

Milchzuckernatrium.

Dasselbe bildet nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ebenfalls eine gelblich weisse, leicht zerreibliche, an der Luft zerfliessende Masse.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2720 g Substanz gaben 0.0570 g schwefelsaures Natron, entsprechend 6.78 pCt. Natrium, während die Theorie 6.31 pCt. verlangt.

Auf 100° C. erhitzt, giebt es 2 Mol. Wasser ab.

0.2244 g Substanz verloren 0.0230 g Wasser; das sind 10.24 pCt. Die Theorie verlangt 9.89 pCt.

Das entwässerte Produkt stellt eine bräunliche, amorphe, harte Masse dar, welche an der Luft rasch zerfliesst. Sie besitzt einen sehr schwachen, caramelartigen Geruch. Die Ausbeute an diesem Körper ist zufolge der geringen Löslichkeit des Milchzuckers in dem käuflichen, absoluten Alkohol eine sehr geringe. Nimmt man, um die Löslichkeit des Milchzuckers zu erhöhen, einen etwas minderwerthigen Alkohol, so erhält man beim Fällen mit Natriumalkoholat nicht die oben beschriebene Masse, sondern eine syrupartige, bräunlich gefärbte Substanz.

Die durch Erhitzen auf 100° C. resultirenden Produkte der Natriumverbindungen obiger Zuckerarten liefern beim Behandeln mit Salpetersäure von der Dichte 1.27 bei 40° C. sowohl, als auch bei der Einwirkung von Brom und Wasser bei 100° C. Oxydationsprodukte, in denen, den bisher gewonnenen Resultaten nach zu schliessen, der um 2, beziehungsweise 1 Mol. Wasser ärmere Complex intact enthalten zu sein scheint.

Wir behalten uns vor, demnächst ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und heben wir noch hervor, dass einzelne der erhaltenen Oxydationsprodukte gut krystallisirende Ammonsalze liefern.

Brünn, Laborat. d. allgem. Chemie an d. k. k. techn. Hochschule.

16. A. Krause: Zur Geschichte des Paraphenylendiamins.

(Eingegangen am 30. December 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Einwirkung von Chlorkalklösung auf salzsaures Paraphenylendiamin.

Salzsaures Paraphenylendiamin wurde in Portionen von 1—2 Grammen in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von ein Paar Tropfen Salzsäure unter Umschütteln rasch mit Chlorkalklösung versetzt, bis der entstehende Niederschlag eine fast rein weisse Farbe angenommen hat. Die Menge der zuzusetzenden Lösung ist so abzumessen, dass auf ein Molekül Phenylendiaminchlorid drei Moleküle

Chlor kommen. Ein Ueberschuss an Chlorkalklösung scheint keinen schädlichen Einfluss auszuüben; hat man dagegen nicht genug hinzugesetzt, so entstehen blaue Farbstoffe, die das erhaltene Produkt verunreinigen. Dasselbe tritt ein, wenn man den Zusatz von Salzsäure unterlässt.

Der erhaltene, gelblichweisse Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope als aus feinen Nadeln bestehend zeigte, wurde aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

1) 0.2726 g der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0.4153 g CO_2 und 0.0642 g H_2O , entsprechend 41.55 pCt. Kohlenstoff und 2.62 pCt. Wasserstoff.

2) 0.3492 g gaben 47.6 ccm feuchten Stickstoff [bei 16.2° und 755 mm], entsprechend 15.71 pCt. Stickstoff.

3) 0.4237 g gaben 59.3 ccm feuchten Stickstoff [bei 15° und 763 mm], entsprechend 16.39 pCt. N.

4) 0.2842 g gaben 0.461 AgCl, entsprechend 40.13 pCt. Cl.

5) 0.1685 - - 0.2739 - - 40.21 - -

6) 0.1595 - - 0.2587 - - 40.12 - -

7) 0.1586 - - 0.2590 - - 40.40 - -

8) 0.2007 - - 0.3290 - - 40.56 - -

Aus den Analysen berechnet sich die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$.

Berechnet	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_6 41.14	41.55	—	—	—	—	—	—	—
H_4 2.29	2.62	—	—	—	—	—	—	—
N_2 16.00	—	15.71	16.39	—	—	—	—	—
Cl_2 40.57	—	—	—	40.13	40.21	40.12	40.40	40.56

Der Körper ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, weissen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist er unter theilweiser Zersetzung flüchtig und kann so in ziemlich breiten, weissen Nadeln erhalten werden. In warmem Alkohol und Eisessig, in Aether und Benzol ist er sehr leicht löslich und krystallisirt namentlich aus ersterem gut in feinen, weissen Nadeln. Er besitzt einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch und verursacht auf die warme Haut gebracht ein gelindes Brennen; seine Lösungen färben die Haut dauernd braun. — Die gereinigte Substanz aller Darstellungen zersetzte sich, wenn langsam im Schwefelsäurebade erhitzt, bei 124° unter Verpuffen. Wurde sie jedoch in einem Röhrchen schnell über freiem Feuer erhitzt, so schmolz sie zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrte. Die wieder erstarrte Substanz zeigte, wieder langsam im Schwefelsäurebade erhitzt, das oben erwähnte Verhalten.

Als in der ersten Zeit bei der Darstellung des Produktes die Chlorkalklösung nicht sogleich im Ueberschuss angewandt wurde, wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle erhalten, welche einen viel niedrigeren Schmelzpunkt zeigten und bei 110° sich

zersetzten. Vielleicht war eine geringe Menge eines Monochlorproduktes entstanden, was auch durch mehrere Chlorbestimmungen solcher Produkte wahrscheinlich gemacht wird. Es wurde gefunden:

1) Cl = 35.80, 2) Cl = 38.18, 3) Cl = 38.80, 4) Cl = 38.67 pCt., während die oben aufgestellte Formel 40.57 pCt. Cl verlangt.

Das Chlorprodukt des Paraphenyldiamins zeigt keine basischen Eigenschaften mehr. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt; wird die Lösung aber nur etwas erwärmt, oder längere Zeit sich selbst überlassen, so tritt vollständige Zersetzung ein. — Die Einwirkung der Salzsäure soll später erörtert werden.

Das Chlorprodukt des Paraphenyldiamins zeigt sehr energische oxydirende Eigenschaften; Jodkaliumkleister wird nach Zusatz von Salzsäure durch ein Paar Kryställchen desselben sogleich gebläut, dasselbe geschieht durch Wasser, welches einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit ihm in Berührung gewesen ist. Ich versuchte nun, die Grösse der oxydirenden Kraft zu messen und bediente mich dazu einer titrirten Zinnchlorürlösung, die mit chromsaurem Kali gestellt war. Obgleich diese Methode nach den Untersuchungen Jenssens¹⁾ keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann, so glaubte ich doch unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln mich ihrer bedienen zu können, um festzustellen, wie vielen Atomen Sauerstoff 1 Molekül der fraglichen Substanz entspräche. Die Methode der Analyse war die, dass die abgewogene Menge der Substanz in einem mit Kohlensäure gefüllten Reagenzglas oder Kölbchen mit einer gemessenen Quantität concentrirter Zinnchlorürlösung übergossen und nach dem Verstopfen desselben gelinde erwärmt wurde, bis eine klare Lösung eintrat. Das Zinnchlorür mit Jod oder Chamäleon zu titriren²⁾ ging nicht an, weil diese zersetzend auf die entstehenden Produkte einwirkten.

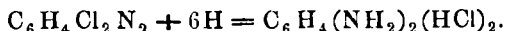
abgewogene Substanz	zugefügte Zinnchlorürlösung	die entsprechende Chromatlösung	zum Zurücktitriren verbrauchte Chromatlösung	Anzahl der einem Molekül der Substanz entsprechenden Atome Sauerstoff
0.2442 g	45 ccm	81 ccm	4.5 ccm	2.92
0.0775	3.5	32.5	9.5	2.76
0.1072	3	37.4	4.3	2.88
0.2175	6	71	5.2	2.85
0.2008	10	110.5	26	2.88
0.2994	15	163.5	37	2.89.

¹⁾ Journal f. pr. Ch. 78, 193.

²⁾ Rieth, Volumetrie, p. 290 u. 291.

Bei der Bestimmung 1—4 enthielt 1 cdm Chromatlösung 5.235 g $K_2Cr_2O_7$, bei 5 und 6 nur 4.1922 g $K_2Cr_2O_7$.

Die erhaltenen Zahlen machen es wahrscheinlich, dass ein Molekül des Chlorproduktes drei Atomen Sauerstoff entspricht oder sechs Atome Wasserstoff zur vollständigen Reduction bedarf. Dass bei den obigen Bestimmungen immer weniger als 3 Atome Sauerstoff erhalten wurden, ist wahrscheinlich nicht so der mangelhaften Methode zuzuschreiben, als vielmehr dem Umstande, dass das Chlorprodukt durch Salzsäure zersetzt wird, wie weiter unten erörtert werden soll. — Als einziges Produkt der Reduction erhält man quantitativ salzsaures Phenylendiamin, so dass der Vorgang durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:



Als Belege hierfür dienen folgende Bestimmungen:

1) 0.2933 g des Chlorproduktes gaben nach der Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff 0.285 g Phenylendiaminchlorid, während nach der obigen Gleichung 0.3034 g verlangt werden; 0.25 g dieses nicht weiter gereinigten Chlorids gaben 0.3895 g AgCl entsprechend 38.54 pCt. Cl, während die Theorie für salzsaures Phenylendiamin 39.23 pCt. Cl verlangt.

2) 0.4291 g des Chlorproduktes gaben 0.487 g unreines Phenylendiaminchlorid, während nach der obigen Gleichung 0.4438 verlangt werden; nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure wurden 0.3 g reines Chlorid erhalten; 0.17 g desselben gaben 0.2695 g AgCl, entsprechend 39.19 pCt. Cl, während die Theorie für salzsaures Phenylendiamin 39.23 pCt. Cl verlangt.

Die Base aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt, schmolz bei 139—140° und bildete mit Schwefelsäure die charakteristischen, rechtwinkligen Blättchen des Paraphenylendiaminsulfats. — Bei der Einwirkung des Zinnchlorürs auf das Chlorprodukt wurden folgende Erscheinungen beobachtet: War die Zinnchlorürlösung sehr concentrirt, so erhielt man beim gelinden Erwärmen sogleich eine wasserklare Lösung, aus der sich beim Erkalten schöne Krystalle des Zinndoppelsalzes aussonderten. Durch weniger concentrirte Zinnchlorürlösung wurden die Krystallnadeln des Chlorkörpers erst violett und blau gefärbt; beim Umschütteln und Erwärmen verschwand die Färbung, und es trat ebenfalls klare Lösung ein.

Auch durch Natriumamalgam, durch schweflige Säure und sogar durch Schwefelwasserstoff wird das Chlorprodukt wieder zu Phenylendiamin resp. Phenylendiaminsulfat oder Chlorid reducirt, was für den letzteren Fall noch durch eine quantitative Bestimmung ausser allen Zweifel gesetzt wurde.

Durch Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer wässrigen Lösung des Paraphenylendiaminchlorids erhält man einen, dem Chlorprodukte wahrscheinlich analogen, krystallinischen Körper, welcher sich bei 86° unter Verpuffen zersetzt.

II. Einwirkung der wässerigen Salzsäure auf das Chlorprodukt $C_6H_4Cl_2N_2$.

Wurde das Chlorprodukt des Paraphenylendiamins $C_6H_4Cl_2N_2$ mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.2 übergossen, so verwandelte es sich theilweise in einen hellfleischrothen Körper, der sich in einer grossen Menge Salzsäure beim Kochen vollständig löste und beim Erkalten derselben wiederum in kurzen Nadeln auskrystallisirte. Um zu verhüten, dass sich der Körper dunkler färbe, ist es zweckmässig, vor dem Kochen mit Salzsäure einige Tropfen Zinnchlorür zuzusetzen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so hellröthliche, weiche, biegsame Nadeln erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

1) 0.2660 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0.2855 CO_2 und 0.0455 H_2O , entsprechend 29.27 C und 1.90 pCt. H.

2) 0.1752 g gaben 0.1878 CO_2 und 0.0225 H_2O , entsprechend 29.23 pCt. C und 1.42 pCt. H.

3) 0.4337 g gaben 42.4 ccm feuchten Stickstoff [bei 18° und 748 mm], entsprechend 11.10 pCt. N.

4) 0.1496 g gaben 0.3393 AgCl, entsprechend 56.11 pCt. Cl.

5) 0.103 - - 0.2347 - - 56.47 - -

6) 0.1988 - - 0.4566 - - 56.79 - -

Aus den Analysen berechnen sich die Formeln $C_6H_6Cl_4N_2$ oder $C_6H_4Cl_4N_2$:

Berechnet				Gefunden					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	29.03	C_6	29.27	29.27	29.23	—	—	—	—
H_6	2.42	H_4	1.63	1.90	1.42	—	—	—	—
N_2	11.29	N_2	11.38	—	—	11.10	—	—	—
Cl_4	57.27	Cl_4	57.72	—	—	—	56.11	56.47	56.79.

Die erstere Formel wäre die des Chlorproductes plus zwei Molekülen Salzsäure; dass jedoch der Körper nicht als salzartige Verbindung aufzufassen, ergibt sich aus seinen Eigenschaften hinlänglich. — Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei allen Darstellungen übereinstimmend bei 218° (uncorr.); aber schon bei 200° schwärzte sie sich und sublimirte theilweise in hellröthlichen Blättchen. Das aus der Salzsäure auskrystallisirte Rohprodukt schmolz schon bei 206° . Der gereinigte Körper ist fast unlöslich in kaltem und warmem Wasser sowie in kalter Salzsäure, wenig löslich in kochender Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.2, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Er löst sich sehr leicht in Schwefelsäure und kann mit derselben erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen. Auf Wasserzusatz krystallisirt er beim Erkalten in hellrothen, biegsamen Nadeln. Beim Kochen mit einer titrirten Zinnchlorürlösung zeigte

sich, dass dieses vollständig ohne Einwirkung auf den neuen Körper war; es hatte also der Chlorkörper beim Uebergange in denselben seine oxydierenden Eigenschaften eingebüsst.

Das bei der oben beschriebenen Darstellung erhaltene Filtrat enthält hauptsächlich Salmiak, welcher nach mehreren Versuchen ungefähr den dritten Theil der angewandten Menge des Chlorproduktes ausmachte.

Aehnlich wie die Salzsäure scheint wässrige Bromwasserstoffsäure auf das Chlorprodukt des Paraphenylendiamins $C_6H_4Cl_2N_2$ einzuwirken, doch tritt hierbei leicht tiefer gehende Zersetzung unter Bildung eines braunen Harzes ein. Jodwasserstoff wird von dem Chlorprodukt unter Abscheidung von Jod zersetzt, ohne dass sich ein krystallisirendes Produkt auffinden liess.

Ganz anders als die wässrige Salzsäure wirkte trockene Salzsäure auf das in Benzol gelöste Chlorprodukt. Es entstand sogleich ein schwerer, brauner, amorpher Niederschlag, welcher in Benzol, Alkohol und Aether unlöslich war und mit diesen Flüssigkeiten gewaschen wurde. Beim Trocknen zwischen Fliesspapier zersetzte er sich alsbald, indem er eine schwarzblaue Farbe annahm und einen eigenthümlichen Geruch verbreitete. Noch schneller erfolgte diese Zersetzung beim Uebergiessen mit Wasser, welches ebenfalls schwarzblau gefärbt wurde und beträchtliche Mengen Salmiak enthielt.

Durch Salpetersäure wird der neue Körper $C_6H_4Cl_4N_2$ resp. $C_6H_6Cl_4N_2$ in Chloranil übergeführt. Auch das Chlorprodukt $C_6H_4Cl_2N_2$ wird durch Kochen mit Königswasser in Chloranil übergeführt, doch scheint hier die vollständige Chlorirung auf dieselben Schwierigkeiten zu stossen, auf welche schon Graebe in seiner Arbeit über die Chinogruppe [Annalen CXLVI, 11] aufmerksam gemacht hat. Trotzdem das erhaltene Produkt mit warmem Alkohol gewaschen worden war, wurde doch ein zu geringer Chlorgehalt gefunden, nämlich 56.90 pCt. Cl und 56.76 pCt. Cl, während die Theorie für Chloranil 57.72 pCt. Cl erfordert. Der Alkohol, mit dem dieses Produkt gewaschen worden war, gab beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag, welcher nach dem Umsublimiren bei 168° schmolz und schon unter 140° in hellgelben Blättchen sublimirte, also wahrscheinlich aus Trichlorchinon bestand. Aus dem Chlorprodukt ein Dichlorchinon darzustellen, ist mir bis jetzt trotz mannigfacher Versuche nicht gelungen.

Ein sehr reines Chloranil erhält man dagegen, wenn man das in Eisessig gelöste Paraphenylendiamin einige Zeit mit Chlor behandelt. Es wurden gefunden 57.67 pCt. Cl, während sich für Chloranil 57.72 pCt. Cl berechnen. — Bei unvollständiger Einwirkung des Chlors erhält man ausser den gelben, rhombischen Blättchen des Chloranils noch fast schwarze, im durchfallenden Lichte violette Nadeln, wahrscheinlich ein Tetrachlor- oder Hexachlorchinhydron.

III. Bichlorbibromchinon.

Das Chlorprodukt $C_6H_4Cl_2N_2$ wurde in Eisessig gelöst, etwas mehr als die nach der weiter unten angegebenen Gleichung berechnete Menge Brom und Wasser hinzugefügt und die Mischung in einer Stöpselflasche kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Nach dem Eintreten der Reaction zeigte sich die Flüssigkeit mit broncefarbenen, rhombischen Blättchen erfüllt, welche abfiltrirt, mit warmem Alkohol gewaschen und aus Benzol oder siedendem Eisessig umkrystallisirt wurden. Das gereinigte Produkt war dem Chloranil sehr ähnlich, nur von etwas dunklerer Farbe. Es schmolz wie dieses bei sehr hoher Temperatur und verflüchtigte sich schon um 200° . In siedendem Alkohol war es wenig, in kochendem Eisessig und namentlich in Benzol war es leichter löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0.3258 g gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrom 0.2584 CO_2 , und 0.0027 H_2O , entsprechend 21.63 pCt. C und 0.09 pCt. H.

2) 0.2664 g gaben 0.2150 CO_2 , und 0.0032 H_2O , entsprechend 22.01 pCt. C und 0.13 pCt. H.

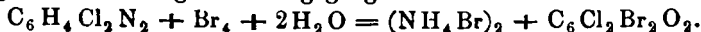
3) 0.2333 g gaben 0.4632 $AgCl + AgBr$ und nach dem Behandeln mit Chlorgas 0.4012 $AgCl$, woraus sich berechnen 47.68 pCt. Br und 21.30 pCt. Cl.

4) 0.5201 g gaben 1.025 g $AgCl + AgBr$ und nach dem Behandeln mit Chlorgas 0.8875 $AgCl$, woraus sich berechnen 47.53 pCt. Br und 21.09 pCt. Cl

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_6	21.49	21.63	22.01	—	—
Cl_2	21.19	—	—	21.30	21.09
Br_2	47.75	—	—	47.68	47.53
O_2	9.56	—	—	—	—

Ich habe auch das Bichlorbibromchinon mit Zinnchlorür und Kaliumbichromat nach dem oben beschriebenen Verfahren titirt, nachdem ich die Anwendbarkeit der Methode durch mehrere Versuche mit reinem Chloranil festgestellt hatte; es wurden erhalten 4.78 pCt. O und 4.87 pCt. O, während die Theorie 4.78 pCt. O verlangt.

Die Menge des bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode erhaltenen Bichlorbibromchinons betrug bei drei quantitativen Versuchen 183 pCt., 183 pCt. und 150 pCt. der angewandten Menge des Chlorproduktes $C_6H_4Cl_2N_2$. Es scheint also die Reaction gemäss folgender Gleichung vor sich gegangen zu sein:



In der That fand ich, dass ein Zusatz von Wasser zum Eisessig nothwendig war, da ohne einen solchen nur dunkel gefärbte und schlecht charakterisirte Produkte entstanden. In der vom Bichlorbibromchinon abfiltrirten Eisessiglösung fanden sich reichliche Mengen von Bromammonium, während das Auftreten von freier Bromwasserstoffsäure nicht beobachtet werden konnte.

Das mittelst Zinnchlorür dargestellte Bichlorbibromhydrochinon krystallisirte aus Alkohol, in dem es auch in der Kälte leicht löslich ist, in breiten, flachen Nadeln, ähnlich denen des Tetrachlorhydrochinons. Eine im Wasserstoffstrome umsublimirte Probe wurde, im Schwefelsäurebade im Capillarröhrchen erhitzt, bei 220° gebräunt und schmolz bei 230° (uncorr.) zu einer schwarzen Flüssigkeit, die wenige Grade unter dem Schmelzpunkte in dunklen Nadeln erstarrte.

Wurden gleiche Mengen dieses Chinons und Hydrochinons in siedendem Eisessig gelöst, so krystallisirten beim Erkalten beide gesondert aus; ebenso verhielt sich das Chloranil und dessen Hydroverbindung. Ein entsprechendes Chinhydrin scheint also auf diesem Wege, der noch bei den dreifach substituirtten Chinonen und Hydrochinonen zum Ziele führt, nicht dargestellt werden zu können. Ueberhaupt ist die Existenz eines achtfach substituirtten Chinhydrins noch nicht erwiesen.

IV. Monochlormonobromanilsäure.

Das Bichlorbibromchinon wurde nach den Angaben Graebe's [Annalen CXLVI, 31] mit verdünnter Natronlauge behandelt und durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung des erhaltenen Natronsalzes eine Monochlormonobromanilsäure erhalten und zwar aus concentrirteren Lösungen als wasserfreies, mennigrothes Pulver, aus verdünnten als hellrothe, glimmerartige Blättchen mit Krystallwasser. Die bei 120—130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0.2979 g gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0.3122 CO₂ und 0.0285 H₂O, entsprechend 28.58 pCt. C und 1.06 pCt. H.

2) 0.2829 g gaben 0.2965 CO₂ und 0.024 H₂O, entsprechend 28.58 pCt. C. und 0.94 pCt. H.

3) 0.5060 g gaben 0.6582 AgCl + AgBr und nach dem Behandeln mit Chlor 0.5710 AgCl, woraus sich berechnen 14.34 pCt. Cl und 30.98 pCt. Br.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₆	28.40	28.58	28.58	—
H ₂	0.79	1.06	0.94	—
Cl	14.00	—	—	14.34
Br	31.56	—	—	30.98
O ₄	25.24	—	—	—

Die krystallwasserhaltige Säure besitzt wahrscheinlich die Formel C₆ClBrO₂(OH)₂ + H₂O, entsprechend der Chloranilsäure, doch verliert sie ihr Wasser so leicht, dass immer zu wenig Wasser gefunden wurde, nämlich: 1) 4.9 pCt. H₂O, 2) 3.27 pCt., 3) 2.79 pCt., 4) 6.07 pCt., während sich nach obiger Formel 6.63 pCt. berechnen.

Die wasserfreie Säure sublimirte bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung; im Wasser ist sie mit dunkelrother Farbe löslich, durch Säure wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. Beim

Kochen mit Zinnchlorür löst sie sich, und beim Erkalten sondern sich schwach röthlich gefärbte Krystalle der Hydroverbindung aus.

Das Natriumsalz der Chlorbromanilsäure entspricht im lufttrockenen Zustande der Formel $C_6Cl_2Br(O_2Na)_2O_2 + 4H_2O$; gefunden: 1) 19.25 pCt. H_2O und 12.43 pCt. Na; 2) 19.26 pCt. H_2O und 12.96 pCt. Na; 3) 19.29 pCt. H_2O , 12.71 pCt. Na, 21.41 pCt. Br und 9.50 pCt. Cl; 4) 19.47 pCt. H_2O ; berechnet: 19.48 pCt. Krystallwasser, 12.45 pCt. Na, 21.65 pCt. Br und 9.61 pCt. Cl.

Das Kalisalz, ebenso wie das vorige dargestellt, hat nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier eine Zusammensetzung, welche der Formel $C_6Cl_2Br(KO)_2O_2 + 2H_2O$ entspricht.

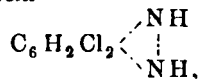
Gefunden: 9.78 pCt. H_2O und 21.27 pCt. K; berechnet: 9.84 pCt. H_2O und 21.42 pCt. K.

Graebe [Annalen 146, p. 24] fand für das von ihm dargestellte Kalisalz der Chloranilsäure, nachdem es bei 100° getrocknet war, ein Aequivalent Krystallwasser.

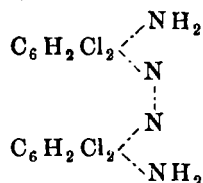
Das Bariumsalz entsteht als ein hellbrauner, das Silbersalz als ein dunkelbrauner Niederschlag beim Vermischen der entsprechenden Lösungen. Letzteres entspricht, zwischen Fliesspapier getrocknet, der Formel $C_6Cl_2Br(AgO)_2O_2$.

Gefunden: 70.79 pCt. $AgCl + AgBr$; berechnet: 70.91 pCt. $AgCl + AgBr$.

Durch die Ueberführung des Chlorproductes $C_6H_4Cl_2N_2$ in ein Bichlorbibromchinon durch die Einwirkung von Brom und Wasser scheint bewiesen zu sein, dass die Chloratome in den Kern eingetreten sind. Immerhin bleibt die leichte Ersetzbarkeit derselben durch Wasserstoff auffällig. Als Constitutionsformeln des Chlorproductes könnten alsdann gelten die Formeln



also die eines Bichlorphenylendiimids, oder die Formel



von doppelter Molekulargrösse, welche einem Tetrachlordiamidoazobenzol entsprechen würde. Die erstere Formel würde dem Chlorproducte eine ähnliche Constitution zusprechen, wie sie das Diimidonaphthol¹⁾ besitzt. In der That ist in beiden Körpern die Diimidogruppe fähig, im Austausch mit den Elementen des Wassers durch die Chinogruppe ersetzt zu werden, indem sich Ammoniak absplattet. Während

¹⁾ Graebe, Annalen 154, p. 308; vergl. auch Heintzel, Journal f. pr. Ch. 100, 193 und Kekulé, Lehrbuch III, p. 66.

aber dieser Uebergang bei dem letzteren theilweise durch kochendes Wasser, vollkommener aber durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien erzielt werden kann, geht das erstere beim Kochen mit Salzsäure in den oben beschriebenen Körper von noch unbekannter Constitution über. — Es würde von Interesse sein, auch andere Paradiamine sowie das durch die Leichtigkeit des Uebergangs in Naphtochinon ausgezeichnete Naphtylendiamin von C. Liebermann und Aug. Dittler [Berichte VI, 945] auf sein Verhalten gegen Chlorkalklösung zu untersuchen.

Das Verfahren zur Darstellung des Bichlorbromchinons ist jedenfalls allgemeinerer Anwendung fähig. Es ist höchst wahrscheinlich, dass auch andere Substitutionsprodukte des Paraphenylendiamins bei Behandlung mit Chlor oder Brom verschieden substituirte Chinone liefern werden, die dann durch Natronlauge in die entsprechenden Anilsäuren übergeführt werden könnten. Vielleicht würde es auch möglich sein, indem man von ihrer Constitution nach völlig bekannten Paraphenylendiaminderivaten ausgeht, zu entscheiden, welche Stellung die beiden Hydroxylgruppen in der Chloranilsäure einnehmen.

17. Gerhard Lösekann: Verhalten alkalischer Thonerdelösungen gegen Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 22. Decbr. 1878; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vermischt man die Lösung eines Thonerdesalzes mit überschüssiger Natron- oder Kalilauge und leitet in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, so wird alle Thonerde als Thonerdehydrat gefällt.

100 ccm Alaunlösung, im 1 9.49 g oder $\frac{1}{100}$ Molekül Kalithonerdealun haltend, wurden mit Kali- oder Natronlauge versetzt, genau bis zum Wiederauflösen des anfangs entstandenen Niederschlages. Hierzu waren auf 1 Mol. Alaun mindestens 4.12 Mol. Kali oder 4.128 Mol. Natron erforderlich. Da die Schwefelsäure des Alauns 3 Mol. Alkali zur Neutralisation erfordert, so sind zum Wiederauflösen von 1 Mol. Thonerde 1.12 Kali oder 1.128 Natron verwandt; es sind also die Verbindungen K_2O , Al_2O_3 und Na_2O , Al_2O_3 in Lösung anzunehmen.

Beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser trüben sich diese Lösungen schon und scheiden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch alle Thonerde aus. Der Niederschlag löst sich nach dem Auswaschen ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Säuren. Im Filtrat ist selbst nach dem Kochen mit chloresurem Kali und Salzsäure keine Thonerde mehr zu entdecken.

Aber auch beim Stehen scheiden derartige Lösungen, sowohl in offenen Gefäßen, wie bei Luftabschluss Thonerdehydrat aus (v. Bons-