

beobachtet haben. So tritt z. B. eine ziemlich glatte Umwandlung beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180—200° ein; weniger glatt ist die Ueberführung beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100—170°, neben dem Aldehyd wird in geringer Menge das bekannte Stilbenchlorid gebildet. Auch Benzoylchlorid haben wir einwirken lassen, doch tritt hier vorzugsweise Bildung von Stilbenchlorid ein.

18. Ch. Rudolph: Ueber die Einwirkung von Jod auf den phenylirten weissen Präcipitat.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen Schwarzenbach's¹⁾ wirken Jod und der weisse Präcipitat NH_2HgCl , unter Alkohol zusammengebracht, unter heftiger Explosion auf einander ein und bilden Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, Jodstickstoff und Stickstoff. Interessant war es nun, zu erfahren, wie die Einwirkung des Jods auf den von Forster²⁾ entdeckten, phenylirten weissen Präcipitat verlaufen würde. Diese Untersuchung führte zur Auffindung eines Dijodanilins, dessen Charakteristik der alleinige Zweck dieser Mittheilung ist.

Ich unterlasse es, die Frage zu erörtern, in welcher Weise sich die Bildung des Dijodanilins aus dem Körper $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$ vollziehe. Ich weise nur darauf hin, dass es bei der Annahme der Constitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHg} \cdot \text{HCl}$ für den phenylirten weissen Präcipitat sehr nahe liegt, die Entstehung des Dijodanilins als einen experimentellen Beweis der von Baeyer³⁾ ausgesprochenen Vermuthung über die Bildung von Haloödderivaten organischer Ammoniak aufzustellen. Baeyer hält es für wahrscheinlich, dass bei der Substitution organischer Ammoniakderivate zunächst der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff ersetzt werde, und dass dann in der so entstandenen Verbindung, einem substituirtten Jodstickstoff, das Haloïd mit einem der Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffradicals die Plätze wechseln. Die von Bunge⁴⁾ ausgeführten Versuche, auf experimentellem Wege Beweise für die Ansicht Baeyer's zu schaffen, waren erfolglos. Ob meine Versuche geeignet sind, diese Frage der Entscheidung näher zu bringen, hoffe ich in einer späteren Abhandlung mittheilen zu können.

Trägt man fein zerriebenes Jod in Alkohol (3 Thle.) ein, in dem der phenylirte weisse Präcipitat (1 Thl.) suspendirt ist, so verschwindet

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1231. Ueber die Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jod bei Gegenwart von Wasser vergleiche auch Flückiger, VIII, 1619.

²⁾ Ebendas. VII, 294.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. VII, 117.

⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. VII, 117.

dasselbe vorzüglich im Anfange und bei fleissigem Umschütteln der Masse rasch. Im Laufe der Operation scheidet sich krystallinisches Jodquecksilber ab. Hat man auf ein Molekül $\text{NC}_6\text{H}_5\text{HHgCl}$ ein Molekül Jod verbraucht, so ist das erstere verschwunden, und der in der Flüssigkeit befindliche Niederschlag besteht nur aus Quecksilberjodid. Die Flüssigkeit wird hiervon durch Filtriren getrennt und nach dem Verdünnen mit Alkohol von noch gelösten Quecksilbersalzen mittelst H_2S befreit. Man erhält so eine alkoholische Lösung der salzsauren und jodwasserstoffsäuren Salze des Mono- und Dijodanilins, die in folgender Weise getrennt werden. Man erwärmt die Lösung auf dem Wasserbad und fügt so lange heisses Wasser hinzu, bis eben eine schwache Trübung entsteht; nach dem Erkalten findet man eine prächtige Krystallisation von Dijodanilin vor. Monojodanilin bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Diese Trennungsmethode, die auf der leichten Zersetzbarkeit der Salze des Dijodanilins durch Wasser beruht, ist zwar keine genaue — es bleibt ein Theil des Dijodanilins in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst — sie liefert aber die neue Base sofort im Zustande grosser Reinheit. Um den durch Wasser nicht ausgefallten Theil des Dijodanilins zu gewinnen, übersättigt man die Lösung mit Natronlauge und schüttelt sie nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Aether aus; derselbe hinterlässt nach dem Verdampfen ein ölförmiges Gemenge von Mono- und Dijodanilin. Die Basen werden nach der von Mills und Griess¹⁾ für die Trennung von Mono- und Dichloranilin angegebenen Methode getrennt. Die Reinigung des Dijodanilins geschieht am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, als Monojodanilin.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1500 Gr.	lieferten	0.1155 Gr.	CO_2	und	0.026 Gr.	H_2O .
0.3481 Gr.	gaben	13.5 Cc.	feuchten Stickstoff	bei	19° C.	und einem Barometerstande von 761.3 Mm. = 4.47 pCt. Stickstoff.
0.2635 Gr.	gaben	0.357 Gr.	Jodsilber	=	73.30 pCt.	Jod.
0.4115 - -		0.555 - -		=	72.89 - -	
0.2275 - -		0.409 - -		=	73.41 - -	
	Berechnet für	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J}_2 \cdot \text{NH}_2$		Gefunden.		
C	20.87	pCt.	21.00	—	—	
H	1.45	-	1.93	—	—	
J	73.62	-	73.30	72.89	73.41	
N	4.06	-	4.47	—	—	

Das Dijodanilin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 96° schmelzen. Höher erhitzt, verkohlt es unter Entwicklung von Joddämpfen. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chlo-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., 121, 265, 281.

reform, Schwefelkohlestoff und in kochendem Alkohol, mässig löslich in kaltem Alkohol; kochendes Wasser und Petroleumäther lösen es schwer, Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst es nicht. Mit Wasserdämpfen ist es bei weitem schwerer flüchtig als Monojodanilin. Die Salze des Dijodanilins werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt, nur bei Gegenwart grosser Mengen freier Säure sind dieselben in wässriger Lösung beständig.

Das salzsaure Dijodanilin wurde durch Auflösen der Base in kochender verdünnter Salzsäure dargestellt. Es krystallisirt in farblosen, stark glänzenden Blättchen oder in baumartigen Gebilden feiner Nadeln. Als feines Pulver erhält man das Salz auch durch Fällen einer ätherischen Dijodanilinlösung mittelst Salzsäuregas. Zur Analyse wurde es über Aetzkalk getrocknet.

0.2643 Gr. gaben 0.101 Gr. Chlorsilber = 9.46 pCt. Chlor.

0.3507 Gr. gaben 0.560 Gr. eines Gemenges von Chlor- und Jodsilber, welches nach dem Behandeln mit Chlor 0.3925 Gr. Chlorsilber lieferte; also gefunden 0.4302 Gr. Jodsilber = 66.38 pCt. Jod und 0.1298 Gr. Chlorsilber = 9.12 pCt. Chlor.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot J_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$		Gefunden.	
Cl	9.31	9.46	9.12
J	66.58	—	66.38.

Platinchlorid fällt aus der heissen wässrigen Lösung des salzsauren Dijodanilins das Chloroplatinat in stark glänzenden, gelben Blättchen, die häufig zu Warzen vereinigt sind.

0.1645 Gr. gaben 0.029 Gr. Platin = 17.63 pCt.

0.2390 - - 0.042 - - = 17.51 -

Berechnet für $(C_6H_3J_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden.	
Pt	17.90	17.63	17.51.

Salpetersaures Dijodanilin, wie das salzsaure Salz dargestellt, bildet feine farblose Nadeln.

0.223 Gr. gaben 13.5 Cc. feuchten Stickstoff bei 17^0 C. und einem Barometerstande von 777.6 Mm. = 7.19 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_5J_2N \cdot HNO_3$		Gefunden.	
N	6.86.	7.19.	

Das normale schwefelsaure Dijodanilin konnte nicht erhalten werden. Beim Auflösen von Dijodanilin in kochender, mässig concentrirter Schwefelsäure bildet sich das Salz $3 C_6 H_3 J_2 N H_2 \cdot 2 H_2 S O_4$, welches in farblosen Blättern und Nadeln krystallisirt.

0.2623 Gr. gaben 0.1615 Gr. CO_2 und 0.0454 Gr. H_2O , entsprechend 16.78 pCt. Kohlenstoff und 1.92 pCt. Wasserstoff.

0.4315 Gr. gaben 0.173 Gr. $BaSO_4$ = 5.51 pCt. Schwefel.

0.2369 - - 0.269 - AgJ = 61.38 - Jod.

	Berechnet.	Gefunden.
C	17.56 pCt.	16.78 pCt.
H	1.54 -	1.92 -
S	5.20 -	5.51 -
J	61.90 -	61.38 -

Beim Versuch, vielleicht vorhandenes Krystallwasser zu bestimmen, wurde das Salz im Wasserstoffstrom auf 100° erhitzt; dabei entwich kein Wasser, wohl aber Dijodanilin, welches sich in den kälteren Theilen der Röhre, in der sich das Salz befand, als krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen absetzte. Ein weiterer Beweis für die ungemein schwachbasische Natur des Dijodanilins.

Von Derivaten des Dijodanilins habe ich nur das Dijodbenzanilid dargestellt; dasselbe wird leicht erhalten durch Vermischen ätherischer Lösungen von Dijodanilin und Benzoylchlorid. Man filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Dijodanilin ab, verdampft den Aether und krystallisirt aus Alkohol um. Farblose feine Nadeln, die sich beim Trocknen zu einer filzartigen Masse vereinigen. Schmelzpunkt 181° .

0.2183 Gr. gaben 0.2745 Gr. CO_2 und 0.043 Gr. H_2O entsprechend 34.29 pCt. Kohlenstoff und 2.19 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$.	Gefunden.
C	34.74 pCt.	34.29 pCt.
H	2.00 -	2.19 -

Die Ueberführung des Dijodanilins in Dijodbenzol nahm ich in der gewöhnlichen Weise vor; ich behandelte Dijodanilin mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Das hierbei zunächst gebildete Diazoamidodijodbenzol ist ein intensiv gelber, amorpher Körper.

Aus der alkoholischen Lösung fällte ich das Dijodbenzol mit Wasser, wusch es mit Natronlauge und reinigte es vollständig entweder durch Destillation, oder durch Abkühlen, Abpressen des sich hierbei abscheidenden Theiles und Umkrystallisiren aus Alkohol. Das so dargestellte Dijodbenzol gehört der Meta-Reihe der bisubstituirten Benzole an und ist bereits von Körner¹⁾ beschrieben worden, dessen Angaben mit meinen Beobachtungen übereinstimmen. Den Schmelzpunkt fand ich etwas niedriger, bei 36.5° , Körner giebt 40.4° an.

0.224 Gr. gaben 0.1795 Gr. CO_2 und 0.0285 Gr. H_2O entsprechend 21.85 pCt. Kohlenstoff und 1.41 pCt. Wasserstoff.

0.2975 Gr. gaben 0.4205 AgJ = 76.39 pCt. Jod.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.	Gefunden.
C	21.82 pCt.	21.85 pCt.
H	1.21 -	1.41 -
J	76.97 -	76.39 -

¹⁾ Jahresbericht für 1875. 318.

Das bei der Einwirkung von Jod auf den phenylirten weissen Präcipitat neben Dijodanilin gebildete Monojodanilin schmolz bei 64°. Eine Jodbestimmung lieferte 57.48 pCt. Jod (Ber. 57.99 pCt. J). Das prächtige Chloroplatinat hinterliess nach dem Glühen 22.67 pCt. Platin (Ber. 23.21 pCt. Pt).

Königsberg, 12. Januar 1878.

19. W. Hammerschlag: Anthrachinoncarbonsäure, Oxyanthrachinoncarbonsäure und Alizarincarbonsäure.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Anthrachinoncarbonsäure wurde bereits von verschiedenen Chemikern erhalten und beschrieben; jedoch scheint sie stets nur in so kleinen Mengen vorhanden gewesen zu sein, dass bis jetzt noch keine eingehendere Untersuchung derselben unternommen werden konnte und sind deshalb noch keine Derivate dieser Säure bekannt.

Wie Wachendorff und Zinke¹⁾ bereits erwähnten, findet sich bei der technischen Vorarbeitung von Anthracen in gewissen Produkten Methylantracen, resp. Methylantrachinon. Von diesem Methylantrachinon ausgehend, stellte ich eine grössere Menge Anthrachinoncarbonsäure dar und will ich nachstehend die bei der Untersuchung derselben bis jetzt erhaltenen Resultate kurz mittheilen.

Anthrachinoncarbonsäure.

Dieselbe wurde auf folgende Weise erhalten. Das noch nicht ganz reine Methylantrachinon wurde in Eisessig aufgelöst und mit einem Ueberschuss von Chromsäure etwa 6 Stunden lang im Sieden erhalten. Das erkaltete Reactionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, ausgewaschen, die ausgewaschene Masse mit einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge ausgekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure die Anthrachinoncarbonsäure im molkenartigen, sehr voluminösen Zustande aus. Setzt man die Salzsäure nicht zur siedenden Lösung, sondern kalt zu, so hat der Niederschlag das Aussehen wie frisch gefällte Thonerde. Das so erhaltene Produkt wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und zeigte alsdann folgende Eigenschaften.

In Bezug auf ihre Löslichkeit steht diese Säure dem Anthrachinon sehr nahe; das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig, aus dessen heisser Lösung sie in langen, dünnen Nadeln krystallisirt, die vom Anthrachinon fast nicht zu unterscheiden sind. Sie schmilzt bei 280°, womit die Angaben von Weiler, O. Fischer, Liebermann und

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.