

742. Otto N. Witt und Siegfried Toeche-Mittler: Ueber ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von Chloranil.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. N. Witt.)

Das Chloranil hat sich bei manchen Arbeiten als ein sehr bequemes Oxydations- oder Wasserstoffentziehungs-Mittel erwiesen; aber seine Verwendung zu solchen Zwecken wird häufig vermieden, weil seine Darstellung unbequem und kostspielig ist. Auch zeigen die nach den bisher bekannten Vorschriften darstellbaren Präparate einen starken und wechselnden Gehalt an Trichlorchinon, wodurch es nothwendig wird, bei ihrer Verwendung als Oxydationsmittel erst ihren Titer auf analytischem Wege zu ermitteln, während andererseits die Gewinnung reinen Tetrachlorchinons aus ihnen mühsam und mit starkem Verlust an Material verbunden ist.

Auf Grund solcher Erwägungen hat schon vor längerer Zeit Graebe sich mit Versuchen zur Verbesserung der Darstellung von Chloranil beschäftigt und empfohlen¹⁾, als Ausgangsmaterial nicht mehr, wie es früher üblich war, Phenol, sondern statt dessen das jetzt ebenfalls im Handel erhältliche salzsaure Paraphenyldiamin zu benutzen. Wengleich dieses Material theurer ist als Phenol, so sind doch die Ausbeuten an Chloranil aus demselben und die Beschaffenheit des erzielten Productes so sehr viel besser, dass das von Graebe empfohlene Verfahren als ein grosser Fortschritt angesprochen werden muss. Nach der Graebe'schen Vorschrift werden aus dem angewandten salzsauren Paraphenyldiamin 115 pCt. eines Productes erhalten, dessen Schmelzpunkt zwischen 220° und 240° liegt, und welches als ein Gemisch von 3 Theilen Tetrachlor- mit einem Theil Trichlor-Chinon betrachtet werden kann. Nach den Erfahrungen des gleichen Forschers kann man jedes Chloranil, welches über 280° schmilzt, als reines Tetrachlorchinon ansehen, obgleich der Schmelzpunkt eines absolut reinen Productes bei 290° gefunden wird.

Wenn das salzsaure Paraphenyldiamin ein wesentlich kostspieligeres Rohmaterial der Chloranil-Bereitung ist als das früher benutzte Phenol, so liegt das zum Theil daran, dass seine Darstellung bis jetzt noch nicht im Grossbetriebe erfolgt, zum Theil aber auch an der Umständlichkeit seiner Abscheidung aus den bei der Reduction des Paranitranilins entstehenden Flüssigkeiten. Dagegen wird das Paranitranilin, welches seit einigen Jahren eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck gefunden hat, in sehr grossem Maassstabe zubereitet und zu erstaunlich billigen Preisen als recht reines Präparat auf den Markt gebracht. Als daher der Eine von uns bei Gelegenheit anderer Arbeiten grösserer Mengen Chloranil

¹⁾ C. Graebe, Ann. d. Chem. 263, 19.

bedurfte, erschien es uns zweckmässig, zu untersuchen, ob sich nicht das Graebe'sche Verfahren unter Verwendung des käuflichen Paranitranilins in der Weise abändern liesse, dass man die bei der Reduction desselben mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure entstehende Flüssigkeit ohne vorherige Abscheidung des salzsauren Paraphenyldiamins mit Kaliumchlorat und Salzsäure weiter behandelte, da es als wahrscheinlich anzunehmen war, dass das in dieser Lösung vorhandene Zinntetrachlorid den Oxydations- und Chlorirungs-Process in keiner Weise stören würde.

Es hat sich nun nicht nur diese Annahme als richtig erwiesen, sondern auch gezeigt, dass es zweckmässig ist, einen Theil des erforderlichen Chlors schon vor der Reduction des Paranitranilins in das Molekül desselben einzuführen. Schon vor 28 Jahren hat der Eine von uns gezeigt, dass das Paranitranilin durch Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung recht glatt in das *symm.* 1.2.6.4-Dichlornitranilin übergeführt wird, welches bei der Reduction nicht minder glatt in das *symm.* Dichlor-Paraphenyldiamin übergeht¹⁾. Diese Base liefert bei erneuter Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure, fast noch williger als das Paraphenyldiamin selbst, Chloranil.

Das auf Grund dieser Beobachtungen von uns ausgearbeitete Verfahren ist in der Ausbeute dem von Graebe angegebenen nur wenig überlegen, denn schon dieses liefert etwa 85 pCt. der Theorie. Aber unser Verfahren liefert ein Product, welches schon im rohen Zustande einen Schmelzpunkt von 270° und einen so hohen Gehalt an Tetrachlorchinon besitzt, dass eine einmalige Krystallisation aus Toluol genügt, um ein reines Tetrachlorchinon vom Schmp. 285—286° zu erhalten. Dieser Fortschritt in Verbindung mit der Benutzung eines in beliebiger Menge und zu billigem Preise im Handel vorkommenden Rohmaterials lässt unser Verfahren für die Herstellung von Chloranil in grösseren Mengen als empfehlenswerth erscheinen.

Für die Herstellung des Dichlornitranilins haben wir die ursprüngliche Vorschrift nur wenig verändert: Zu einer etwa 50° warmen Auflösung von 28 g *p*-Nitranilin in 250 ccm concentrirter Salzsäure wurde die lauwarmer Lösung der theoretischen Menge Kaliumchlorat (16.4 g) allmählich hinzugefügt, dann wurde mit viel Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute aus einer solchen Operation betrug 36 g oder 87 pCt. der Theorie. Einmalige Krystallisation aus Eisessig oder einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure genügt zur Gewinnung eines reinen Präparates vom Schmelzpunkt 185—187° (statt 188°, wie für das völlig reine Product angegeben).

¹⁾ Otto N. Witt, diese Berichte 8, 143 [1875].

Zum Zwecke der Reduction wurde dieses Product mit concentrirter Salzsäure und Zinngranalien behandelt. Die so erhaltene Lösung wurde ohne weiteres durch Zusatz von Kaliumchlorat auf Chloranil weiter verarbeitet. Da sich gezeigt hatte, dass das Resultat von den angewandten Versuchsbedingungen stark abhängig ist, so haben wir in einer Reihe von Versuchen die günstigsten Verhältnisse festzustellen gesucht. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, den Process so zu leiten, dass er energisch verläuft, d. h. in siedend heisser, stark saurer Lösung zu arbeiten und überschüssiges Chlorat in Krystallen zuzugeben. Beispielsweise erhielten wir, als wir die aus 12 g Dichlornitranilin, 300 ccm concentrirter Salzsäure und 13 g Zinn bereitete, kochend heisse Lösung mit 10 g Kaliumchlorat in Krystallen versetzten, eine Ausbeute von 11 g Chloranil vom Schmelzpunkt 268—270°, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Toluol auf 285—286° stieg. Sowohl in dem rohen, wie in dem durch Krystallisation gereinigten Product wurde der Chlorgehalt bestimmt:

Ber. (für Tetrachlorchinon): Cl 57.7.

Gef. (im rohen Product): » 55.5, 55.4.

» (im gereinigten Product): » 57.2, 57.1.

Auf Grund der so festgestellten Bedingungen für einen günstigen Verlauf des Verfahrens sind im hiesigen Laboratorium beträchtliche Mengen von Chloranil zubereitet worden, wobei sich das Verfahren als bequem und rasch zum Ziele führend bewährt hat. Die bei den in grösserem Maassstabe vorgenommenen Operationen erzielten Ausbeuten waren noch besser als bei den orientirenden Vorversuchen und stiegen bis auf 90 pCt. der Theorie.

Technisch-chemisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

743. W. Sernow: Ueber die α -Jodpropionsäure.

[Universitätslaboratorium in Moskau.]

(Eingegangen am 30. October 1903.)

Die α -jodirten Fettsäuren können direct aus den entsprechenden nichtsubstituirten Säuren durch Jodirung erhalten werden, und sind, wenn man sie auf diesem Wege darstellt, gleich sehr rein und gut krystallisirbar (Sernow¹⁾). Die α -Jodpropionsäure wurde von Wichelhaus aus der entsprechenden Milchsäure mit Phosphorjodid gewonnen²⁾ und ist von ihm als dicker Syrup beschrieben worden. Es

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesellsch. 32, 804 [1900]; Chem. Centralblatt 1901, I, 665.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 352.