

## 430. J. U. Nef: Nitranilsäure aus Chloranil.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Schon Erdmann<sup>1)</sup>, der Entdecker des Chloranils, machte die interessante Beobachtung, dass zwei Chloratome in demselben leicht zersetzbar sind. Es gelang ihm durch Behandlung dieses Körpers mit Kalilauge denselben in Chloranilsäure,  $\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \\ \diagdown (\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$ , überzuführen.

Später fand Laurent<sup>2)</sup>, dass auch alkoholisches Ammoniak darauf einwirkt, und zwar unter Bildung von Dichlordiamidochinon,

$\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \\ \diagdown (\text{NH}_2)_2 \end{smallmatrix}$ ; A. W. Hofmann<sup>3)</sup> stellte dann noch mit Anilin das

Dichlordianilidochinon,  $\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \\ \diagdown (\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$ , daraus dar.

Sehr interessant ist auch die Einwirkung von Natriumsulfit auf Chloranil, die von Hesse<sup>4)</sup> zuerst beobachtet, und von Gräbe<sup>5)</sup> genauer untersucht wurde.

Es entstehen Dichlorhydrochinondisulfosäure,  $\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \diagup (\text{OH})_2 \\ \text{Cl}_2 \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$ ,

und Thiochronsäure,  $\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \text{OSO}_2\text{OH} \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{OH})_4 \end{smallmatrix}$ . Letztere geht leicht in Euthio-

chronsäure,  $\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O}_2 \\ \diagdown (\text{OH})_2 \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$ , über.

Ich habe nun gefunden, dass die Chloratome im Chloranil noch durch verschiedene andere Radikale leicht ersetzbar sind, und zwar reagirt es mit Kalium- und Natriumnitrit, wie auch mit Cyankalium; genauer wurden bis jetzt die durch erstere Reaction erhaltenen Producte untersucht.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 37, 343; Ann. Chem. Pharm. 48, 315. Mit wässrigem

Ammoniak erhielt er Chloranilaminsäure,  $\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ .

<sup>2)</sup> Berzelius, Jahresberichte 25, 850.

<sup>3)</sup> Lond..R. Soc. Proc. XIII, 4.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 114, 324.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 146, 40.

### Einwirkung von Nitriten auf Chloranil.

Setzt man allmählich, unter Umschütteln, eine heisse gesättigte Lösung von 4 g Chloranil in Aceton zu einer auf 80—90° erwärmten concentrirten wässrigen Lösung von 10 g Natriumnitrit, so entsteht zunächst immer eine dunkelrothbraune Färbung, und dann fällt sehr bald ein schweres gelbes, krystallinisches Pulver aus.

Da das Chloranil in Aceton nicht besonders leicht löslich ist, so ist es zweckmässig, von Zeit zu Zeit die Nitritlösung durch Erhitzen über freiem Feuer oder auf dem Wasserbade von überschüssigem Aceton zu befreien. Natürlich kann man das Aceton auch zurückgewinnen. Anstatt Aceton kann auch Alkohol benutzt werden, doch ist Chloranil in heissem Alkohol noch viel schwerer löslich als in Aceton, und ist daher letzteres vorzuziehen.

Das gelbe Pulver wurde abfiltrirt, und wenig noch in Lösung bleibendes Salz durch Zusatz von Natronlauge ausgefällt. Die Gesamtmenge wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, und es zeigte sich, dass eine vollkommen einheitliche Substanz vorlag. Man erhält so besonders charakteristische dunkelrothe Oktaëder. Zur Analyse wurden die Krystalle fein zerrieben und dann bei 140° getrocknet. Das Salz verpufft heftig auf dem Platinblech, und wurde deshalb sorgfältig mit Bleichromat gemischt. Die erhaltenen Zahlen stimmen genau auf nitranilsaures Natrium.

0.1693 g Substanz gaben 0.0081 g Wasser und 0.1619 g Kohlensäure.

0.1435 g Substanz gaben 13.3 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm.

0.1664 g Substanz gaben 0.0865 g Natriumsulfat.

	Ber. für $C_2Na_2N_2O_8$	Gefunden
C	28.26	26.08 pCt.
H	—	0.53 »
N	10.22	10.03 »
Na	16.79	16.70 »

Behandelt man Chloranil mit Kaliumnitrit genau nach oben beschriebenen Verfahren, so erhält man ebenfalls ganz glatt die entsprechende Kaliumverbindung als gelbes Pulver, welches aus Wasser umkrystallisirt, in schönen gelben Nadeln sich ausscheidet, die oft zu Warzenformen vereinigt sind.

Eine Kaliumbestimmung der bei 130° getrockneten Substanz, welche noch heftiger verpufft als das Natriumsalz, ergab:

0.1585 g Substanz gaben 0.0893 Kaliumsulfat.

	Ber. für $C_6K_2N_2O_8$	Gefunden
K	25.5	25.3 pCt.

Hr. Dr. W. Muthmann, im Laboratorium der mineralogischen Staatssammlung hier, stellte eine optische Untersuchung derselben an.

»Die mikroskopischen Krystalle sind wahrscheinlich monosymmetrisch; meistens sind sie nach einer Fläche mit gerader Auslöschung ausgebildet. Auf dieser zeigen sie schwachen Dichroismus, hellgelb, dunkelgelb, und es tritt durch dieselbe eine Axe aus.

Die Doppelbrechung ist ausserordentlich stark, so dass man die Interferenzringe nur durch ganz dünne Blättchen sieht.

Ausser dieser Fläche sind noch andere mit schiefer Auslöschung an den Krystallen vorhanden, die meistens eine Auslöschung von  $37^{\circ}$  zeigen, und wohl Prismenflächen sind.

Auf der Symmetrieebene, die auch meistens auftritt, bildet die Schwingungsrichtung einen Winkel von  $42^{\circ}$  mit der Prismenkante, was mit Hantzsch's<sup>1)</sup> Angaben für nitranilsaures Kalium übereinstimmt. Die Axenebene ist der Symmetrieebene parallel. Nähere Angaben können nicht gemacht werden, da die wenigen grösseren Krystalle nicht messbar sind.«

Hingegen konnte eine goniometrische Bestimmung oben erhaltenen Natriumsalzes der Nitranilsäure ausgeführt werden.

»Krystallsystem, monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9463 : 1 : 0.98489$$

$$\beta = 87^{\circ} 51'.$$

Beobachtete Flächen: positive und negative Hemipyramide. Habitus der gut ausgebildeten Krystalle genau wie reguläre Oktaëder, doch würden meist verzernte Formen beobachtet, die sich zu schuppenförmigen Aggregaten regelmässig zusammenlagern<sup>2)</sup>.

	Beobachtet	Berechnet
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	* $67^{\circ} 36'$	—
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	* $110^{\circ} 10'$	—
$\bar{1}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	• $69^{\circ} 34'$	—
$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$73^{\circ} 7'$	$73^{\circ} 7' 20''$

Sehr starker Dichroismus, röthlichgelb und tief braunroth.«

Was die anderen Eigenschaften meines Productes anbetrifft, so fand ich vollkommene Uebereinstimmung mit Nietzki's Angaben über Nitranilsäure (Ann. Chem. Pharm. 215, 138). Besonders charakteristisch ist das Baryumsalz, welches sich durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer wässrigen Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes (und auch selbst bei Gegenwart von Salpeter oder Salzsäure) in Gestalt feiner, dem Jodblei ähnlichen Blättchen ausscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2399.

<sup>2)</sup> Nietzki (Ann. Chem. Pharm. 215, 140) beschreibt die Krystalle als gelbe Blättchen.

Einen noch weiteren Beweis für die vollkommene Identität des Productes mit Nietzki's Nitransilsäure lieferte die Ueberführung desselben, nach dem Verfahren von Nietzki und Benckiser<sup>1)</sup>, in Diamidotetraoxybenzol, Krokonsäure, und in  $C_6O_6 + 8H_2O$ . Ich habe von jedem dieser Körper grössere Quantitäten in den Händen gehabt, und kann alle Angaben obiger Forscher betreffs Darstellung und Eigenschaften dieser interessanten Substanzen vollkommen bestätigen.

Ferner wurde das Diamidotetraoxybenzolchlorhydrat nochmals analysirt.

0.1468 g Substanz gaben 0.0577 g Wasser und 0.1564 g Kohlensäure.

0.1460 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 20° und 723 mm.

0.1240 g Substanz gaben 0.1437 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6(OH)_4(NH_3Cl)_2$	Gefunden
C 29.39	29.06 pCt.
H 4.08	4.36 "
N 11.43	11.54 "
Cl 28.98	28.67 "

Durch diese Thatsachen scheint mir die vollkommene Identität des Productes aus Chloranil mit Nitransilsäure einwurfsfrei, und somit sind Krokonsäure, Hexaoxybenzol etc. leicht zugängliche Körper geworden.

Was die Bildung der Nitransilsäure  $C_6 \begin{smallmatrix} O_2 \\ (OH)_2 \\ (NO_2)_2 \end{smallmatrix}$  aus Chloranil anbetrifft, so ist es sehr auffallend, dass je zwei Chloratome sich verschieden gegen Nitratsalzen verhalten.

Ich habe viele Versuche schon gemacht das braune oben erwähnte Zwischenproduct zu isoliren; dasselbe zersetzt sich aber fast momentan, selbst bei 15°, in nitransilsauré Salzen, so dass meine Bemühungen bis jetzt erfolglos gewesen sind.

#### Einwirkung von Cyankalium auf Chloranil.

Durch Zusatz einer Lösung von Chloranil in Aceton zu einer concentrirten Cyankaliumlösung tritt lebhafte Reaction ein und es entstehen mehrere Producte, mit deren Isolirung ich eben beschäftigt bin. Von dem einen derselben, einer farblosen aus Eisessig prachttvoll krystallisirenden Substanz wurde eine kleine Menge in reinem Zustande erhalten und analysirt; die erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich genau

auf die Formel  $C_6 \begin{smallmatrix} (OH)_2 \\ Cl_2 \\ (CN)_2 \end{smallmatrix}$ .

Der Körper wird natürlich noch näher untersucht werden; vorläufig sei nur erwähnt, dass die Lösungen eine auffallende blaugrüne

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 499, 1833; diese Berichte XIX, 293.

Fluorescenz zeigen, welche an die des Dioxypyromellithsäure- und Dioxyterephthalsäure-Esters erinnert.

Es sei mir noch erlaubt zu bemerken, dass Hr. Dr. Homolka schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, dass Benzochinon, wie auch sehr viele andere Chinone, mit Cyankalium reagiren unter Bildung von fluorescirenden Farbstoffen, über deren Natur er sich keine Vorstellung machen konnte. Vielleicht bilden sich hier auch Cyan-Derivate des Chinons oder Hydrochinons.

Die Versuche über die Ersetzbarkeit der Chloratome im Chloranil durch verschiedene andere Radicale werden fortgesetzt, sowie auch über Durylsäurechinon und Pyromellithsäurechinon<sup>1)</sup>.

München, den 27. Juni 1887.

#### 481. G. Lunge: Ueber die Nachweisung von Stickstoffverbindungen in selenhaltiger Schwefelsäure.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Ein früherer Schüler, Hr. C. Kappeler in New-York, fragte vor kurzem bei mir an, ob mir etwas darüber bekannt sei, dass das in der Schwefelsäure als Verunreinigung vorkommende Selen eine der Salpetersäure-Reaction ähnliche Reaction mit Diphenylamin gebe. Er interessire sich für diesen Gegenstand aus technischen Gründen, habe aber in der Literatur keine Angabe darüber gefunden.

Da auch mir hierüber nichts bekannt war, so habe ich diese Sache näher untersucht und erlaube mir in Folgendem meine Beobachtungen mitzutheilen. Ich habe dieselben zum Theil mit selbst dargestellter seleniger Säure, zum Theil mit solcher angestellt, welche ich durch die Güte des Hrn. Prof. Hantzsch aus der Sammlung des hiesigen chemisch-analytischen Laboratoriums erhalten hatte. Die erstere stellte ich mir dar, durch Auflösen von Selen in Königswasser, dreimaliges Eindampfen mit grossem Ueberschuss von Salzsäure zur staubigen Trockniss und Kochen mit völlig reiner, concentrirter Schwefelsäure. Das zweite Präparat war durch Verbrennen von Selen und Sublimiren der erhaltenen selenigen Säure als schöne weisse Krystallnadeln erhalten worden, und wurde in wässriger Lösung der concen-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 1.