

Versuche ist demnach: die Bildung geringer, aber deutlich nachweisbarer Mengen von $\text{NO}_2 \text{NH}_4$ bei Verbrennung von vollkommen gereinigtem H in vollkommen gereinigter Luft.

Wien, den 1. December 1877.

(Chem. Lab. d. k. k. Hochschule f. Bodencultur.)

550. R. Nietzki: Ueber Nitranilsäure.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 13. December.)

In der Hoffnung Diazo- oder Nitrosoverbindungen zu erhalten, leitete ich salpetrige Säure in eine mit Eis gekühlte Lösung von Hydrochinon. Die erste Erscheinung, welche dabei auftrat, war, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von Chinhydrinkrystallen erstarrte, welche nach einiger Zeit wieder verschwanden.

Das Hydrochinon wurde offenbar fürs erste zu Chinon oxydirt.

Setzte man das Einleiten fort, bis das Gas nicht mehr absorbirt wurde, so hatten sich am Boden des Gefäßes kleine, goldgelbe Krystallnadeln ausgeschieden.

Ein Zufall belehrte mich, dass diese Ausscheidung sich bedeutend vermehrt, wenn man zum Schluss einige Tropfen Wasser hinzufügt. Der erhaltene Körper wurde mit Aether abgewaschen in dem er fast unlöslich ist.

In Wasser löst er sich mit grosser Leichtigkeit. Fügt man zu dieser Lösung etwas Kalilauge, so scheiden sich sofort kleine, schwefelgelbe Krystallnadeln einer sehr schwer löslichen Kaliumverbindung aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte dieses Salz in schönen, hellgelben Nadeln erhalten werden, welche nach dem Trocknen einen blauen Flächenschimmer zeigen. Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser kaum leichter als Kaliumplatinchlorid, ziemlich reichlich in heissem Wasser. In der kaltgesättigten Lösung bewirkt Kalilauge eine Abscheidung von feinen, schillernden Nadeln. Trocken erhitzt verpufft der Körper ziemlich lebhaft. Die Analyse ergab einen so niedrigen Wasserstoffgehalt, dass derselbe auf Rechnung des üblichen analytischen Fehlers geschrieben werden muss. Aus derselben berechnet sich die Formel $\text{C}_6 \text{N}_2 \text{O}_8 \text{K}_2$.

	Theorie.	Versuch.				
C	23.52	23.85	23.83	—	—	—
H	—	0.48	0.27	—	—	—
N	9.15	—	—	9.59	—	—
K	25.49	—	—	—	24.30	25.16.

Da der Körper alle Eigenschaften eines Nitroderivates hat, so ist nicht daran zu zweifeln, dass die beiden Stickstoffatome 2 Nitrogruppen repräsentiren.

Von der Chinonformel ausgehend gelangt man alsdann zu der Formel $C_6(NO_2)_2(KO)_2O_2$.

Der Körper ist demnach das Kaliumsalz eines Dinitrodioxy-Chinons, welches ich, da es der Chloranilsäure durchaus analog ist, Nitranilsäure nennen will.

Ueber die Bildung der Substanz ist kaum ein Zweifel. Offenbar wird hier zuerst Tetranitrochinon (Nitranil) gebildet, welches unter dem Einflusse des Kalihydrats, oder auch schon des Wassers, zwei Nitrogruppen unter Bildung von $2 HNO_2$ gegen Hydroxyle austauscht.

Ich habe Grund anzunehmen, dass diese Umsetzung schon durch Wasser bewirkt wird und dass das Nitranil selbst sehr unbeständig ist. Schon der Umstand, dass der Körper durch Wasserzusatz aus der ätherischen Lösung ausgeschieden wird und bei dieser Ausscheidung reichlich rothe Dämpfe auftreten, spricht dafür.

Löst man die ausgeschiedene Substanz in Wasser und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man schön goldgelbe Prismen mit bläulichem Dichroismus.

Obwohl ich diesen Körper noch nicht in zur Analyse geeigneter Quantität und Reinheit hatte, da er sich wegen seiner leichten Löslichkeit nur mit grossem Verlust umkrystallisiren lässt, geht aus seinem ganzen Verhalten hervor, dass hier Nitranilsäure und kein Nitranil vorliegt. Er bewirkt nämlich schon in Chlorkaliumlösung einen Niederschlag der erwähnten Kaliumverbindung, dabei ist aber ebensowenig wie bei der Behandlung mit Kalihydrat die Bildung von salpêtriger Säure nachzuweisen.

Die Nitranilsäure krystallisirt in centimeterlangen Krystallen, welche wasserhaltig sind und beim vorsichtigen Erwärmen verwittern. Im Capillarröhrchen schmelzen sie etwas über 100^0 im Krystallwasser. Wasser löst sie sehr leicht, Alkohol entzieht ihnen das Krystallwasser, ohne sie merklich zu lösen.

Die wasserfreie Substanz verpufft gegen 170^0 , ohne vorher zu schmelzen.

Die Nitranilsäure besitzt einen stark ausgesprochenen Säurecharakter; sie schmeckt nicht bitter, wie die meisten Nitroderivate, sondern stark sauer, nebenbei eisenartig adstringirend. Mit den meisten Metallen bildet sie sehr schwer lösliche, schön krystallisirende Salze und treibt dabei sogar die Mineralsäuren aus. So bewirkt sie in Chlorbarium-, Chlorcalcium- und Silbernitratlösung sofort einen krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Metallverbindungen.

Neben der Nitranilsäure scheinen noch andere Nitroderivate des

Chinons in obigem Process gebildet zu werden, ein grosser Theil des Hydrochinons wird jedoch stets in Oxalsäure übergeführt.

Ich gedenke zunächst das Verhalten der Nitranilsäure gegen reducirende Agentien zu studiren. Da die Beschaffung des Materials jedoch noch erhebliche Schwierigkeiten bietet, hoffe ich mir durch diese Mittheilung die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

551. O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloïds.

(Eingegangen am 21. December.)

Anlässlich der Behauptung von Pasteur, sein Chinidin sei mit dem Alkaloïd identisch, welches Henry und Delondre 1833 aus einer gelben Chinarinde abschieden und ebenfalls Chinidin nannten, untersuchten Bouchardat und Boudet¹⁾ das Letztere und zwar das Sulfat desselben, wobei sie fanden, dass dasselbe in anderer Weise auf das polarisirte Licht reagire, als Pasteur von seinem Alkaloïd angegeben hatte. Obwohl Bouchardat und Boudet diese Substanz nicht weiter prüften, ob dieselbe einheitlich oder ein Gemisch sei, so berechtigt doch das bei der optischen Probe erhaltene Resultat zu der Annahme, dass beide Alkaloïde ganz bestimmt von einander verschieden seien. Dass fragliches Sulfat etwas anderes sei, als für das es ausgegeben wurde, dürfte in Anbetracht des Zweckes jener Untersuchung kaum anzunehmen sein.

Neuerdings hat jedoch Bouchardat²⁾ der früheren Angabe eine neue Lesart untergeschoben, indem er nämlich die Bezeichnung des betreffenden Präparates: „Chinidinsulfat von Henry und Delondre“ verschwinden liess und dafür die Bezeichnung „Chinidinsulfat von Delondre“ gebrauchte. Ausserdem behauptet Bouchardat, Delondre habe lange Zeit hindurch das Sulfat von Winkler's Alkaloïd Chinidinsulfat genannt.

Bei dem Interesse, welches ich an der richtigen Wiedergabe der Geschichte des fraglichen Gegenstandes habe, glaubte ich daher den Gegenstand von neuem untersuchen zu sollen. Ich wende mich deshalb an Delondre selbst.

Delondre sagt nämlich in seiner Quinologie, welche er 1854 in Gemeinschaft mit Bouchardat herausgab, dass unter Chinidin ein Alkaloïd zu verstehen sei, welches früher Henry und Delondre für ein besonderes Hydrat des Chinins gehalten hätten. Es

¹⁾ Journ. de Pharm. (3) 23, S. 208.

²⁾ Moniteur scientifique (8) 7, 502.