

nämlich die molekulare Drehung in Chloroformlösung schon auf -66.26° heruntergegangen.

Der Zersetzungspunkt des activen Jodides ist derselbe wie der des racemischen Salzes ($130 - 131^\circ$).

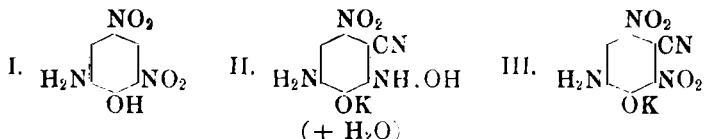
Zur Zeit werden die von uns dargestellten activen Ammoniumsalze krystallographisch untersucht; auch sind Versuche im Gange, den Einfluss der Anionen auf die Geschwindigkeit der Autoracemisation kennen zu lernen.

Tübingen und Riga, im November 1905.

683. W. Borsche und A. Heyde:
Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren:
VIII. Pikraminsäure und Cyankalium.

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]
 (Eingegangen am 29. November 1905.)

In der VII. Mittheilung über die Constitution der aromatischen Purpursäuren¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit G. Gahrtz über die Resultate berichtet, die wir bei der eingehenderen Untersuchung der bereits in der V. Mittheilung flüchtig beschriebenen Purpursäure aus 3.5-Dinitrosalicylsäureäthylester erhalten hatten, und so den Nachweis erbracht, dass das Verhalten des 2.4-Dinitrophenols gegen Cyankalium durch den Eintritt der Carboxäthylgruppe in's Molekül, also durch eine Steigerung seiner Säureeigenschaften, nicht wesentlich modifizirt wird. In der weiteren Verfolgung dieses Gedankenanges interessirte es uns nunmehr, zu ermitteln, ob auch ihre Herabsetzung, wie sie sich durch die Einführung einer basischen Gruppe erreichen lässt, ohne Einfluss auf den Reactionsverlauf bleibt oder nicht, und in welcher Weise sie sich etwa geltend machen würde. Wir haben deshalb das 2-Amido-4.6-dinitro-phenol [die Pikraminsäure (I)] mit Cyankalium behandelt. Wir fanden, dass die



Purpuratbildung bei ihm merklich schwerer eintritt als bei den bisher untersuchten 2.4-Dinitrophenolen, und dass sie nicht zu einem einheit-

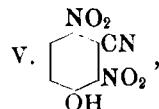
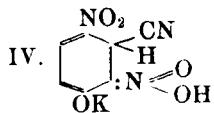
¹⁾ Diese Berichte 38, 3538 [1905].

lichen Product führt, sondern zu einem Gemisch zweier Verbindungen. Die eine von diesen erwies sich als das erwartete Purpurat (II), die andere als das Kaliumsalz des zugehörigen Dinitronitrils (III).

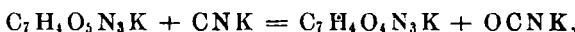
Dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf ein 2,4-Dinitrophenol Purpurat und Dinitronitralkalium neben einander entstehen, ist an sich nichts Neues. Das Gleiche haben bereits Borsche und Böcker bei der Darstellung von metapurpursaurem Kalium und Kalium-o-kresylpurpurat unter bestimmten Bedingungen beobachtet¹⁾. Neu ist aber das quantitative Verhältniss, in dem die beiden Producte der Reaction in unserem Fall auftreten. Bei den früheren Versuchen wurde das Kaliumsalz des Dinitronitrils auch unter den günstigsten Umständen immer nur in sehr mangelhafter Ausbeute erhalten, während bei der Umsetzung zwischen Cyankalium und Pikraminsäure beinahe ebensoviel davon gebildet wird, wie von dem Purpurat. Die Frage, die wir durch unsere Versuche aufklären wollten, wird also durch das Experiment folgendermaassen beantwortet: Die Einführung der Amidogruppe in das Molekül des 2,4-Dinitrophe-nols beeinflusst in der That den Verlauf der Purpuratbildung; sie lässt eine Reaction dabei in den Vordergrund treten, die bei der Uebersführung der nicht amidirten Verbindung in das zugehörige Purpurat nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

Wie diese Abänderung des Reactionsmechanismus zu Stande kommt, das lässt sich aus den Anschauungen ableiten, die Borsche und Böcker früher über den Verlauf der Purpuratbildung aus 2,4-Dinitrophenolen ausgesprochen haben.

Borsche und Böcker nahmen an, dass sich aus einem 2,4-Dinitrophenol und Cyankalium zunächst das Kaliumsalz eines unbeständigen Blausäureadditionsproductes (IV) bildet, das dann entweder



durch das im Ueberschuss vorhandene Cyankalium in das Purpurat übergeführt werden kann:



oder durch »Autoreduction«, indem sich die eine Hälfte desselben auf Kosten der anderen zum Kaliumsalz des Dinitronitrils oxydirt:



¹⁾ Diese Berichte 37, 1848, 1850 [1904].

Welcher von diesen beiden möglichen Processen im speciellen Fall den Vorzug hat, wird nun davon abhängen, ob das primäre Anlagerungsproduct schwerer oder leichter als Cyankalium oxydirt wird. Entnehmen lässt es sich aus der Zusammensetzung des Endproductes, das, wie aus obigen beiden Gleichungen hervorgeht, im einen (Grenz-) Fall aus reinem Purpurat, im anderen aus einem Gemisch gleicher Mengen Purpurat und Dinitronitralkalium bestehen muss. Erstes trifft annähernd bei den früher untersuchten 2.4-Dinitrophenolen zu, letzteres bei der Pikraminsäure, und daraus ergibt sich:

Der Einfluss der Amidogruppe auf den Verlauf der Purpuratbildung aus 2.4-Dinitrophenolen beruht im Grunde darin, dass ihre Gegenwart die Widerstandsfähigkeit des Moleküls gegen Oxydationsmittel, im Vergleich zum nicht amidirten, vermindert — eine Erscheinung, die auch sonst vielfach beobachtet, sich im vorliegenden Fall in besonders charakteristischer Weise bemerkbar macht.

Experimentelles.

Pikraminsäure und Cyankalium.

In einem Becherglase werden 20 g Pikraminsäure mit 24 g gepulvertem Cyankalium vermengt und mit 50 ccm Wasser zu einem Brei angerührt. Dann wird unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis (bei etwa 90°) unter Aufbrausen und beträchtlicher Selbsterhitzung eine lebhafte Reaction eintritt. Man reguliert ihren Verlauf durch zeitweiliges Kühlen, lässt schliesslich zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und saugt ab. Das auf dem Filter bleibende Reactionsproduct wird bei 80° in der gerade ausreichenden Menge 1-prozentiger Cyankaliumlauge gelöst, filtrirt und erkalten gelassen. Dabei scheidet sich zunächst das Kaliumsalz des Amido-dinitro-oxy-benzonitrils ab, aus dem Filtrat davon wird durch Zusatz des gleichen Volumens an absolutem Alkohol das Kaliumpikratinpurpurat gewonnen. Die Ausbeute an beiden ist ungefähr gleich, etwa 6 g von jeder Verbindung.

Versuche, Pikraminsäure und Cyankalium bei Temperaturen unterhalb 90° allmählich mit einander reagiren zu lassen und dadurch die Bildung des Dinitronitrils einzuschränken oder wenn möglich ganz zu vermeiden¹⁾, hatten keinen Erfolg. Es entstand unter diesen Umständen überhaupt kein Purpurat, sondern lediglich Kaliumpikrat und Blausäure.

¹⁾ cf. diese Berichte 37, 1850 [1904].

A. 2-Amido-6-hydroxylamino-4-nitro-5-cyan-phenolkalium
 (Kalium-pikraminpurpurat, Formel II), $C_7H_6O_4N_4K + H_2O$, wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus möglichst wenig 1-prozentiger Cyanikaliumlösung als tief dunkelrothes, beinahe schwarzes Krystallpulver, das beim Zusammenpressen grünlichen Metallglanz annahm, erhalten. Nach den Analysenergebnissen enthält es 1 Molekül Krystallwasser.

0.1670 g Sbst.: 1.1946 g CO_2 , 0.0358 g H_2O . — 0.1253 g Sbst.: 22.8 ccm N (22°, 758 mm). — 0.1301 g Sbst.: 0.0452 g SO_4K_2 .

$C_7H_7O_5N_4K$. Ber. C 31.54, H 2.65, N 21.09, K 14.70.

Gef. » 31.78, » 2.40, » 20.56, » 15.60.

Aus seiner wässrigen Lösung wird durch Phosphorsäure die freie Pikraminpursäure als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag gefällt, der sich aber durch seine grosse Unbeständigkeit einer näheren Untersuchung entzog.

Zur Darstellung des Ammonium-pikraminpurpurates wurden 3 g reines Kaliumsalz in 30 ccm Wasser gelöst, mit 1500 ccm Aether überschichtet, und durch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Rohr ein lebhafter Strom trocknen Kohlendioxyds eingeleitet. Die resultirende dunkelrote, ätherische Lösung der Pikraminpursäure wurde mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknet, und dann mit einer trocknen, ätherischen Lösung von Ammoniak versetzt. Das Ammoniumsalz schied sich in rothen Flocken ab; die Ausbeute daran war wenig befriedigend.

0.0806 g Sbst.: 0.1071 g CO_2 , 0.0309 g H_2O . — 0.0969 g Sbst.: 26 ccm N (21°, 764 mm).

$C_7H_9O_4N_5$. Ber. C 36.96, H 3.99, N 30.89.

Gef. » 36.24, » 4.29, » 30.72.

B. 2-Amido-4,6-dinitro-5-cyan-phenol-1-kalium, $C_7H_3O_5N_4K$.

Es bildet, durch öfteres Umkristallisieren aus Wasser oder Cyanikaliumlösung gereinigt, dunkelbraune, metallisch schimmernde Krystallchen, die beim Erhitzen unter Stickoxydentwicklung lebhaft verpuffen und sich mit prachtvoll dunkelrother Farbe in Wasser lösen.

0.2094 g Sbst.: 0.2453 g CO_2 , 0.0353 g H_2O . — 0.1416 g Sbst.: 25.6 ccm N (13°, 747 mm). — 0.2416 g Sbst.: 0.0819 g SO_4K_2 . — 0.2209 g Sbst.: 0.0748 g SO_4K_2 .

$C_7H_3O_5N_4K$. Ber. C 32.02, H 1.15, N 21.41, K 14.92.

Gef. » 31.95, » 1.89, » 21.03, » 15.22, 15.21.

Zur Darstellung des freien Amido-dinitro-cyan-phenols wurde eine wässrige Lösung des reinen Kaliumsalzes mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure versetzt. Das Nitril fiel sogleich als feinkristallinischer Niederschlag aus. Es ist fast unlöslich in Wasser, wird

dagegen leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Aus Methylalkohol scheidet es sich als rotgelbes Pulver ab, das beim Erhitzen verpufft, ohne zu schmelzen.

0.1751 g Sbst.: 0.2423 g CO₂, 0.0332 g H₂O. — 0.2011 g Sbst.: 0.2770 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.1369 g Sbst.: 30.7 ccm N (24°, 753 mm).

C₇H₄O₅N₄. Ber. C 37.47, H 1.79, N 25.05.
Gef. » 37.74, 37.57, » 2.12, 2.21, » 24.91.

Aus einer Lösung des Nitrils in trocknem Aether fällt Ammoniakgas Amido-dinitro-oxy-benzonitril-ammonium, eine ätherische Anilinlösung die entsprechende Anilinverbindung. Beide bilden dunkelrote Kräckchen, lösen sich leicht in Wasser und zersetzen sich bei etwa 150° explosionsartig.

Amido-dinitro-oxy-benzonitril-ammonium. 0.1604 g Sbst. 0.2038 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.2304 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 24.6 ccm N (22°, 753 mm).

C₇H₉O₅N₅. Ber. C 34.82, H 2.92, N 29.10.
Gef. » 34.65, 34.82, » 3.27, 3.27, » 29.24.

Amido-dinitro-oxy-benzonitril-anilin. 0.1415 g Sbst.: 0.2526 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 24 ccm N (23°, 748 mm).

C₁₃H₁₁O₅N₅. Ber. C 49.17, H 3.49, N 22.13.
Gef. » 48.70, » 3.88, » 22.37.

Die Stellung der Cyangruppe im Amidodinitrooxybenzonitril (und damit auch in der Pikraminpurpursäure) ergibt sich aus der Thatsache, dass es durch Elimination der Amidogruppe unschwer in das bereits bekannte 2.4-Dinitro-3-cyan-phenol-1(V.)¹⁾ übergeführt werden kann:

2 g reines Amidodinitrooxybenzonitril wurden in 50 ccm Alkohol und 10 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst, 1 g Natriumnitrit in conc. wässriger Lösung hinzugefügt und eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurdefiltrirt und auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Beim Erkalten schieden sich lange, gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkristallisiren aus heissem Wasser in allen Eigenschaften mit dem aus Kaliummetapurpurat gewonnenen Dinitrooxybenzonitril übereinstimmten.

Wir möchten schliesslich, in Rücksicht auf eine unlängst veröffentlichte Arbeit von Cohen und Mac Candlish²⁾ bei dieser Gelegenheit noch erwähnen, dass es Hrn. Dr. G. Gahrtz bereits vor längerer Zeit gelungen ist, Dinitro-oxy-benzonitril durch Reduction mit Schwefelammonium wieder in Hydroxylamino-nitro-oxy-benzonitril (Metapurpursäure)³⁾ zurückzuverwandeln. Näheres darüber behalten wir einer späteren Mittheilung vor.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2722 [1900]; cf. 36, 4357 [1903].

²⁾ Journ. chem. Soc. 87, 1257 [1905].

³⁾ Dissertation, S. 54. Göttingen 1905.