

Wird das Nitro-tribrombenzol mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wandelt es sich in das 1.2-Dinitro-3.4.5-tribrombenzol, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{HBr}_3$, um, welches bei 160° schmolz und folgende Analysenzahlen gab:

$\text{C}_6\text{HO}_4\text{N}_2\text{Br}_3$. Ber. Br 59.26. Gef. Br 59.39.

Das 1.2-Dinitro 3.4.5-tribrombenzol bildet grosse, gut ausgebildete Prismen, die von mehreren Flächen begrenzt werden. Anscheinend gehören die Krystalle dem monoklinen System an. Dieses Dinitroderivat ist bei weitem reactionsfähiger als die Mononitroverbindung. Wir haben bereits mehrere Derivate desselben dargestellt, möchten deren Beschreibung jedoch so lange aufschieben, bis wir Zeit gefunden haben, diesen Theil des Gebietes gründlicher durchzuarbeiten.

Harvard-University, Cambridge, U. S. A., 30. Januar 1902.

175. E. Wedekind und J. Haeussermann: Ueber das Verhalten der Pikrinsäure gegen siedende Aetzlaugen.

[Aus dem chemischen Laboratorinm der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 4. März 1902.)

Gelegentlich einiger Versuche über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen tertiäre Basen fiel uns die Empfindlichkeit des Pyridin-pikrylchlorides¹⁾ bzw. des Pyridin-pikrats gegen Alkalien auf. Da gewisse Pikrylderivate von Ortho-Abkömmlingen des Anilins und Phenols leicht innere Condensation²⁾ unter Abspaltung einer Nitrogruppe erleiden, so studirten wir die Einwirkung überschüssiger alkalischer Agentien auf Pikrinsäure selbst, namentlich um zu ermitteln, ob die Abstossung einer Nitrogruppe — in der Form von Alkalinitrit — auch bei Abwesenheit von Orthoderivaten des Benzols erfolgt.

¹⁾ Ueber diesen unbeständigen Körper soll demnächst an anderem Orte berichtet werden.

²⁾ Das *o*-Pikrylaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\overset{1}{\text{C}}_6\overset{2}{\text{H}}_2(\text{NO}_2)_2$, z. B. geht unter dem Einfluss von Alkalien in Dinitrophenoxazin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\overset{\text{NH}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\text{>C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$, über (vergl. Transact. Chem Soc. 1891, I, 714 ff.), ebenso *o*-Pikrylmethylphenylendiamin in ein Homologes des Dinitrodihydrophenazins (vergl. Journ. für prakt. Chem. 46, 574), vergl. ferner V. Meyer, diese Berichte 22, 319 [1889], sowie A. Werner und Herberger, loc. cit. 32, 2686 [1899].

Auch das *m*- und *p*-Pikrylaminophenol erleiden durch Erhitzen mit Alkalilaugen auffallende Veränderungen: Bildung von schwarzvioletten Körpern (vergl. E. Wedekind, diese Berichte 33, 433 [1900].

Nun ist schon lange bekannt, dass die Pikrinsäure bezw. ihre Salze durch heisse Alkalien eine mehr oder minder merkliche Zersetzung erleiden; so findet sich in der Literatur die Angabe, dass beim Kochen einer Lösung von Baryumpikrat in Barytwasser Blausäure¹⁾ gebildet wird. Auch sollen sich aus siedenden Pikratlösungen bei Gegenwart von überschüssigem Alkali geringe Mengen von Ammoniak²⁾ entwickeln.

Um zu erfahren, in welcher Richtung hauptsächlich die Zersetzung der Pikrinsäure verläuft, haben wir zunächst versucht, die Abspaltung von Ammoniak quantitativ zu verfolgen. Einige orientirende Versuche zeigten uns, dass diese Reaction nicht eine plötzliche, sondern eine langsam und stetig fortschreitende ist; beim Unterbrechen des Erhitzens hört auch sofort die Ammoniak-Entwicklung auf. Nach achtstündigem, anhaltendem Kochen ist indessen durchweg die Ammoniak-Abspaltung beendet, und zwar ist in dieser Beziehung die Wirkungsweise von Kali-, Natron- und Baryt-Lauge ganz gleich.

Die quantitativen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass gleiche Mengen von Pikrinsäure mit einem grossen Ueberschuss der betreffenden Lauge zusammengebracht wurden, worauf das Ganze in einem Rundkolben mit absteigendem Kühler auf freiem Feuer erhitzt³⁾ wurde; das Ende des Kühlers tauchte in vorliegende $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure. Nach achtstündigem Erhitzen konnte in dem übergehenden Wasser kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden.

Durch Titration der nicht verbrauchten Menge Normal-Schwefelsäure wurde die Quantität des jeweilig gebildeten Ammoniak-Gases bestimmt.

Dieselbe ist, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, in der angegebenen Zeit ziemlich constant und beträgt im Durchschnitt 5.9 pCt. NH_3 .

Achtstündiges Erhitzen von Pikrinsäure mit:

	KOH	NaOH	Ba(OH) ₂	Berechnet für 1 NH_3
Entwickeltes NH_3 in Procenten	I. 5.86 II. 6.12	I. 5.85 II. 5.74	I. 6.2 II. 5.4	7.8

Die Versuche zeigen unter sich gute Uebereinstimmung; nur die Zahlen für die Einwirkung von Barytwasser differiren etwas.

Man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man das Auftreten von Ammoniak auf Verseifung intermediär gebildeter Blausäure (s. o.)

¹⁾ Richter-Anschütz, 8. Auflage, II, 150.

²⁾ Vergl. Beilstein's Handbuch, 3. Auflage, II, 687.

³⁾ Hierbei tritt eine fortwährend zunehmende Braunrothfärbung auf.

zurückführt; da beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schwacher Blausäuregeruch bemerklich ist, so hat sich offenbar ein kleiner Theil des Stickstoffs der Ueberführung in Ammoniak entzogen. Thatsächlich bleiben die gefundenen Zahlen hinter den für die Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak berechneten merklich zurück.

Interessant ist das Verhalten der hinterbleibenden alkalischen Flüssigkeit beim Ansäuern: es tritt nicht nur, wie schon erwähnt, schwacher Blausäuregeruch auf, sondern es entwickeln sich auch unter Aufbrausen erhebliche Mengen von Stickoxyden. Hierdurch bestätigt sich unsere eingangs erwähnte Annahme, dass Alkalipikrate beim Kochen mit Aetzlaugen Alkalinitrit abspalten, welches dann beim Ansäuern in der bekannten Weise zerlegt wird.

Wir haben versucht, in dem Gasgemisch annähernd die Menge des vorhandenen Stickoxydes zu bestimmen. Die erhaltenen Zahlen können keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, lassen aber doch erkennen, dass höchstens eine Nitrogruppe der Pikrinsäure als Nitrit abgespalten wird. Im Gegensatz zur Ammoniakbestimmung ist hier die Wirkungsweise der drei Aetzlaugen quantitativ verschieden, wie folgende Versuchsergebnisse zeigen:

1 g Pikrinsäure lieferte mit

KOH	NaOH	Ba(OH) ₂
I. 31.55 mg NO	I. 53.97 mg NO	I. 70.3 mg NO
II. 36.4 mg NO	II. 57.4 mg NO	II. 79.8 mg NO
		III. 69.79 mg NO

Die Ausführung der Bestimmungen geschah nach dem Vorbilde der bekannten gasometrischen Bestimmung¹⁾ der Salpetersäure: nach dem Verdrängen der Luft aus dem Apparate wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das entwickelte Gas²⁾ über Kalilauge aufgefangen und gemessen. Wie man sieht, ist das Barytwasser für die Nitrit-Abspaltung besonders geeignet.

Es gelang nicht, aus der nach dem Abtreiben der Stickoxyde hinterbleibenden Flüssigkeit ein einheitliches, festes Reactionsproduct — ausser wenig unveränderter Pikrinsäure — zu fassen. Der chemische Vorgang, der sich bei den geschilderten Versuchen abspielt, ist offenbar ein recht complicirter und bezeugt die grosse, in der Pikrinsäuremolekel herrschende Spannung.

¹⁾ Vergl. u. a. Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, 208.

²⁾ Dasselbe wird bei Luftzutritt braun und vermindert dann schnell sein Volumen.