

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Chloroform in gelb durchscheinenden Prismen, welche bei 134—135° schmelzen¹⁾.

Zur Darstellung des Dinitro- β -naphthols nach diesem Verfahren verföhrt man in ähnlicher Weise, nur lässt man die mit salpetriger Säure gesättigte Aetherlösung unter Kühlung mit fliessendem Wasser etwa 48 Stdn. stehen.

Erst nach dieser Zeit hat sich das gesammte Dinitro- β -naphthol (ca. 8 g) in Form kugeligter Krystallaggregate abgeschieden, welche in rohem Zustande bei 185°, nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 195° unter Braunfärbung schmelzen.

0.1624 g Sbst.: 0.3035 g CO₂, 0.0394 g H₂O. — 0.2359 g Sbst.: 25.3 ccm N (14°, 729 mm²).

C₁₀H₆N₂O₅. Ber. C 51.28, H 2.56, N 11.97.

Gef. » 50.97, » 2.69, » 12.09.

Das Dinitro- β -naphthol ist bereits dargestellt von Wallach und Wichelhaus durch Nitriren des β -Naphthols in alkoholischer Lösung²⁾, von Gräbe und Drews aus β -Naphthylamin³⁾.

536. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinon.

[Mittheilung aus dem chem. technol. Labor. der K. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Das bemerkenswerthe Resultat, welches die Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Naphtochinon geliefert hat⁴⁾ liess es wünschenswerth erscheinen, die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und dem einfachsten Chinon, dem Benzochinon, zu studiren.

Es muss von vornherein erwähnt werden, dass sich ein wesentlicher Unterschied zeigt, je nachdem man die salpetrige Säure in gasförmigem oder in flüssigem Zustande zur Anwendung bringt.

Gasförmige salpetrige Säure⁵⁾ wirkt auf Chinon in ätherischer Lösung nitrirend⁶⁾. Es entsteht eine Verbindung, die als Additionsproduct von Nitranilsäure⁷⁾ an Chinon aufzufassen ist und für die ich deshalb die Bezeichnung »Nitraniläurechinon« in Vorschlag bringe und fortan benutze.

¹⁾ Darmstädter und Wichelhaus geben 138° an. Diese Berichte 2, 113.

²⁾ Diese Berichte 3, 846. ³⁾ Diese Berichte 17, 1170.

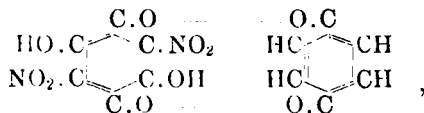
⁴⁾ Man vergl. diese Berichte 33, 543.

⁵⁾ Es sind darunter die Gase verstanden, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden.

⁶⁾ Siehe die vorstehende Abhandlung.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 215, 134.

Man muss für dieselbe die Constitutionsformel,

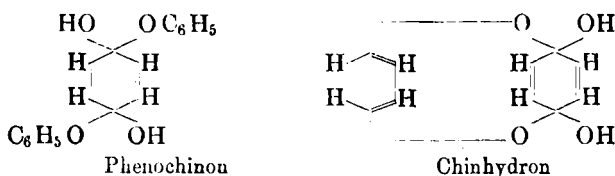


annehmen. Sie trägt der bekannten Thatsache Rechnung, dass Verbindungen vom Typus der Chinone leicht in die echt aromatischen Systeme übergehen¹⁾, und es scheint mir die ausserordentliche Leichtigkeit bemerkenswerth, mit der sich bei der Bildung des Nitranilsäurechinons die Aenderungen der Valenzvertheilung im Molekül vollziehen. Denn das Nitranilsäurechinon entsteht aus dem Chinon durch Einwirkung von salpetriger Säure schon bei einer Temperatur von + 10°.

Für derartig leichte Valenzverschiebungen, denen in neuerer Zeit ein besonderes Augenmerk geschenkt wird wegen ihrer Beziehung zu der wichtigen Frage nach der intramolekularen Atombewegung, sind übrigens zahlreiche Beispiele bekannt. Man denke nur an die Valenzverschiebungen, welche das Antipyrin bei gewissen Additionsreactionen zeigt²⁾, an die sogenannte Doppeltautomerie des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons³⁾, und an ähnliche, durch die Untersuchungen von Hantzsch⁴⁾ klar gelegte Erscheinungen auf dem grossen Gebiete der organischen Basen.

Das Nitranilsäurechinon erinnert in der leichten Entstehungsart und dem leichten Zerfall in die Componenten an die bekannten Phenoladditionsproducte des Chinons, wie Chinhydron und Phenochinon.

Neuere Untersuchungen von Jackson und Oenslager⁵⁾ sprechen dafür, dass diese Verbindungen vielleicht als Hemiacetale aufzufassen seien gemäss folgenden Formeln:



Beim Versuch, diese Auffassung auf das Nitranilsäurechinon zu übertragen, wird man zu sehr unwahrscheinlichen Formulierungen

¹⁾ Man vergl. zum Beispiel: Thiele und Meisenheimer, Ueber die Addition von Blausäure an Chinon, diese Berichte 33, 675.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 293, 7.

³⁾ Knorr, diese Berichte 28, 706.

⁴⁾ Hantzsch, diese Berichte 32, 575; Hantzsch und Kalb, diese Berichte 32, 3109.

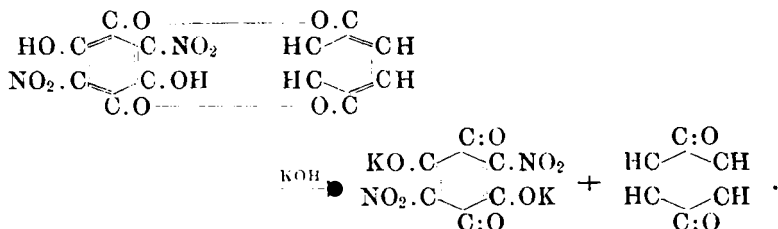
⁵⁾ Diese Berichte 28, 1615; 29, R. 993.

geführt, während die oben aufgestellte Formel desselben sich in zwangloser Weise ergibt.

Sie trägt auch dem chemischen Verhalten der Verbindung gut Rechnung.

Von demselben sei insbesondere der leichte Zerfall der Substanz in ihre Componenten, Nitranilsäure und Chinon, hervorgehoben. Schon Wasser von gewöhnlicher Temperatur scheint diesen Zerfall herbeizuführen, worauf insbesondere Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung schliessen lassen.

Eine sehr glatte Spaltung des Nitranilsäurechinons in Nitranilsäure und Chinon lässt sich durch verdünnte Kalilauge bewirken. Einerseits die Schwerlöslichkeit des nitranilsauren Kaliums und andererseits die Eigenschaft des Chinons, sich mit Wasserdampf leicht zu verflüchtigen, ermöglichen es, die Spaltung in diesem Falle quantitativ zu verfolgen.



Auch hier sei wieder auf die Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit der Aenderungen der Valenzvertheilung im Molekül sich vollziehen.

Neben dem Nitranilsäurechinon entsteht bei der Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure auf die ätherische Lösung des Chinons eine Verbindung von der Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$, die aber vorläufig nicht weiter untersucht wurde, und schliesslichnoch Oxalsäure, zufolge der kräftig oxydirenden Wirkung der höheren Stickoxyde.

Andere Reactionsproducte scheinen sich bei der Anwendung von **verflüssigter salpetriger Säure** zu bilden. Leider mussten die diesbezüglichen Versuche wegen allzugrosser Gefahr aufgegeben werden. Denn als ich 3 g Chinon mit 15 g flüssiger salpetriger Säure in ein Rohr einschloss, trat nach 24-stündigem Stehen bei 12° , ohne besondere äussere Veranlassung, eine Explosion von beispielloser Heftigkeit ein. Sie war begleitet von Feuererscheinung und Detonation; das schmiedeeiserne Schiessrohr wurde in kleine Stücke zerrissen, die Centimeter tief in die Wände und Thüren des Raumes eindrangen.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf Chinon.

In eine Lösung von 10 g Chinon in 250 ccm Aether wird unter Kühlung Salpetrigsäuregas (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure und nicht getrocknet) bis zur Sättigung eingeleitet. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird unter Kühlung mit fliessendem Wasser (Temperatur des Wassers 8°) sich selbst überlassen.

Nach etwa 2 Stunden beginnt die Krystallabscheidung, die derart fortschreitet, dass nach 24 Stunden ca. 2 g Nitranilsäurechinon isolirt werden können.

Man sättigt das Filtrat hiervon noch einmal mit salpetriger Säure und kann so nach weiteren 24 Stunden noch 1.5–2 g Nitranilsäurechinon gewinnen.

Dasselbe wird durch Waschen mit Aether, in welchem es sich sehr wenig löst, von etwa anhaftendem Chinon befreit und ist dann analysenrein.

Aus dem Filtrat des Nitranilsäurechinons erhält man nach mehr-(3–5)-tägigem Stehen¹⁾ ca. 1.5 g der Verbindung von der Formel $C_9H_9N_3O_6$, die zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und dann aus Wasser umkrystallisirt wird.

Der Rest des angewandten Chinons hat eine vollständige Oxydation erlitten. Denn das Filtrat von der letzterwähnten Verbindung hinterlässt bei der freiwilligen Verdunstung ca. 3 g Oxalsäure, die von einem rothgelben, nach Essigsäure riechenden Oel durchsetzt sind.

Nitranilsäurechinon.

Das Nitranilsäurechinon zeigt deutlichen Chinongeruch und bildet glänzende, dunkelgelbe, schiefwinklige Prismen; im pulverisirten Zustande erscheint es mattgelb gefärbt.

0.1368 g Sbst.: 0.2122 g CO_2 , 0.0242 g H_2O . — 0.2390 g Sbst.: 17.6 ccm N (12°, 742 mm).

0.1430 g, bezw. 0.2610 g Subst. bewirkten beim Auflösen in 19.65 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.090°, bezw. 0.170°.

$C_{12}H_6O_{10}N_2$. Ber. C 42.60, H 1.78, N 8.28, Mol.-Gew. 338.

Gef. » 42.30, » 1.97, » 8.53, » 315, 305.

Die Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung ergibt einen Werth, welcher schliessen lässt, dass die Verbindung in wässriger Lösung in ihre Componenten dissociirt ist. Denn 0.4830 g gaben beim Auflösen in 18.60 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von

¹⁾ Auch während dieser Zeit thut man gut, fortwährend mit fliessendem Wasser zu kühlen. Das Kühlen wird zur Nothwendigkeit, sobald sich in der grünen Lösung Gasentwicklung bemerkbar macht. Es wirkt nämlich dann die salpetrige Säure auf den Diäthyläther ein, worüber ich in einer besonderen Mittheilung berichten werde.

0.47^o. Dem entspricht das Molekulargewicht 102 (Theorie für Chinon 108, für Nitranilsäure 230).

Das Nitranilsäurechinon färbt sich beim Erhitzen von 100^o ab allmählich dunkel und zersetzt sich dann bei ca. 160^o unter lebhafter Gasentwicklung. Auf dem Platinspaten rasch erhitzt, verbrennt es unter Zischen oder schwachem Verpuffen.

Es löst sich sehr leicht in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Essigester, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Toluol.

Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv blutroth.

Aus der wässrigen Lösung scheiden sich nach dem Versetzen mit Alkalien die schwer löslichen Alkalisalze der Nitranilsäure¹⁾ aus. Das Kaliumsalz ist gut geeignet auch zum Nachweis von sehr geringen Mengen der Verbindung.

Zerlegung des Nitranilsäurechinons in Nitranilsäure und Chinon mittels wässriger Kalilauge oder mittels Natriumäthylat.

Eine Lösung von 3.4 g Nitranilsäurechinon in 60 ccm Wasser wurde allmählich mit 20 ccm n.-Kalilauge (2 Moleküle) versetzt.

An der Stelle, an der die Kalilauge in die Lösung einfällt, entsteht zunächst eine dunkelgrüne Färbung, die beim Umschütteln wieder verschwindet.

Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des nitranilsauren Kaliums. Sie ist nach etwa 30 Minuten beendet, sodass man 2.6 g des Salzes isoliren kann, während die Theorie 3.06 g fordert.

0.1786 g Sbst.: 0.1008 g K₂SO₄.

C₈O₈N₂K₂. Ber. K 25.49. Gef. K 25.30.

Aus dem Filtrat vom nitranilsauren Kalium können durch Wasserdampfdestillation oder durch Ausäthern 0.9 g Chinon vom Schmp. 116^o gewonnen werden (Theorie 1.08 g).

Auch Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung führt die Zerlegung des Nitranilsäurechinons unter Abscheidung von nitranilsaurem Natrium herbei.

Beim Vermischen der Lösungen von 2.6 g Nitranilsäurechinon in 20 ccm absolutem Alkohol²⁾ und 0.30 g Natrium in 16 ccm absolutem Alkohol²⁾ schied sich sofort das nitranilsaure Natrium in gelben Kryställchen ab.

0.1886 g Sbst.: 0.0973 g Na₂SO₄.

C₈O₈N₂Na₂. Ber. Na 16.79. Gef. Na 16.71.

¹⁾ Vergl. Nietzki, Ann. d. Chem. 215, 138.

²⁾ Der Alkohol war durch Destillation über Natrium von Wasser befreit worden.