

mal bei einer Konzentration von 40—50% wahrnehmen. Die Eigenschaften der I.10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure gehen in dieser Hinsicht somit beim Austausch des Broms gegen die Sulfosäuregruppe verloren.

Die an der Luft getrocknete Säure, die (beim raschen Erhitzen) bei 157° unter Aufbrausen schmilzt, enthält vier Moleküle Krystallwasser, von welchen zwei über Schwefelsäure fortgehen, die übrigen allmählich bei höheren Temperaturen. Die getrocknete Säure schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei etwa 233° unter Schwärzung.

0.2838 g luftgetr. Subst. verloren über Schwefelsäure 0.0235 g, bei 172° noch 0.0258 g. Beginnende Zersetzung war hier nicht ausgeschlossen.

$C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 4H_2O$	Ber. $2H_2O$	8.8.	Gef. $2H_2O$	8.3.
	»	»	»	»
	»	8.8.	»	9.1.
	Ber. $4H_2O$	17.6.	Gef. $4H_2O$	17.4.

Die nähere Untersuchung dieser ersten beschriebenen, sowie anderer Disulfosäuren des Phenanthrens habe ich Hrn. Apotheker D. Nöjd überlassen.

Upsala. Universitätslaboratorium.

115. Ernst Schrader: Über das Pikrylazid.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1917.)

Das Azid der Pikrinsäure (2.4.6-Trinitro-1-diazobenzolimid) wurde zuerst von Purgotti¹⁾ dargestellt. Er erhielt es in schlechter Ausbeute durch Behandlung von Trinitrophenylhydrazin mit Salpetrigsäureanhydrid.

Er hat offenbar nur geringe Mengen eines unreinen Präparates in Händen gehabt und gibt den Schmelzpunkt bei ca. 70° an.

Pikrylazid kann leicht in jeder erforderlichen Menge dargestellt werden durch die doppelte Umsetzung zwischen Pikrylchlorid und Natriumazid.

Zu 0.65 g Natriumazid ($\frac{1}{100}$ Mol.) werden 20 ccm Alkohol und tropfenweise soviel Wasser gegeben, daß gerade Lösung eintritt. Diese wird mit einer alkoholischen Lösung von 2.5 g Pikrylchlorid (Kahlbaum) ($\frac{1}{100}$ Mol.) versetzt und das Ganze ein paar Minuten im Sieden erhalten. Beim Erkalten scheidet sich rohes Pikrylazid krystallinisch aus, das durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol vom beige-

¹⁾ G. 24, I. 574 [1894].

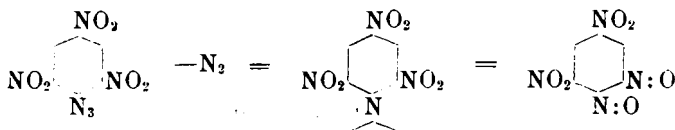
gemengten Kochsalz getrennt wird. Aus der Mutterlauge des Rohproduktes kann durch Wasser noch mehr Pikrylazid gefällt werden.

Das Pikrylazid krystallisiert aus absolutem Alkohol in doppeltbrechenden gelben Prismen, die auch in Xylol, Benzol oder Chloroform löslich sind. In Ligroin oder Petroläther sind sie unlöslich. Schmp. 93°.

3.021 mg Sbst.): 0.844 ccm N (17°, 760 mm).

$C_6H_3O_6N_6$. Ber. N 33.07. Gef. N 32.89.

Wird das Pikrylazid (5 g) in Benzol oder *p*-Xylol zum Sieden erhitzt, so wird glatt ein Mol. Stickstoff abgespalten. (420 ccm, 18°, 50 mm). Nachdem das Lösungsmittel zum größten Teil unter vermindertem Druck abdestilliert worden ist, scheiden sich beim Erkalten rotgelbe Krystallnadeln aus, die Krystallbenzol bzw. -xylol enthalten und dieses beim Aufbewahren bald unter Zerfall der Krystalle in ein eigelbes Pulver abgeben. Aus Alkohol kann die Substanz in eigelben Nadeln erhalten werden. Durch den Schmp. 172° und durch eine Stickstoffbestimmung wurde sie als 2,4-Dinitro-1,6-dinitroso-benzol erkannt, das zuerst von Drost²⁾ durch Behandlung von *o*-Dinitrosobenzol mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden ist. Die Entstehung dieser Verbindung wird durch die Gleichung:



wiedergegeben. Sie entspricht der Zersetzung von Dinitro-diazobenzolimid, die von Drost³⁾ beschrieben worden ist.

2.300 mg Sbst.: 0.488 ccm N (18°, 758 mm).

$C_6H_3O_6N_4$. Ber. N 24.78. Gef. N 24.82.

Ob bei der Einwirkung des Pikrylazides auf Kohlenwasserstoffe unter bestimmten Bedingungen außer dieser Reaktion noch eine zweite verläuft, bei der eine Vereinigung der Komponenten unter Stickstoffentwicklung erfolgt, bleibt noch zu untersuchen.

Wird das Pikrylazid auf dem Spatel in die Flamme gebracht, so schmilzt es unter Gasentwicklung, zersetzt sich erst bei weiterem Erhitzen und brennt ruhig ab. Auch beim Erhitzen im Reagensglas tritt Zersetzung ein, ohne daß eine Explosion erfolgt. Auf Schlag reagiert das Azid nur mit ganz schwacher Detonation.

¹⁾ Nach Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse (Berlin 1917).

²⁾ A. 307, 55. ³⁾ A. 307, 64 und 65.