

Kohlenstoffcomplexes wird man sich daher die Graphitsäure als zur Condensationsreihe Benzol-Naphtalin gehörig denken müssen. Ausser Kohlenstoff enthält dieselbe nur noch Wasserstoff und Sauerstoff. Wegen der schliesslichen Entstehung der Mellithsäure darf man wohl das Vorhandensein von Carboxylgruppen annehmen. Allein für wichtiger halte ich ihre bisher nicht weiter berücksichtigten Haupteigenschaften: ihre Reducirbarkeit (selbst schweflige Säure wirkt langsam ein), ihre gelbe Farbe, ihre Lichtempfindlichkeit und überhaupt leichte Veränderlichkeit. Sie erweist sich auf Grund derselben offenbar als ein Chinon. (Salzsaures Hydroxylamin wirkt ebenfalls reducirend.) Damit stimmt überein, dass (verdünnte) Chlorsäure in der That auch Chinon-bildend wirkt. So liefert sie nach Carius, Krafft, Kekulé und Strecker aus Benzol (und wie mir meine später mitzutheilenden Versuche zeigten z. B. auch aus *p*-Phenolsulfosäure) eine ziemliche Menge eines Dichlorchinons, sowie auch andere gechlorte Chinone und Hydrochinone. Wenn nun die Graphitsäure in Folge weiterer Oxydation allmählich in Mellithsäure übergeht, so wird unter Aufspaltung von Kohlenstoffringen die Zahl der Carboxylgruppen relativ zu-, die Zahl der chinonartigen Bindungen abnehmen; die Zwischenglieder sind daher alle, weil ebenfalls Chinone, gelb gefärbt. Von diesen Gesichtspunkten aus erscheint die Aufgabe der Graphituntersuchung wesentlich anders, als bisher angenommen wurde. Man wird nicht mit den obersten Gliedern der langen aromatischen Condensationsreihe, mit der Graphitsäure beginnen, sondern mit den einfachsten, möglichst nahe an der Mellithsäure liegenden Spaltungsproducten derselben.

Bauschanalysen des Reductionsproductes der Graphitsäure, sowie der Pyro- und Pseudo-Graphitsäuren und anderweitiger Producte, sollen später folgen. Ich bitte mir die Bearbeitung des Gebietes noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Freising bei München. Chem. Laborat. d. Kgl. Lyceums.

483. L. Spiegel: Zur Kenntniss des Dinitrophenylpyridinchlorids.

(Eingegangen am 27. October.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2571) hat E. Vongerichten eine kurze Mittheilung über diesen, sehr leicht bei der Einwirkung von gewöhnlichem Dinitrochlorbenzol auf Pyridin entstehenden Körper gemacht. Auch ich habe mich seit einiger Zeit mit dem Studium desselben beschäftigt, und Hr. Dr. Vongerichten hat mir auf eine bezügliche Anfrage mit grösster Liebenswürdigkeit die weitere Bear-

beutung des Gegenstandes überlassen. Inzwischen wurde ich aber auf eine im Laufe dieses Jahres erschienene Arbeit von Gustav Gail¹⁾ aufmerksam gemacht, welche das Thema bereits recht ausführlich behandelt und die weitere Bearbeitung dem Marburger Laboratorium reservirt. Ich begnüge mich daher vorläufig mit folgenden kleinen Ergänzungen:

Nach Vongerichten giebt das Chlorid mit Goldchlorid einen gelben, unlöslichen Niederschlag, Gail erwähnt nichts darüber. Ich fand den Niederschlag in heissem Wasser zwar äusserst schwer löslich, aber doch so weit, dass ein Umkrystallisiren bei der fast vollkommenen Unlöslichkeit in kaltem Wasser möglich ist. Das Salz wurde auf diese Weise in schönen, goldglänzenden Schuppen gewonnen, welche bei 169—170° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen oberhalb 210° zersetzen. Die Identität des krystallisirten Salzes (a) und des bei wiederholtem Auskochen mit Wasser zurückgebliebenen (b) wurde ausser durch den Schmelzpunkt auch durch die Analyse erwiesen.

a) 0.1295 g Subst.: 0.0423 g Au.

b) 0.2783 g Subst.: 0.0930 g Au.

$C_{11}H_8N_3O_4Cl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 33.56 Gef. Au a) 32.67, b) 33.42.

Der rothe, krystallinische Körper, der bei Behandlung des Chlorids mit Alkalien entsteht, hat nach Gail die Zusammensetzung der entsprechenden Ammoniumbase, während Vongerichten ihn als Anhydrid derselben betrachtet. Meine Analysenzahlen sprechen für ersteres. Es gaben

0.1012 g Subst.: 14.9 ccm N (30°, 760.5 mm).

0.1800 g Subst.: 25.8 ccm N (27.5°, 759 mm).

0.1904 g Subst.: 0.3500 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

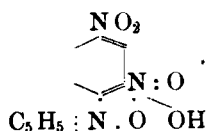
0.1814 g Subst.: 0.3329 g CO_2 , 0.0622 g H_2O .

$(C_{11}H_8N_3O_4)_2O$. Ber. C 51.97, H 3.15, N 16.53.

$C_{11}H_9N_3O_5$. » » 50.19, » 3.42, » 15.97.

Gef. » 50.13, 50.05, » 4.08, 3.81, » 15.98, 15.74.

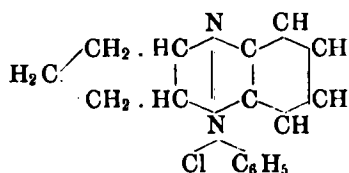
Gail giebt diesem Körper, um die Abweichung seiner Eigenschaften von denen der zu erwartenden Ammoniumbase und andererseits die durch Salzsäure erfolgende Rückverwandlung in das ursprüngliche Salz zu erklären, die Constitutionsformel,



¹⁾ Ueber die Einwirkung von Pyridin auf Dinitrochlorbenzol. Inaugural-Dissertation, Marburg 1899.

Ich nehme Umwandlung der Dinitrobase in ein Nitrosophenolderivat an, bei dem die Abschwächung des basischen Charakters verständlich erscheint. Der Uebergang des rothen Körpers in das Chlorid durch Salzsäure kann hiergegen nicht angeführt werden, denn er erfolgt nur sehr schwer und nicht vollständig. Einen directen Beweis für meine Ansicht konnte ich aber bisher ebenso wenig erbringen, wie Gail für die seinige.

Da jedenfalls das Verhalten des Dinitrophenylpyridinchlorids nicht unzweideutig der Natur eines Ammoniumchlorids entspricht, so hatte ich die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass nicht eine einfache Addition vorliege, sondern eine Bindung des Dinitrophenyls an Kohlenstoff des Pyridinkerns unter Austritt von Salzsäure, welche dann ihrerseits zur Salzbildung benutzt würde. Die Resultate der Oxydation mussten darüber Aufschluss geben. Es wurde mit Kaliumpermanganat in neutraler wie in saurer Lösung und mit Chromsäure gearbeitet. Als einzig fassbares Product resultirte in allen Fällen Dinitranilin. Dass dieses überhaupt leicht aus dem Dinitrophenylpyridinchlorid abgespalten wird, zeigt die von Gail eingehend studirte Einwirkung auf Anilin. Für das hierbei ausserdem entstehende salzsaure Salz, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, welches in schönen, hochrothen Nadeln krystallisirt, nimmt dieser die Formel eines Azoniumsalzes, etwa



an. Für dieselbe lässt sich vielleicht auch die Thatsache anführen, dass der Körper ein sehr leicht ziehender basischer Farbstoff ist. Die darin enthaltene Base ist aber äusserst schwach, sie wird bereits durch die Faser in Freiheit gesetzt. Während tannirte Baumwolle sich feurig orangeroth färbt, der Farbe des Salzes entsprechend, wird ungebeizte Baumwolle und Wolle rein gelb gefärbt.

Bei diesen Versuchen bin ich durch Hrn. Dr. Max Naphtali besonders analytisch unterstützt worden.

Berlin, Privatlaboratorium.