

6. Hydrocamphenylmagnesiumchlorid und Kupfer(2)-chlorid.

1.4 g Magnesium werden mit einer Lösung von 0.2 g Bromäthyl in 1 g Äther zur Reaktion gebracht; sobald die Umsetzung lebhaft geworden ist, läßt man eine Lösung von 10 g reinem Pinen-hydrochlorid in 8 g absol. Äther einfließen. Die Reaktion, die man zur Vermeidung der Bildung von Borneol in einer Stickstoff-Atmosphäre vornimmt, verläuft langsam und muß zum Schluß durch Wärmezufuhr vervollständigt werden. Man verdünnt dann das Gemisch mit 25 ccm Äther, trennt vom unangegriffenen Magnesium und läßt die Lösung in eine Suspension von 8 g Kupfer(2)-chlorid einfließen. Man verfährt dann in der üblichen Weise weiter und behandelt den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand nacheinander mit absol. Alkohol und Petroläther. Hierbei bleiben 3 g Hydrocamphen zurück. Aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert, schmilzt die Substanz scharf bei 86°. Eine eingehendere Untersuchung der optischen Verhältnisse ist im Gange.

7. Isoamylmagnesiumbromid und Kupfer(2)-chlorid.

22.7 g Isoamylbromid, in 60 ccm Äther gelöst, werden mit 3.6 g Magnesium unter Zusatz von etwas Jod zur Reaktion gebracht. Hierbei ist Vorsicht am Platze, da die Umsetzung leicht so stürmisch verläuft, daß der Kolbeninhalt aus dem Kühler herausgeschleudert wird. Es ist daher empfehlenswert, Eiswasser bereit zu halten und die Reaktion durch äußere Kühlung zu mäßigen. Das Gemisch läßt man in eine Suspension von 20.3 g Kupfer(2)-chlorid eintropfen und verfährt dann in bekannter Weise weiter. Man erhält ca. 4—5 g des Decans $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, das bei 159—160° konstant siedet. Die Ausbeute beträgt nur 60% der theoretischen; der Fehlbetrag ist, wie wir wiederholt festgestellt haben, auf die Flüchtigkeit des Diisoamyls mit Ätherdämpfen zurückzuführen.

Aus d. wiss. Laborat. d. Farbwerke vorm. S. A. Oekonomides & Co.,
Neu-Phaleron, den 14. Dezember 1923.

60. Harry Oskar Meyer: Eine neue Synthese der Nitranilsäure.

[Aus d. Organ. Abteilung d. Chem. Instituts d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1923.)

Die Nitranilsäure wurde bisher im wesentlichen nach der von Nietzki¹⁾ ausgearbeiteten Methode aus Diacetyl-hydrochinon mittels Salpeter-Schwefelsäure oder nach Nef²⁾ aus Chloranil durch Einwirkung von Alkalinitrit dargestellt. Substituierte Benzochinone wurden einer Nitrierung unterzogen von Hantzsch³⁾, der das basische Na-Salz der Dioxychinon-terephthalsäure als Ausgangsmaterial benutzte, und von Nietzki und Schmidt⁴⁾, welche die Darstellung der Nitranilsäure aus Dioxychinon mit rauchender Salpetersäure durchführten. Ausdrücklich hebt Nietzki⁵⁾ hervor, es sei ihm seltamerweise nie gelungen, Nitranilsäure aus Chinon zu erhalten.

Das Verhalten des Benzochinons gegen Salpetersäure ist bisher nur in geringem Maße untersucht worden⁶⁾: Liebermann⁷⁾ und Nietzki⁸⁾ hatten

¹⁾ B. 16, 2093 [1883], 43, 3457 [1910]. ²⁾ B. 20, 2027 [1887]; Am. 11, 17 [1889].

³⁾ B. 19, 2398 [1886]. ⁴⁾ B. 21, 2376 [1888]. ⁵⁾ B. 16, 2093 [1883].

⁶⁾ A. 431, 164 [1923]. ⁷⁾ B. 10, 2179 [1877]. ⁸⁾ A. 215, 137 [1882].

die Unveränderlichkeit des Chinons beim Behandeln mit stärkster Salpetersäure hervor-
gehoben, erst eine längere Einwirkung der Säure hatte zur Ringsprengung geführt.
In letzter Zeit ist von Jonas⁹⁾ die Unmöglichkeit, Chinon direkt zu nitrieren, be-
hauptet worden. Bei meiner mit Eller¹⁰⁾ durchgeführten Untersuchung über die
Reaktion des Benzochinons mit Salpetersäure konnten außer den Endprodukten nur
amorphe Stoffe gefaßt werden.

Nummehr fand ich, daß bei der Einwirkung rauchender Salpeter-
säure auf Benzochinon unter Einhaltung bestimmter Bedingungen dieses
sich im Gegensatz zu den bisherigen in der Literatur vorhandenen Angaben
in guter Ausbeute in reine Nitranilsäure überführen läßt.

Die relativ leichte Bildung dieser Säure aus den verschiedenartigsten
Ausgangsmaterialien läßt den Schluß zu, daß die symmetrische Anord-
nung der Oxy- und Nitrogruppen im Nitranilsäure-Molekül eine verhält-
nismäßig stabile und daher bevorzugte Konfiguration darstellt.

Das Studium der Einwirkung von Salpetersäure auf Chinone soll fort-
gesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Nitranilsäure.

2 g Benzochinon werden in 15—20 ccm rauchende Salpeter-
säure (D. 1.459) unter Umschütteln eingetragen. Die Lösung erfolgt glatt
unter merklicher Abkühlung und Farbvertiefung der Flüssigkeit. Nach
24—48-stdg. Stehen des Reaktionsgemisches bei -5° bis -10° beginnt die
Nitranilsäure sich aus der Lösung in gelben Krümeln, bisweilen auch Kry-
stallflitterchen, abzuschneiden. Man läßt in der Kälte stehen, bis eine Ver-
mehrung des Niederschlages nicht mehr wahrzunehmen ist, was in der
Regel weitere 1—2 Tage beansprucht. Sollten Zersetzungerscheinungen,
wie verstärkte Bläschenbildung in der Flüssigkeit zu beobachten sein, so
muß sofort zur Weiterverarbeitung geschritten werden. Diese kann wie
bisher in der Weise bewerkstelligt werden, daß man die breiige Reaktions-
masse in mit Eisstückchen versetzte, überschüssige Kalilauge eintropfen
läßt, und die Nitranilsäure in Form ihres Kaliumsalzes abfängt.

Zur Gewinnung der freien Säure wird der gelbe Brei von Nitr-
anilsäure unter gutem Umrühren vorsichtig in auf -5° bis -10° abge-
kühlten Äther (ca. 150 ccm) einlaufen gelassen. Nach kurzem Stehen wird
abfiltriert und mit kaltem Äther nachgewaschen. Die getrocknete Säure
erweist sich als nahezu rein und kann, wie schon Nef¹¹⁾ beobachtete,
monatelang unverändert aufbewahrt werden. Die Ausbeute beträgt 3—3.3 g,
d. h. 72—78% der Theorie, Schmp. 86° ; wasserfrei verpufft die Nitranil-
säure bei höherer Temperatur, ohne daß sich ein bestimmter Verpuffungs-
punkt festlegen läßt. Sie explodiert beim Erhitzen im zugeschmolzenen
Capillarrohr. Beim Berühren mit einem heißen Glasstab verbrennt die
gut getrocknete Säure lebhaft unter Flammerscheinung.

Zur Reinigung wird die Nitranilsäure in möglichst wenig Wasser
gelöst und unter Kühlung mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure
versetzt. Die Abscheidung erfolgt sofort in schönen citronengelben Nadeln,
die den Schmp. $86-87^{\circ}$ zeigen¹²⁾.

⁹⁾ Brennst.-Chem. 3, 52 [1922]. ¹⁰⁾ A. 431, 174 [1923]. ¹¹⁾ Am. 11, 17 [1889].

¹²⁾ Nach der Angabe von Nietzki (a. a. O.), die in die gebräuchlichen Hand-
bücher übergegangen ist, besitzt die Nitranilsäure den Schmp. 100° . Ich habe auch für
die aus Diacetylhydrochinon nach Nietzki's Vorschrift gewonnene Säure den
Schmp. $86-87^{\circ}$ gefunden.

0.2001 g Sbst. bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet: 0.2320 g CO_2 , 0.0185 g H_2O .
 $C_6H_2O_8N_2$. Ber. C 31.31, H 0.88. Gef. C 31.63, H 1.03.

Auf Zusatz von Metallsalz-Lösungen zur wäßrigen Lösung der Nitranilsäure scheiden sich die entsprechenden Nitranilate ab. Das Kaliumsalz erwies sich als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen.

0.2310 g Sbst.: 0.1313 g K_2SO_4 . — $C_6O_8N_2K_2$. Ber. K 25.49. Gef. K 25.51.

Hr. Dr. F. Heide vom Mineralogischen Institut der Universität Göttingen hatte die Freundlichkeit, eine krystallographisch-mikroskopische Untersuchung des Kaliumsalzes durchzuführen.

»Krystallisationsversuche nach verschiedenen Methoden zur Erlangung meßbarer Krystalle schlugen fehl. Die mikroskopische Untersuchung lieferte den Beweis, daß das nitranilsaure Kalium in zwei Modifikationen auftritt und bestätigte so die Vermutung Muthmanns¹⁸⁾.

Modifikation I: Krystallsystem monoklin. Habitus: 1. Nadeln, gestreckt nach c mit vorherrschendem (100). 2. Blättchen nach (100) oder (010), meist parallel verwachsene Aggregate. Auch eisblumen-artige Aggregate treten auf. Vorherrschende Formen: (100), (010), (hk0), (hkl). Spaltbarkeit: gute nach (hkl), schlechte nach (hk0) und (100). Bruch: flach muschelig. Farbe: gelb bis gelb-braun. Pleochroismus: auf (100) kaum merklich, auf (010) kräftig; die Welle $\parallel a$ hellgelb mit einem Stich ins Grünliche, $\parallel b$ und $\parallel c$ gelb bis gold-gelb; Absorptionsschema: $a < b \sim c$. Lichtbrechung: $\alpha = 1.468 \pm 0.002$, β und $\gamma > CH_2J_2 > 1.743$. Doppelbrechung dementsprechend sehr hoch. Optische Orientierung: $b = b$; auf (100) tritt eine Achse schief aus. $c:c = 42^\circ$. Achsenwinkel mäßig groß. Optischer Charakter: $a = 1$. Mittellinie, negativ. Achsen-Dispersion: stark, $v > \rho$.

Modifikation II: Krystallsystem monoklin. Habitus: nadelig, gestreckt nach c oder blättchenförmig nach (010); mitunter treten subparallele, manchmal garbenförmige Verwachsungen von Krystallen gestreckt nach der c-Achse mit vorherrschendem (100) und zerschlitzen Endigungen auf, auch anscheinende Durchkreuzungswillige werden beobachtet. Sehr charakteristisch vor allem für die sehr kleinen Krystalle sind kegelförmige Wachstumserscheinungen, die die Symmetrieverhältnisse gut erkennen lassen. Vorherrschende Formen: (100), (010), (hk0) und noch mehrere, unter dem Mikroskop nicht sicher bestimmbare Formen, z. T. anscheinend aus den Zonen [010] und [001]. Farbe: leuchtend gelb. Pleochroismus: schwach; die Welle $\parallel a$ schwingend licht-gelb, $\parallel b$ gelb mit einem Stich ins Graue, $\parallel c$ gelb; Absorptionsschema: $a < b \sim c$. Lichtbrechung: $\alpha \lesssim$ Benzol, β und γ bedeutend größer. Doppelbrechung dementsprechend sehr hoch. Optische Orientierung: $b = a$; starke Dispersion der Auslöschungsrichtung. $b:c = 15^\circ$ für Na-Licht, 10° für rotes, 31° für blaues Licht. Schnitte $\perp a$ lösen nicht aus, sondern zeigen einen Farbenwechsel von Rot-orange und Blau-grün. Scheinbarer Achsenwinkel in Wasser: $2H_2O = ca. 33^\circ$ für rotes Licht, ca. 42° für Na-Licht, ca. 65° für blaues Licht. Optischer Charakter: $a = 1$. Mittellinie, negativ. Achsen-Dispersion: stark, $v > \rho$.

Beide Modifikationen schieden sich in dem Temperaturbereich von $15-80^\circ$ nebeneinander aus wäßriger Lösung aus.«

Das Rubidiumsalz der Nitranilsäure krystallisiert in gelben Nadeln.
 0.3182 g Sbst.: 0.2120 g Rb_2SO_4 . — $C_6O_8N_2Rb_2$. Ber. Rb 42.84. Gef. Rb 42.65.

¹⁸⁾ Z. Kr. 15, 393 [1889].