essigester-Rückstand das Rohozonid hinterblieb. Dieses wurde ohne weitere Reinigung in zwei Portionen mit der fünffachen Menge Wasser durch Kochen unter Rückfluß gespalten; dabei gehen durch den Kühler beträchtliche Mengen Kohlendioxyd und Acetaldehyd (letzteres von der Oxydation des Essigesters herrührend) fort. Das Ozonid löst sich fast ganz auf. Der Rückstand betrug nur 3.5 g Harz.

Die filtrierte Lösung wurde sofort mit gefälltem Calciumcarbonat unter Turbinieren neutralisiert, filtriert und im Vakuum wie früher angegeben eingedampft. Das wäßrige Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther zehnmal ausgeschüttelt (I.), sodann bis zum Verschwinden der Pyrrolreaktion mit Wasserdampf behandelt. Die Wasserdampf-Destillate wurden zur Isolierung des übergegangenen Lävulinaldehyds mit essigsaurem Phenylhydrazin und wenig Salzsäure versetzt, wodurch sich 2.1 g Phenyl-methyl-dihydropyridazin abscheiden ließen. Dies entspricht 1.25 g freiem Lävulinaldehyd. Die beim Eindampfen im Vakuum zurückbleibenden Calciumsalze wurden pulverisiert und im Soxhlet erschöpfend mit absolutem Äther extrahiert (II.).

Die Ätherrückstände von I und II betrugen vereint 77 g, die Calciumsalze getrocknet 650 g.

I. Verarbeitung der Ätherextrakte. Destillation im Hochvakuum bei 0.5—1 mm Druck.

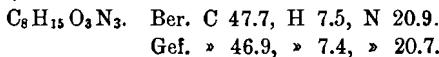
Faktionen 1: in der Äther- und Kohlensäure-Vorlage . . .	13	g
» 2: bis 50°	14	»
» 3: 50—100°	14	»
» 4: 100—130°	24.4	»
» 5: 130—170°	4	»
» 6: Rückstand Harz	7	».

Die einzelnen Fraktionen wurden darauf zuerst bei gewöhnlichem und später bei 10 mm Druck weiter rektifiziert; dabei ergab:

1. Sdp. 20—101° unter 750 mm Druck ein Gemenge von Acetaldehyd und Ameisensäure;
bei der Titration mit *n*-KOH: 5.98 g Ameisensäure;
2. Fraktion a) bis 25° unter 14 mm, 11 g; darin durch Titration 6.82 g Ameisensäure nachweisbar, Rückstand 3 g zu Fraktion 3 gegeben;
3. Fraktion a) 25—50°, 14 mm, 6 g, enthält noch 4.36 g Ameisensäure;
» b) 50—75°, 0.5 g Lävulinaldehyd;
» c) 75—100°, 6 g, entfärbt Brom, reduziert Fehling sehr schwach, liefert ein Semicarbazon, aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 151—152°.

Dies Produkt ist nach der Analyse Lävulinsäureäthylestersemicarbazon, dessen Entstehung leicht zu erklären ist.

0.1804 g Sbst.: 0.3101 g CO₂, 0.1196 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 24.7 ccm N (12°, 764.5 mm).



Der Rückstand wurde zu 5 gegeben.

5. Fraktion a) 100—150° unter 14 mm 22 g fast reine Lävulinsäure
» b) 150—170° » 0.5 » Druck, wenige g hellgelben Öles, nicht erstarrend, feste Derivate waren nicht zu erhalten.

II. Verarbeitung der Calciumsalze (aus dem Essigesterzonid 650 g).

Die Calciumbestimmung ergab einen Gehalt von 19.9 % Ca.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren:

Trennung von Ameisensäure und Essigsäure.

10.33 g der Salze wurden in Wasser gelöst mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat auf 1000 ccm aufgefüllt und direkt titriert, darauf mit Quecksilberoxyd oxydiert, angesäuert, abgeblasen und wieder titriert.

Man erhielt so

0.74-proz. Ameisensäure, oder auf das Ganze berechnet	21.91 g,
und 37.6- » Essigsäure, » » » .	244.4 ».

Bestimmung der höher siedenden Säuren. Hierzu wurden das Calciumsalz 600 g in 300 g Wasser, gelöst mit Schwefelsäure (305 ccm konzentrierte H_2SO_4 + 300 g H_2O) eisgekühlt versetzt. Vom ausgeschiedenen Gips wurde abgepreßt, der Gips mit 250 ccm Wasser nachgewaschen. Beim Eindampfen der wäßrigen Flüssigkeit in *vacuo* hinterblieben 170 g ölige Säuren, welche über 50° bei 12 mm siedeten. Diese wurden in 1300 g Methylalkohol, der 3 % Salzsäuregas enthielt, 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, sodann im Vakuum bis 50° eingedampft. Der Rückstand wog ungefähr 300 g. Dieser wurde in zwei Teile geteilt und nach zwei verschiedenen Methoden verarbeitet.

Teil A.

150 g wurden mit der aus 100 g Silbernitrat erhaltenen Menge feuchten Silberoxyds neutralisiert, filtriert, eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen. Er war vollkommen löslich. Der Ätherauszug, vom Äther befreit, wurde nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Hochvakuum (1—4 mm) fraktioniert.

1. Vorlauf bei	40°	6 g
2. • » $40-100^\circ$	45	» wasserhell
3. • » $100-130^\circ$	2.5	» hellgelb
4. » über 130°	6.0	» dunkel
		59.5 g

Der Vorlauf enthielt noch 2 g Lävulinsäuremethylester, nachgewiesen durch das Phenylhydrazon, Schmp. 98° .

Fraktion 2 bestand aus 82 % Lävulinsäuremethylester und 4.5 % Bernsteinsäuredimethylester, wie nach der früher geschilderten Methode mittels Phenylhydrazin nachgewiesen werden konnte¹⁾.

Fraktion 3 enthielt etwas Lävulinsäure.

Fraktion 4 konnte nicht weiter identifiziert werden.

Teil B.

150 g Rohester wurden mit der aus 160 g $BaCl_2 + 2H_2O$ frisch bereiteten Menge feuchten $BaCO_3$ versetzt, filtriert und mit Äther behandelt. Der Ätherrückstand, mit Magnesiumsulfat getrocknet, fraktioniert.

1. Vorlauf bis	40° unter	12 mm Druck	20 g
»	$40-100^\circ$	» 1—4 »	34 » farblos
3.	» $100-160^\circ$	» 1—4 »	1.5 » hellgelb
4.	» Rückstand		4.0 » dunkel
			59.5 g

¹⁾ Harries und Fonrobert, A. 404, 222—223 [1914].

Der Vorlauf lieferte 2.6 g Lävulinsäuremethylester-phenylhydrazon, Schmp. 98°.

Fraktion 2 enthielt 88 % Lävulinsäuremethylester und etwas Bernsteinsäuredimethylester, wie vorher getrennt.

Fraktion 3 enthielt geringe Mengen Lävulinsäure.

Der Rückstand war nicht zu identifizieren.

Der in Chloroform ozonierte Anteil wurde in ganz gleicher Weise verarbeitet, die hierbei gewonnenen Werte sind unter II in der Übersicht aufgeführt, während in I die in Essigester erhaltenen Werte dargestellt sind.

Übersicht über die Resultate, welche bei der Spaltung des von 300 g entschwefeltem Vulkanisat erhaltenen Oxo-zonids gewonnen wurden:

				Summe
Rückstand beim Ozonisieren	I. 16.0			16.0 g
Rückstand beim Spalten	I. 3.5	II. 2.4		5.9 »
Aldehyd aus Pyridazin ber.	I. 1.25	II. 7.7		8.95 »
roher Aldehydanteil	I. 77.0	II. 6.0		83.0 »
Calciumsalze	I. 650.0	II. 60.0		
davon ab Calcium.	I. 130.0	II. 8.2		
Essigsäure ¹⁾	I. 244.4	II. 10.3		
Säuren aus Kautschuk	I. 275.6	II. 41.5	317.1 »	
			Ausbeute:	430.95 g

Darin sind näher charakterisiert worden:

				Summe
Lävulinaldehyd (rein)	I. 1.75	II. 10.8		12.55 g
Ameisensäure	I. 21.91	II. 1.68		23.59 »
(Essigsäure	I. 244.4	II. 10.3		317.1 »)
Lävulinsäure	I. 105.0	II. 7.25		112.25 »
deren Äthylester	I. 6.0	II. —		6.00 »
Bernsteinsäure	I. 1.5	II. —		1.5 »

Ozonisierung von Rohkautschuk.

Der Kautschuk (dieselbe Probe, welche zur Herstellung des Vulkanisats benutzt war) wurde vor der Ozonisierung nur ausgewalzt und dabei ausgiebig gewaschen, dann in Fellen getrocknet und 330 g davon in kleine Stücke zerschnitten. In Portionen von 56 g mit ca. 1000 g Essigester übergossen wurde er mit starkem Rohozon behandelt, wobei auf 1 g ca. 2.5 Stunden Einleiten bis zur Lösung entfielen. Hierbei blieben im ganzen ca. 30 g unangegriffen. Die Ozonidmenge

¹⁾ Die Essigsäure stammt von dem als Lösungsmittel angewandten Essigester.

sämtlicher Portionen wurde, wie vorher beschrieben, weiter verarbeitet. Beim Zersetzen mit Wasser hinterblieben 10.5 g als harziger Rückstand. Mit CaCO_3 neutralisiert und eingedampft, erhielt man 630 g Calciumsalze mit einem Gehalt von 19 % Ca. Der ausgeätherte rohe Aldehydanteil betrug 154 g. Durch Wasserdampf wurde aus dem mit Kochsalz versetzten ausgeäthernten Destillat von den Calciumsalzen noch etwas Lävulinaldehyd übergetrieben, der mit Phenylhydrazin 10 g Phenylmethylpyridazin ergab.

Es wurden so erhalten (angewandt 330 g Rohkautschuk):

Ozonisierungsrückstand	30 g
Harz bei der Ozonidspaltung	10.5 »
Aldehyd aus Pyridazin	6.0 »
roher Aldehydanteil	154.0 »
Calciumsalze	630 g
davon ab Calcium	119.7 »
Essigsäure	233.7 »
Säuren aus Kautschuk	276.6 g 276.6 »
	Summe 467.1 g

Darin sind näher charakterisiert worden:

Lävulinaldehyd (rein)	53.0 g
Lävulinsäure	248.0 »
Ameisensäure	6.2 »
Bernsteinsäure	1.2 »
(Essigsäure	233.7 »)
	542.1 g
ohne Essigsäure	308.4 ».

Es bleibt also ein Verlust von 158.0 g, der erst bei der Verarbeitung entstand. Derselbe ist besonders auf Kosten des Lävulinaldehyds und des Lävulinsäuremethylesters, der sehr flüchtig ist, zu setzen. Wir glauben aber sicher annehmen zu können, daß sich trotz dieses Verlustes irgend welche andre Körper von Wichtigkeit in den Spaltungsprodukten der Untersuchung nicht entzogen haben dürften.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.

145. M. M. Richter: Über das 2,6-Dinitro-hydrochinon.

(Eingegangen am 24. Mai 1916.)

Das von Strecker¹⁾ aus dem Arbutin und von Hesse²⁾ und von Nietzki³⁾ aus dem Hydrochinon-diacetat dargestellte Dinitrohydrochinon enthält nach Nietzki⁴⁾ die Nitrogruppen wahrscheinlich in *meta*-Stellung und ist also als das 2,6-Dinitro-hydrochinon anzuse-

¹⁾ A. 118, 294 [1861]. ²⁾ A. 200, 245 [1879].

³⁾ A. 215, 142 [1882]. ⁴⁾ B. 23, 1217 [1890].