

1074. Cech, C. O. Heilversuche mit Salicylsäure und Benzoëssäure bei der Schlafsucht der Seidenraupen. Sep.-Abdr. (Verf.)
 1075. — Die Mineralquellen von Apatovac (Croatien). Sep.-Abdr. (Verf.)
 1076. — Zusammensetzung und Eigenschaften des Guslitzer Hopfens. Sep.-Abdr. (Verf.)
 1077. — Chemische Eigenschaften des wilden kroatischen Hopfens. (Verf.)
 1078. Habel, Louis und Johann Fernholz. Neue Methode der quantitativen Analyse der Chloride im Harn nebst Beiträgen zur Chemie des Quecksilbers. Bonn 1880. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer
A. Pinner.

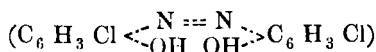
Der Vorsitzende
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

459. A. Hirsch: Ueber das Chinonchlorimid und ähnliche Substanzen.

(Eingegangen am 18. Oktober; vorgetragen in der Sitzung am 11. Oktober vom Verfasser.)

In der Absicht ein bis dahin unbekanntes Azophenol darzustellen untersuchten die HHrn. R. Schmitt und P. G. Bennewitz¹⁾ im Jahre 1875 die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Paraamidophenol; sie erhielten einen wohl charakterisirten Körper von der Zusammensetzung C_6H_4ONCl , dem sie das doppelte Molekulargewicht und die Formel eines gechlorten Azophenols



beilegen. War nun das chemische Verhalten des Körpers, soweit es überhaupt untersucht war, dieser Formel wenig entsprechend, so standen dessen physikalische Eigenschaften mit derselben in vollständigem Widerspruch. Von Hrn. Professor Fittig aufgefordert, das „Bichlorazophenol“ einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, bin ich dazu gelangt, für dasselbe die Formel eines Chinonchlor-

imids, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown NCl \end{array}$, wahrscheinlich zu machen.

Zur Darstellung des Chinonchlorimids werden 50 g salzsauren Paramidophenols in 2 L Wasser gelöst und je 80 bis 100 g dieser

¹⁾ Journal für praktische Chemie, N. F. VII, 1.

Lösung unter beständigem Umschütteln mit einer concentrirten Chlorkalklösung versetzt. „Schon die ersten Tropfen bewirken die Ausscheidung von Bichlorazophenol in weissen, krystallinischen Flocken; beim Umschütteln verschwinden dieselben wieder, die Flüssigkeit nimmt eine tief violette Färbung an. Führt man mit dem Zusatz von Chlorkalklösung fort, so tritt zunächst ein Punkt ein, wo das abgeschiedene sich nicht mehr auflöst, dasselbe vermehrt sich beim weiteren Eintröpfeln, dabei entfärbt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, und plötzlich springt die Farbe vom schwach Violetten ins Gelbe über. Dies ist der Moment, wo die Einwirkung vollendet ist; jeder weitere Zusatz von Chlorkalklösung bewirkt eine secundäre Zersetzung und ist deshalb zu vermeiden¹⁾“. Es ist nach meinen Erfahrungen indessen unzweckmässig die Auflösung des anfänglich Ausgeschiedenen abzuwarten, da bei zu langsamer Leitung der Operation eine Bildung von Zwischenprodukten eintritt, die durch Chlorkalklösung nicht in der gewünschten Weise zersetzt werden. In der Regel liess ich die Chlorkalklösung in ziemlich starkem Strome aus einer Bürette zur Lösung des Amidophenols fliessen, bis das ausgeschiedene Produkt und die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung angenommen hatten, vereinigte die so erhaltenen, dünnbreiigen Massen in einem Schüttelcylinder und schüttelte mit etwa einem Viertel des Volums Aether aus. Nach zweimaliger Behandlung mit Aether ist in der schwach gefärbten Flüssigkeit fast keine Spur organischer Substanz mehr enthalten. Die ätherische Lösung wurde auf $\frac{1}{10}$ des Volums eingedampft, und gab nach zwölfstündigem Stehen eine sehr reichliche Krystallisation des gebildeten Chinonchlorimids; durch weiteres Eindampfen konnten noch drei, fast reine Krystallanschüsse erhalten werden. Die Mutterlauge enthält neben nicht unbedeutlichen Mengen der neuen Verbindung Chinon und schmierige, braune Körper. Die Krystalle werden kurze Zeit auf Filtrirpapier getrocknet, und sind dann analysenrein, wie eine Chlorbestimmung bewies:

0.1439 g gaben 0.1443 g AgCl.

Berechnet	Gefunden
25.1 pCt.	24.8 pCt.

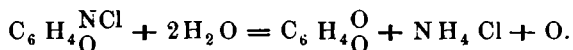
Das so erhaltene Chinonchlorimid bildet goldgelbe, bis bernsteingelbe Krystalle mit gerundeten Flächen, die nach einer Richtung ausserordentlich spaltbar sind und wahrscheinlich dem triklinen System angehören. Es besitzt in ausgesprochener Weise den Geruch des Chinons und ist, wie dieses, leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser. Das Umkrystallisiren geschieht am besten aus Eisessig, indessen ist

¹⁾ l. c. S. 5.

dasselbe stets mit Verlusten verbunden. Die Krystalle schmelzen ohne Zersetzung bei 84.7—85° (Schmitt 86°), unter Wasser bei 83°. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, explodirt die Verbindung, beim vorsichtigen Erhitzen kann man sie theilweise sublimiren. Mit Chinon, Chinondichlordiimid, Naphtochinonchlorimid theilt das Chinonchlorimid die Eigenschaft die Haut und organische Substanzen dauernd braun zu färben. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, doch ist es unzweckmässig dies Verhalten zur Reinigung zu benutzen, da ein grosser Theil des Körpers durch das Kochen mit Wasser zersetzt wird.

In der hierbei zurückbleibenden Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Salzsäure und Ammoniak nachgewiesen werden. Da die Zersetzung auch mit reinem, bereits einmal destillirten Chinonchlorimid eintritt, schien es interessant die Zersetzungsprodukte genauer zu studieren.

Eine abgewogene Menge Chinonchlorimid, etwa ein Gramm, wurde mit der 30fachen Menge Wasser in einem Stöpselcylinder eingeschlossen und im Wasserbad auf 100° erwärmt. Das Chinonchlorimid schmilzt dann bei 83°, und löst sich beim Umschütteln. Die klare, gelbe Lösung schlägt nach etwa 10 Minuten in ein helles Braun um, und die Zersetzung ist dann eine vollständige. Schüttelt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Aether aus, so erhält man neben braunen Schmierern (Oxydationsprodukten des Chinons), eine bedeutende Quantität Chinon. Besser ist es, die Flüssigkeit vor dem Ausschütteln mit Schwefligsäureanhydrid zu reduciren, die nach dem Abdampfen des Aethers erhaltene Masse zu trocknen und das Hydrochinon mit Benzol auszuziehen. So erhielt ich 35—40 pCt. des angewandten Chinonchlorimids an reinem weissen Hydrochinon, entsprechend 45—50 pCt. der aus folgender Gleichung erwarteten Menge:

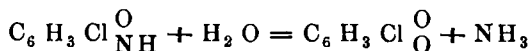


Das Auftreten freien Sauerstoffs konnte freilich nicht beobachtet werden, da derselbe offenbar zur Oxydation bereits gebildeten Chinons verwandt wurde.

Dieser Versuch ist für die Auffassung des Chinonchlorimids entscheidend. Wäre dasselbe ein Bichlorazophenol, so würde es mit Wasser wahrscheinlich überhaupt nicht reagiren.

Aber auch die von mir ¹⁾ vorgeschlagene Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}}{\text{N}}}$ kann nicht die richtige sein, da kein Grund abzusehen ist, weshalb das dann jedenfalls nach der Gleichung:

¹⁾ Diese Berichte XI, 1980.



gebildete Chlorchinon sein Chlor verlieren und in Chinon übergehen solle. Das entstehende Ammoniak kann nicht wohl die Ursache sein, da die Zersetzung des Chinonchlorimids mit Wasser genau ebenso verläuft, wenn man dem letzteren einige Tropfen Salzsäure, oder Schwefelsäure zufügt.

Um der Aehnlichkeit des Chinonchlorimids mit dem Chinon Rechnung zu tragen, muss man ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{Cl}$ beilegen, die, sowenig wahrscheinlich sie auch auf den ersten Blick sein mag, doch seinem ganzen chemischen Verhalten entspricht und namentlich die ausserordentliche Beweglichkeit des Chloratoms erklärt.

Alle reducirenden Substanzen nämlich, auch die schwächsten, sind im Stande, unter Eliminirung des Chlors das Chinonchlorimid vollständig in Amidophenol überzuführen. Es genügt den in Wasser suspendirten Körper kurze Zeit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff zu überlassen; es tritt intensiv violette Färbung der Flüssigkeit ein, bald entfärbt sich die Lösung, und wenn man von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, so ist in demselben nur salzsaures Paramidophenol nachzuweisen. Dieses Verhalten wurde bereits von Schmitt aufgefunden. — In gleicher Weise wirken Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure, Natriumamalgam. Auch Schwefligsäureanhydrid reducirt das Chinonchlorimid, indessen tritt hier die gebildete Schwefelsäure gleich mit dem Amidophenol zu Amidophenolsulfosäure zusammen.

Zur Darstellung dieses Körpers wird fein verriebenes Chinonchlorimid in Wasser vertheilt und ein Strom schwefliger Säure durch die Flüssigkeit geleitet. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung glänzender, weisser Nadeln, so dass das Ganze schliesslich zu einem dünnen Brei erstarrt. Auch diese Zersetzung ist bereits von Schmitt gefunden und beschrieben worden, die entstehende Amidophenolsulfosäure wurde von Bennewitz ¹⁾ und von Post ²⁾ eingehender untersucht. Ich will hier nur bemerken, dass ich die Angabe über Zersetzlichkeit der Säure durch Kochen mit Wasser nicht bestätigen kann.

Die Bildung von Sulfosäuren bei der Reduktion von Chinonen mit schwefliger Säure scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein. Am bekanntesten ist wohl die von Hesse aufgefundenene Bildung von Thiochronsäure aus Chloranil; aber auch das Thymochinon giebt bei

¹⁾ Journal für practische Chemie, N. F. VII.

²⁾ Diese Berichte VII, 163.

der Behandlung mit Schwefligsäureanhydrid Thymohydrochinonsulfosäure, und Carstanjen¹⁾, dem wir die Entdeckung dieser Reaktion verdanken, giebt an bei Benzochinon, Toluchinon und Xylochinon das gleiche Resultat erhalten zu haben. Leider hat Carstanjen bis jetzt es unterlassen Ausführliches über diese interessante Reaktion zu publiciren.

So veränderlich das Chinonchlorimid reducirenden Agentien gegenüber sich verhält, so ist es doch in auffallender Weise beständig gegen oxydirende Substanzen und gewisse starke Säuren. So kann man dasselbe in kalte rauchende Salpetersäure oder concentrirte Schwefelsäure eintragen; in beiden Fällen schmilzt es zu einem gelben Oel, das sich beim Umschütteln in den Säuren löst. Noch nach Verlauf einer Stunde kann die Substanz durch Vermischen mit Wasser unverändert aus den Säuren abgeschieden werden. Erwärmt man aber, oder überlässt man die Lösung längere Zeit sich selbst, so findet vollständige Zerstörung der Verbindung statt. Die Lösung in Schwefelsäure entwickelt Chlor und färbt sich dunkel, die Salpetersäure verbrennt das Chinonchlorimid vollständig unter Bildung kleiner Mengen Chlorpikrin.

Die Einwirkung von Salzsäure auf das Chinonchlorimid führte zu krystallisirten und wohlcharakterisirten Körpern. Es ist nothwendig, dass jede Temperaturerhöhung vermieden wird, dass die zur Verwendung kommende Salzsäure recht concentrirt und das angewandte Chinonchlorimid möglichst fein vertheilt ist. Nach vielen Versuchen fand ich es am besten, dasselbe in Quantitäten von höchstens 5 g in möglichst wenig lauwarmem Eisessig zu lösen, und die Lösung aus einem Tropftrichter unter Umschütteln in die 16- bis 20-fache Menge stark abgekühlter concentrirter Salzsäure einfließen zu lassen. (So vermeidet man durchaus die Bildung blavioletter Schmierer, denen man beim Arbeiten mit Chinonchlorimid häufig begegnet, und die regelmässig entstehen, wenn starke Salzsäure auf einen Ueberschuss des genannten Körpers, namentlich im festen Zustande, einwirkt). Nach wenigen Secunden beginnt in der gelben Lösung die Ausscheidung eines krystallinischen, weissen Körpers, und in 5 bis 10 Minuten ist das Ganze zu einem schneeweissen, schimmernden Brei erstarrt. Die überschüssige Salzsäure wird durch Absaugen entfernt, und durch Eindampfen derselben gewinnt man noch kleine Quantitäten des Reaktionsproduktes.

Die Trennung der entstehenden Verbindungen, der salzsauren Salze des Mono-, Tri- und wahrscheinlich auch Bichloramidophenols, bot nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten; sie ist eingehender in meiner

¹⁾ Journal für practische Chemie, N. F. XV, 478.

Dissertation (Berlin 1880) beschrieben. Das Trichloramidophenol selbst habe ich rein dargestellt und aus demselben das schwefelsaure Salz, die Diazoverbindung und Trichlorphenol krystallisiert erhalten. Das letztere schmilzt bei 54.1 bis 54.5° und siedet ohne Zersetzung bei 248.5 bis 249.5° (uncorr.). Unlöslich in Wasser, löst es sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt in höchstem Grade den unangenehmen, sehr lange anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole, und zeigt, seiner Zusammensetzung entsprechend, stark saure Eigenschaften; ich stellte unter anderem ein hübsch krystallisirendes Baryumsalz dar, habe dasselbe aber nicht untersucht. Das bereits bekannte Trichlorphenol ist von dem eben beschriebenen verschieden. Die in meiner ersten Notiz (diese Berichte XI, 1880) erwähnten Verbindungen sind nicht Bi-, sondern Trichlorsubstitutionsprodukte des Amidophenols.

Es sei mir nun gestattet, auf die sehr interessanten Beziehungen zwischen Chinonchlorimid und Nitrosophenol hinzuweisen: Denkt man sich in letzterem das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt, und von dem entstehenden Körper $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \vdots \\ \text{NCl}_2 \end{matrix}$ ein Molekül Salzsäure abgespalten, so erhält man Chinonchlorimid; ein vorläufiger Versuch, diese Reaktion zu bewerkstelligen, blieb freilich ohne Resultat. Doch sind zum Mindesten die Zersetzungsprodukte beider Körper mit Salzsäure identisch. So erhielt ich durch Eintragen einer essigsauen Lösung von Nitrosophenol in concentrirte Salzsäure, Diazotirung und Kochen des Diazokörpers mit Alkohol eine sehr beträchtliche Quantität (20—25 pCt. von dem angewandten Nitrosophenol) an reinem Trichlorphenol vom Schmelzpunkt 55°. — Die Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosophenol ist von Baeyer¹⁾ und dessen Schülern ter Meer²⁾ und Jäger³⁾ bereits ausführlich studirt worden. Bei Einführung gasförmiger Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Nitrosophenol wurde Bichloramidophenol, bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenol Bichloramidoanisol und -phenetol erhalten. Indess bemerkt Jäger ausdrücklich, dass neben letzterem Körper sich mindestens noch zwei andere gebildet haben.

Eine weitere Analogie zeigt sich im Verhalten des Nitrosophenols und des Chinonchlorimids zu Phenol. „Löst man das Nitrosophenol in einem Ueberschuss von Phenol auf⁴⁾, und bringt dann wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Masse schön

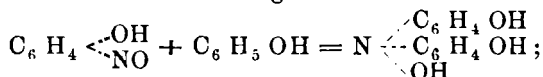
¹⁾ Diese Berichte VII, 811.

²⁾ Ibidem VIII, 894.

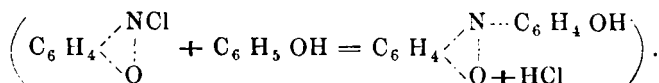
³⁾ Ibidem VIII, 622.

⁴⁾ Ibidem VII, 966.

dunkelkirschroth und giebt dann, mit Wasser und Kalilauge versetzt, eine prachtvoll blaue Flüssigkeit: die Liebermann'sche Reaction.“ Die Condensations- und Farbenerscheinungen bei der Behandlung einer Lösung des Chinonchlorimids in Phenol mit concentrirter Schwefelsäure sind genau dieselben. Aeusserst intensiv gefärbte Körper entstehen auch bei der Substitution des Phenols durch Orthokresol, Brenzkatechin, Resorcin, Anilin, Naphtylamin, während Parantrophol und Hydrochinon sich mit Chinonchlorimid nicht condensiren. „Es sei bemerkt“, fährt Baeyer fort, „dass die Reaction höchst wahrscheinlich so vor sich geht:

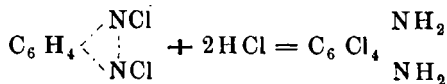


der so entstandene farblose Körper giebt dann vermuthlich durch Oxydation oder weitere Condensation den Farbstoff.“ Diese „Condensation“ ist beim Chinonchlorimid bereits vorhanden, und die Farbstoffbildung tritt schon beim Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung desselben in Phenol ein.



Chinondichloridiimid.

Durch Einwirkung einer Chlorkalklösung auf Paraphenylendiamin erhielt Krause¹⁾ einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, den man nach seinen Eigenschaften, die fast vollständig mit denen des Chinonchlorimids zusammenfallen, mit aller Entschiedenheit als Chinondichloridiimid ansprechen muss. Er verhält sich Lösungsmitteln gegenüber genau wie Chinonchlorimid, destillirt wie dieses mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung, besitzt „einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch“, und verursacht, auf die Haut gebracht, gelindes Brennen. Seine Lösung färbt die Haut dauernd braun. Beim Erwärmen auf 124° zersetzt er sich unter Verpuffen; er löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt u. s. w.“ Sein chemisches Verhalten gegenüber concentrirter Salzsäure ist durchaus analog dem Verhalten des Chinonchlorimids. Krause erhielt, der Gleichung



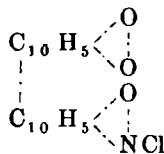
¹⁾ Diese Berichte XII, 47.

entsprechend, einen Körper von der Zusammensetzung $C_8 H_4 Cl_4 N_2$, der als Tetrachlorphenylendiamin aufzufassen ist.

Naphtochinonchlorimid.

Salzsaures Amidonaphtol wurde in der 150 fachen Menge Wasser gelöst, und die Lösung in Portionen von je 100 g, wie oben für Amidophenol angegeben ist, durch Chlorkalk oxydirt. Sobald die Lösung unter theilweiser Ausscheidung eines festen Körpers eine reine eigelbe Farbe angenommen hat, ist die Einwirkung beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether, in dem es ausserordentlich leicht löslich ist, ausgeschüttelt und krystallisirte nach dem theilweisen Verdampfen des Aethers in prachtvoll goldbraunen, sammtglänzenden Krystallgruppen. Da dasselbe noch durch gewisse braune Schmierer verunreinigt war, wurde es durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure gereinigt. Ich erhielt es so in Form hellbrauner Nadeln, die nach dreitägigem Stehen über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht verloren.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 85° und explodirt bei 130° unter Verbreitung eines sehr scharfen Geruchs und Zurücklassung von glänzender Kohle. Die Analyse weist darauf hin, dass es aus einer Molekularverbindung von Naphtochinon mit Naphtochinonchlorimid besteht, wofür sich 68.67 pCt. C, 3.43 pCt. H, 4.01 pCt. N und 10.16 pCt. Cl berechnen, während 68.21 pCt. C, 3.71 pCt. H, 4.71 pCt. N und 9.95—10.19 pCt. Cl gefunden wurden. erinnert man sich indessen der interessanten, von Stehhouse und Groves ¹⁾ aufgefundenen Verbindungen, die aus 3 Naphtochinon durch Zusammentritt zweier Naphtalinkerne entstehen, so wäre für den eben beschriebenen Körper auch die Constitution



möglich, die sich von der oben angenommenen Formel nur durch den Mindergehalt zweier Wasserstoffatome unterscheidet. Eine spätere Untersuchung wird die Constitution dieses eigenthümlichen Produktes ins Klare setzen.

¹⁾ Annalen d. Chemie 194, 205.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Professor Fittig ausgeführt. Ich gestatte mir, ihm für den Rath und Beistand, den er mir bei dieser Untersuchung zu Theil werden liess, meinen innigen Dank auszusprechen.

460. P. Latschinoff: Ueber die Cholsäure, welche feste Fettsäuren enthält.

(Eingegangen am 18. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon früher habe ich bemerkt¹⁾, dass sich die Cholsäure weder mit Hilfe von Aether, oder Alkohol von einer Beimengung der Palmitin- und Stearinsäure befreien liesse. Zu gleicher Zeit wies ich auf den, inzwischen von Kutscheroff²⁾ experimentell bestätigten Umstand hin, dass reine Cholsäure bei der Oxydation keine festen fetten Säuren gebe und dass, wenn Tappeiner solche nachgewiesen hat, die Erklärung dieser Erscheinung lediglich in der Beimengung von fertig vorhandenen fetten Säuren zu suchen sei, welche in der von Tappeiner zur Oxydation verwandten, „reinen“ Cholsäure enthalten waren.

Um jene Eigenschaften der Cholsäure, oben genannte fette Säuren festzuhalten, zu untersuchen, löste ich ein Gemenge von ungefähr 4 Theilen Cholsäure mit 1 Theil Stearinsäure³⁾ in wässrigem Ammoniak auf. Die wenig getrübe Lösung ward filtrirt, concentrirt und mit verdünnter Salzsäure gefällt; der so erhaltene, ausgewaschene und bei 135° C. getrocknete, aus einem Gemenge von Cholsäure und Stearinsäure bestehende Niederschlag erwies sich fast vollkommen geschmacklos, während die reine Cholsäure einen deutlich bitteren Geschmack besitzt, ein Umstand, der es zum Theil erklärt, wesshalb dieser Körper früher von einigen Chemikern bald als solcher ohne allen Geschmack, bald als einer mit bitterem Geschmack begabt beschrieben worden ist. Dieses Gemenge beider Säuren erleidet weder beim Erwärmen auf dem Wasserbade, noch bei 135—140° C. irgend eine Veränderung, oder selbst nur eine partielle Schmelzung; selbst in feingepulvertem Zustande backt, oder klebt es hierbei nicht zusammen, sondern bleibt in Pulverform.

Bei 140° C. erleidet die beigemengte Stearinsäure keine Verflüchtigung, während die freie Stearinsäure bei dieser Temperatur bedeutend

¹⁾ Russ. chem. Journ. 11, 311 und diese Berichte XII, 1518.

²⁾ Russ. chem. Journ. 12, 80 und diese Berichte XII, 2325.

³⁾ Anstatt der Stearinsäure wurde stets ein Gemenge derselben mit Palmitinsäure genommen, welches bei 58° C. schmolz.