

361. Hans Rathsburg:
Über Reduktionen mit Titan-trichlorid.

(Eingegangen am 27. Oktober 1921.)

Die bekannte Reduktionsmethode mit Titanosalzen führt nach Literatur-Angaben in gewissen Fällen zu Unstimmigkeiten, läßt sich aber auch mit Vorteil auf die Bestimmung von Nitrokörpern, die Diazo- und Azidgruppen enthalten, ferner auf nicht aromatische Verbindungen und Salze von Nitro- und Nitrosoverbindungen erweitern.

I. Nach English¹⁾ werden vom symmetrischen Trinitrophenylnitramin nur drei Nitrogruppen vollständig und die eine unvollständig reduziert, während van Duin²⁾ die völlige Reduktion durch Anwendung eines großen Überschusses an Reduktionsmittel gelingt.

Unter Benutzung einer Titantrichlorid-Lösung nach Knecht und Hibbert³⁾ begegnet die quantitative Reduktion dieses Körpers bei Siedehitze in stark salzsaurer Lösung im Kohlensäure-Strom keinen Schwierigkeiten.

II. Es wurde festgestellt, daß sich nachstehende Nitrokörper anstandslos reduzieren lassen: *symm.* Trinitro-chlor-benzol, Trinitro-resorcin (Styphninsäure), Trinitro-phenyl-hydroxylamin, Hexanitro-diphenylamin, Pikramid, *m*-Dinitro-*o*-dinitroso-benzol, Pikraminsäure.

Bei der Bestimmung von Tetranitro-phenol wurde ein Wassergehalt von 4 Mol. und bei Trinitro-phloroglucin ein solcher von $\frac{1}{2}$ Mol. angenommen.

III. Überreduktion wurde gefunden bei Hexanitro-tetraoxydiphenyl.

IV. Unter Berücksichtigung partieller Reduktion anderer Gruppen, die neben den Nitrogruppen vorhanden sind, konnten Trinitro-benzoldiazoimid (Azid der Pikrinsäure), Dinitro-diazophenol-anhydrid (Diazotierungsprodukt der Pikraminsäure) und das Nitrierprodukt $C_3H_6O_6N_6$ von Hexamethylentetramin glatt reduziert werden.

Diese Reduktionen fanden nach folgenden Reduktionsschemen statt:

1. $C_6H_2(NO_2)_3N_3 + 20TiCl_3 \rightarrow C_6H_2(NH_2)_3N(NH)_2$.
2. $C_6H_2O(NO_2)_2N_2 + 13TiCl_3 \rightarrow C_6H_2O(NH_2)_2NNH_2$.
3. $C_3H_6N_3(NO_2)_3 + 12TiCl_3 \rightarrow C_3H_6N_6$.

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 994 [1920]; C. **1921**, II 623.

²⁾ Chem. Weekblad **16**, 1111 [1919]; C. **1919**, IV 768.

³⁾ B. **36**, 166, 1594, 1554 [1903]; B. **38**, 3318 [1905]; B. **40**, 3819 [1907].

V. Desgleichen trat vollständige Reduktion ein bei nachstehenden Salzen und salzartigen Verbindungen, ohne daß ein störender Einfluß von Metall-Ionen, wie von solchen des Kaliums oder Bleis, bemerkbar gewesen wäre: Blei-trinitro-resorcinat neutral mit 1 Mol. Wasser, Bleipikrat, Dinitro-dinitroso-benzol-kalium mit $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser (enthält nach Drost¹⁾ etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser), Tetranitro-phenol-kalium mit 1 Mol. Wasser.

Beleganalysen:

Zu I. Je 0.02 g Trinitrophenyl-nitramin: 16.71 und 16.71 ccm n_{10} -TiCl₃. — Ber. NO₂ 64.2. Gef. NO₂ 64.2, 64.2.

Zu II. Je 0.02 g Trinitro-resorcin: 14.74 und 14.74 ccm TiCl₃. Ber. NO₂ 56.3. Gef. NO₂ 56.0, 56.0. — Je 0.02 g Pikraminsäure: 12.03 und 12.08 ccm TiCl₃. Ber. NO₂ 46.3. Gef. NO₂ 46.0, 46.2. — Je 0.02 g Dinitro-dinitroso-benzol: 17.55 und 17.55 ccm TiCl₃. Ber. NO₂ 40.7. Gef. NO₂ 40.5, 40.5.

Zu III. Je 0.02 g Hexanitro-tetraoxy-diphenyl: 15.80 und 15.54 ccm n_{10} -TiCl₃. — Ber. NO₂ 56.5. Gef. NO₂ 60.5, 59.6 (Überreduktion).

Zu IV. Je 0.02 g Trinitro-benzoldiazoimid: 16.25 und 16.65 ccm TiCl₃. Ber. NO₂ 54.5. Gef. NO₂ 53.6, 54.8. — Je 0.02 g Dinitro-diazophenol-anhydrid: 12.15 und 12.15 ccm TiCl₃. Ber. NO₂ 43.8. Gef. NO₂ 43.0, 43.0. — Je 0.025 g Nitrierprodukt von Hexamethylen-tetramin: 13.50 und 13.50 ccm TiCl₃. Ber. NO₂ 62.2. Gef. NO₂ 62.2, 62.2.

Zu V. 0.02 g Dinitro-dinitroso-benzol-kalium: 14.80 und 14.80 ccm TiCl₃. Ber. NO₂ 34.3. Gef. NO₂ 34.2, 34.2.

Nürnberg, den 25. Oktober 1921.

¹⁾ A. 307, 55 [1899].