190⁰) nachweisen. Concentrirte Salpetersäure, salpetrige Säure, Brom wirken substituierend ein; die entstehenden Verbindungen dürften vorläufig kein Interesse haben und sind deshalb nicht weiter untersucht worden.

Reducirende Mittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, dieselben sind aber wenig beständig und röthen sich rasch an der Luft. Durch Zinkstaub wird z. B. die essigsäure Lösung sofort entfärbt, Zutritt von Luft stellt bald die ursprüngliche Farbe wieder her. Mit Zinn und Salzsäure entsteht eine weisse, schwer lösliche Verbindung, welche sich allmählich roth färbt; alkoholisches Schwefelammonium löst das Dianilid zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, durch Wasserezusatz tritt milchige Trübung und Ausscheidung farbloser Krystalle ein; abfiltrirt nehmen dieselben rasch eine rothe Farbe an.

94. A. Plagemann: Ueber die Einwirkung von Aminen auf das Dichlornaphtochinon.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. März.)

Diese Versuche wurden — veranlasst durch die Ergebnisse der Untersuchungen von Wülffing und Zincke¹⁾ — in der Hoffnung angestellt, dass es gelingen würde, im Dichlornaphtochinon die zwei Chloratome durch Aminreste zu ersetzen, um so zu Diaminen und weiter durch Spaltung dieser zu Dioxynaphtochinon zu gelangen, welches aus Dichlornaphtochinon direkt nicht darstellbar ist. Es hat sich diese Vermuthung nicht bestätigt; denn bei allen Versuchen hat es sich gezeigt, dass nur ein Chloratom durch einen Aminrest ersetzt werden kann und dass das zweite Chloratom eines derartigen Austausches nicht fähig ist. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:

Die Einwirkung von primären Aminen verläuft glatt und die entstehenden Verbindungen schliessen sich in ihrem Verhalten im Allgemeinen denen des α -Naphtochinons an.

Die meisten derselben lösen sich in der Kälte in Aetznatron, dem wenige Tropfen Alkohol zugefügt sind, mit tief violetter oder rother Farbe; beim Kochen mit Aetznatron oder mit Säuren werden sie in das bekannte Chloroxynaphtochinon und in die respektiven Amine gespalten:

¹⁾ Diese Berichte XIV, 92 ff.

Bei Einwirkung von Methylamin auf Dichlornaphtochinon¹⁾ in alkoholischer Lösung entsteht eine röthlich gelbe Verbindung (Schmelzpunkt 150°). Aethylamin giebt eine bräunlich-rothe Verbindung (Schmelzpunkt 110°). Beide Verbindungen sind in Alkohol leicht, in Aetznatron mit weinrother Farbe löslich und krystallisiren in Nadeln.

Durch Einwirkung von Anilin auf Dichlornaphtochinon in heissem Alkohol oder Eisessig wird in kupferrothen, metallisch glänzenden Nadeln Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4ClO_2 \cdot NHC_6H_5$, Schmelzpunkt 207—208°, gewonnen. Diese Verbindung ist in Alkohol schwer, in heissem Eisessig leicht, in Alkali mit tiefvioletter Farbe löslich. Dieselbe Verbindung wird erhalten aus Chloroxynaphtochinon und Anilin durch mehrstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung bei 170 bis 180° in einer zugeschmolzenen Röhre.

Die Analyse ergab: C 67.9 pCt., ber. 67.7 pCt.; H 4.09 pCt., ber. 3.53 pCt.; N 5.05 pCt., ber. 4.94 pCt.; Cl 12.529 pCt., ber. 12.52 pCt.

Schulz und von Knapp²⁾ haben diese Verbindung schon untersucht; sie haben auch das Reduktionsprodukt dargestellt und ebenfalls die obige Formel richtig befunden.

In essigsaurer Lösung mit Salpetersäure erwärmt, entsteht eine Nitroverbindung, welche die Nitrogruppe im Benzolreste und zwar in der *p*-Stellung enthält; beim Kochen mit Natronlauge spaltet sie sich in Chloroxynaphtochinon und *p*-Nitrانilin; und kann auch aus *p*-Nitrانilin und Dichlornaphtochinon dargestellt werden.

Das Chlornaphtochinon-*p*-nitrانilid,

schmilzt bei 282°, in Alkohol ist es sehr wenig löslich, in Eisessig schwer löslich; es krystallisirt in ziegelrothen, verfilzten Nadeln. In Alkalien löst es sich mit tiefvioletter Farbe. (Gef. 58.44 pCt. C und 8.34 pCt. N; ber. 58.47 pCt. C und 8.52 pCt. N.)

Die correspondirende *m*-Nitrانilinverbindung schmilzt bei 245° und bildet gelbrothe, schwerlösliche Nadeln; sie entsteht aus Dichlornaphtochinon und Metanitrانilin. Eine Orthoverbindung konnte nicht erhalten werden.

¹⁾ Bei der Darstellung des Bichlornaphtochinons würde mit kleinen Abänderungen nach der Graebe'schen Angaben (Ann. 149, 3) verfahren. Wiederholte Darstellungen ergaben neben dem Bichlornaphtochinon Graebe's (Schp. 189°) noch ein Monochlornaphtochinon (Schp. 109—111°) und ein Bichlornaphtochinon (Schp. 152—153°), mit deren Untersuchung Herr Schauff beschäftigt ist.

²⁾ Ann. 210, 189.

Die *p*-Nitroverbindung entsteht auch, wenn salpetrige Säure zu dem in Alkohol suspendirten oder in Eisessig gelösten Anilid geleitet wird, oder wenn die essigsäure Lösung mit Alkohol versetzt wird, welcher mit salpetriger Säure gesättigt ist, sowie auch bei Zusatz von salpetrigsaurem Kali. Ohne Frage ist es hier die aus der salpetrigen Säure entstehende Salpetersäure, welche die Nitration bewirkt, denn reines salpetrigsaures Aethyl wirkt gar nicht ein und nur bei der Einwirkung von Kaliumnitrit könnte vielleicht zunächst eine Nitrosoverbindung sich bilden. Einige Beobachtungen sprechen nämlich für die Existenz einer derartigen Verbindung. Lässt man auf das in wenig Eisessig suspendirte Anilid einen schwachen Strom von salpetriger Säure einwirken, so bildet sich unter schwacher Erwärmung eine hellgelbe Verbindung in dem Maasse, wie sich das Anilid löst. Sofort nach Beendigung der Reaktion wird mit kaltem Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt (Schp. 126°). Diese gelbe Verbindung ist in Alkohol und in heissem Eisessig nicht beständig, sondern geht in die Nitroverbindung über; aus einer Lösung in Benzolbenzin krystallisirt sie in breiten, gelben Nadelchen (Schmelzpunkt 126°); in heissem Aetznatron löst sie sich mit bräunlich gelber Farbe, aus welcher Lösung Salzsäure einen blauen, flockigen Niederschlag ausscheidet. Nach den Zahlen der Analyse dürfte es nicht unwahrscheinlich sein, dass hier die Nitrosoverbindung vorliegt:

C 61.11 pCt., ber. für Nitroso 61.46 pCt.; H 3.24 pCt., ber. für Nitroso 2.88 pCt.; N 8.93 pCt., ber. für Nitroso 8.96 pCt.

In geringer Menge entsteht bei der Einwirkung des Salpetrigsäureaethyläthers und der Salpetersäure (1.4) eine noch nicht näher untersuchte dunkelbraune, in Alkohol, Eisessig und Benzol sehr leicht, in Aetznatron mit violetter Farbe lösliche, in filzigen, feinen Nadelchen krystallisirende Verbindung, aus deren heissen, gelblich-braunen Lösung in Aetznatron Salzsäure einen roth-braunen Niederschlag fällt.

Brom wirkt auf das in Schwefelkohlenstoff suspendirte, feinpulverisirte Anilid unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Es entsteht eine, schwer in Alkohol und Eisessig, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe lösliche kirschrothe Verbindung Chlornaphtochinon-*p*-bromanilid, $C_{10}H_4ClO_2 \cdot NHC_6H_4Br$. Schp. 262°.

Dieselbe Verbindung wurde aus Dichlornaphtochinon und *p*-Bromanilin in Eisessig durch mehrstündiges Erhitzen bei 170—180° in einer zugeschmolzenen Röhre erhalten. Analysen ergaben C 52.53 pCt., ber. 53.04 pCt.; H 2.98 pCt., ber. 2.48 pCt.; Br. 21.1 pCt., ber. 22.04 pCt.

Wird ein grosser Ueberschuss von Brom angewandt, so entstehen zwei Nebenprodukte, eine in langen Nadeln krystallisirende gelbe Verbindung (Schp. 200°), welche ein Oxychinonderivat zu sein scheint, und weisse, bei 120° schmelzende Nadeln.

Durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dichlornaphtochinon in heissem Alkohol oder Eisessig entsteht Chlornaphtochinon-*p*-Toluidid, $C_{10}H_4ClO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$, Schp. 196°, in metallisch glänzenden carmoisinrothen prismatischen Krystallen; in Alkohol schwer, in Eisessig leicht, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe löslich. Chlorbestimmung ergab Cl 12.19 pCt., ber. 11.93 pCt.

Aus dieser Verbindung wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit in heisser Essigsäure oder von Salpetersäure (1.4) in Eisessig oder von säurehaltigem Salpetrigsäureaethyläther in Eisessig Chlornaphtochinonnitro-*p*-Toluidid, $C_{10}H_4ClO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3CH_3NO_2$, Schp. 236—240°, dargestellt. Diese Verbindung krystallisiert in ziegelrothen, filzigen Nadelchen mit Seidenglanz; ist schwer in Alkohol und in Eisessig, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe löslich. Analysen ergaben Cl 10.76 pCt., ber. 10.36 pCt.; N 7.8 pCt., ber. 8.17 pCt.

Brom wirkt auf das in Schwefelkohlenstoff suspendierte, feinpulverisierte *p*-Toluidid unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Es entsteht in seidenglänzenden, pilzförmig zusammengewachsenen, kirschrothen Nadelchen Chlornaphtochinonbrom-*p*-Toluidid, $C_{10}H_4ClO_2 \cdot NHC_6H_3CH_3Br$, Schp. 185°, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe löslich. Die Brombestimmung ergab Br 21.8 pCt., ber. 21.2 pCt.

Die entsprechenden Verbindungen des *o*-Toluidins sind ebenfalls dargestellt und analysiert worden. Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurden genau dieselben Verhältnisse innegehalten wie bei der Darstellung der *p*-Toluidinderivate. Chlornaphtochinonnitro-*o*-Toluidid, Schp. 152°, krystallisiert in kupferrothen, metallisch glänzenden Individuen. Chlornaphtochinonnitro-*o*-Toluidid, Schmelzpunkt 230°, ist eine ziegelrothe Verbindung. Beide Verbindungen sind leichter in Alkohol und Eisessig löslich als die *p*-Verbindungen. Chlornaphtochinonbrom-*o*-Toluidid ist eine kirschrothe, bei 212° schmelzende, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Verbindung. In Aetznatron lösen sich diese *o*-Verbindungen ebenfalls mit tiefvioletter Farbe. Auch hier entstehen bei Ueberschuss an Brom zwei Nebenprodukte; eine in langen, gelben Nadeln krystallisierende, das Verhalten eines Oxychinons zeigende, bei 203° schmelzende, und in langen, weissen Nadeln eine bei 50° schmelzende Verbindung.

Die Stellung der Nitrogruppe in den Nitro-*p*- und Nitro-*o*-Derivaten ist durch den Vergleich der Spaltungsprodukte mit den bekannten Nitrotoluidinen noch nicht nachgewiesen worden.

Die Einwirkung von sekundären Aminen ist ebenfalls untersucht worden. Dimethylamin und Diaethylamin wirken ganz analog den primären Aminen und verläuft die Reaktion ohne Frage in ganz derselben Weise. Beim Kochen mit Alkali zerlegen sich beide in Chlornaphtochinon und Dimethyl-, resp. Diaethylamin.

Die Dimethylaminverbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in prachtvollen, scharlachrothen Nadeln, welche bei 85° schmelzen. Die Diaethylverbindung ist harzig und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Diese Verbindungen, sowie die Methyl- und Aethylverbindung sollen noch genauer, namentlich in Bezug auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht werden. Mit Diphenylamin konnte keine Verbindung, auch nicht bei Gegenwart von Salzsäure, erhalten werden; das Dichlornaphtochinon verhält sich also in dieser Beziehung anders als das Naphtochinon, welches, wie Plimpton fand, bei Gegenwart von Salzsäure mit Diphenylamin eine schöne, blaue Verbindung giebt.

95. G. Lunge: Ueber das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure und über das Verfahren von Lasne und Benker in der Schwefelsäurefabrikation.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Widerspruche mit einigen früheren Angaben hatte ich gefunden, dass die Untersalpetersäure (wie ich das Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , dem gewöhnlicheren Sprachgebrauche gemäss nennen will) in Schwefelsäure nicht als solche löslich ist, sondern sich sofort mit dieser zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure spaltet, nach der Gleichung:

Eine grosse Menge von Versuchen hatten stets dieses Resultat ergeben, und zwar nicht nur für Gemenge von N_2O_4 mit stärkster (66grädiger) Schwefelsäure, sondern auch mit schwächeren Säuren bis unter 1.7 spec. Gew. hinab. In dem kurzen Auszuge meiner Schlussfolgerungen, welchen ich damals der Gesellschaft vorlegte, (Berichte XII, 1058) habe ich allerdings letzteren Umstand nicht besonders betont, obwohl er in den Sätzen No. 2 und 3 jener Mittheilung involvirt ist; dagegen geht er um so bestimmter aus meiner ausführlichen Beschreibung (Dinglers's Journ. CCXXXIII, 155 ff.), namentlich aus den Versuchsreihen No. 4—10 hervor. Es ist dort gezeigt, wie Mischungen von reiner, destillirter Untersalpetersäure mit Schwefelsäuren bis zu 1.65 spec. Gew. herab sich nicht nur quantitativ als Lösungen von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure verhalten, sondern auch bei längerem Erwärmen im Wasserbade bei Säuren bis zu 1.75 spec. Gew. gar keinen Verlust, bei 1.65 nur einen ganz geringen Verlust an Stickstoffverbindungen erleiden; erst bei längerem Kochen entweicht ein Theil der letzteren; es bleibt aber weit mehr Nitrosyl-