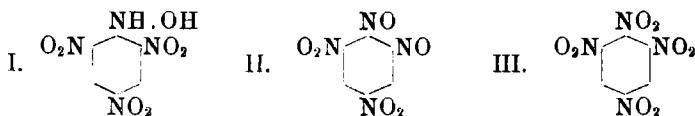


320. W. Borsche: Über β -Nitroaryl-hydroxylamine, II.:
Pikryl-hydroxylamin¹⁾.

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 12. Juli 1923.)

Vor kurzem habe ich an dieser Stelle ein Verfahren angegeben, das einen bequemen Zugang zu den bisher noch unbekannten mehrfach nitrierten β -Phenyl-hydroxylaminen mit o- bzw. p-ständigen Nitrogruppen erschließt. Es besteht in der Umsetzung nitrierter Phenoläther mit alkoholischer Hydroxylamin-Lösung bei Wasserbad-Temperatur und hat mir inzwischen auch die Gewinnung des 2.4.6-Trinitrophenyl-hydroxylamins (Pikryl-hydroxylamins, I) ermöglicht, eines schön krystallisierten Stoffes vom Schmp. 113°, der im seinem Verhalten, wie zu erwarten, vielfache Ähnlichkeiten mit 2.4- und 2.6-Dinitro- β -phenyl-hydroxylamin aufweist.



Stoffe, die als Pikryl-hydroxylamin angesprochen wurden, finden sich bereits an zwei Stellen der Literatur beschrieben. Michael und Browne²⁾ haben schon vor einer Reihe von Jahren auf ähnlichem Wege wie ich eine Verbindung vom Schmp. 99–100° erhalten, die sie als Pikryl-hydroxylamin betrachteten und die vielleicht auch unreines Pikryl-hydroxylamin gewesen ist. Sie haben sie aber weder analytisch noch durch irgendwelche Reaktionen sicher als solches gekennzeichnet. Nietzki und Dietschy glaubten deshalb in ihrer Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand³⁾ die Annahme ihrer Vorgänger um so eher als unrichtig verworfen zu können, als das »Pikryl-hydroxylamin«, das sie selbst durch Kochen von Pikrylchlorid mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Alkohol bereitet hatten, ganz andere Eigenschaften besaß, Eigenschaften, die auch von denen meines Präparates vollkommen verschieden waren. Die sehr einfache Erklärung dafür fand ich, als ich den Versuch von Nietzki und Dietschy wiederholte. Er verlief äußerlich genau so, wie sie es beschreiben. Aber das schwer lösliche Krystallpulver, das dabei ausfiel, erwies sich durch Zusammensetzung und Verhalten als Pikramid, $(NO_2)_3C_6H_2.NH_2$. Ich glaube deshalb, daß auch Nietzki und Dietschy trotz der von ihnen mitgeteilten Analysenwerte, die auf die Formel $C_6H_4O_7N_4$ stimmen, nur diese altbekannte Verbindung und kein Pikryl-hydroxylamin unter den Händen gehabt haben.

Beschreibung der Versuche.

1. Pikrylchlorid und Hydroxylamin-Chlorhydrat.

50 g Pikrylchlorid wurden vorschriftsgemäß mit 17 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 200 ccm Alkohol einen Tag lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach einigen Stunden begann die Abscheidung eines dunkelgelben Krystallmehles. Am nächsten Morgen wurde abgesaugt, aus dem stark nach Chlorwasserstoff riechenden Filtrat der größte Teil des Alkohols abdestilliert (der Rückstand erstarre beim Erkalten zu einem Brei dunkelgelber Blättchen, die sich glatt in siedendem Wasser lösten und sich nach dem Umkrystallisieren daraus durch Krystallform und Schmelzpunkt als Pikrinsäure erwiesen) und der Filterrückstand warm

¹⁾ I. Mitteilung: B. 56, 1494 [1923].

²⁾ J. pr. [2] 35, 358 [1887].

³⁾ B. 34, 55 [1901].

damit ausgezogen. Es blieben etwa 20 g eines bräunlich gelben Pulvers zurück, Schmp. gegen 170°, kaum löslich in siedendem Wasser, schwer (1:100) in heißem Alkohol, leicht in Eisessig, Aceton, Benzol. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 186°, nach wiederholtem Umkristallisieren aus Acetanhydrid derbe orangegelbe, z. T. zu farnwedelartigen Blättern vereinigte Prismen vom Schmp. 188—189°, übereinstimmend mit den Angaben der Literatur über Pikramid und mit einem Vergleichspräparat, das aus Pikrylchlorid und Ammoniak gewonnen war. Als besonders bequem erwies sich schließlich folgendes Reinigungsverfahren: 10 g des Rohproduktes wurden in 65 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g CrO₃ in 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt, bis sich das Gemisch nach leichter Gasentwicklung rein grün gefärbt hatte. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und einmal aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe, derbe Prismen mit stark glänzenden Flächen, Schmp. 190—191°.

0.1555 g Sbst.: 0.1776 g CO₂, 0.0268 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 0.1817 g CO₂, 0.0283 g H₂O. — 0.1058 g Sbst.: 0.1208 g CO₂, 0.0176 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 22.8 ccm N (14°, 753 mm). — 0.0745 g Sbst.: 15.5 ccm N (14°, 752 mm).

C₆H₄O₆N₄. Ber. C 31.55, H 1.77, N 24.61.

Gef. » 31.16, 31.35, 31.15, » 1.93, 2.00, 1.86, » 24.51, 24.49.

Um den Stoff mit aller Sicherheit als Pikramid zu charakterisieren, habe ich noch einige Derivate daraus hergestellt und sie mit Kontrollpräparaten aus Pikramid verglichen: .

Anilinverbindung⁴⁾: Aus 2.3 g Ausgangsmaterial und 2 g Anilin in 60 ccm siedendem Benzol. Krystallisiert beim Erkalten der orangefarbenen Lösung in eigenartigen dunkelroten Nadeln aus, die schon beim Umlösen aus Benzol fast vollständig wieder in die Komponenten gespalten werden.

2.4.6-Trinitro-acetanilid⁵⁾: Aus 1.15 g Pikramid in 6 ccm heißem Acetanhydrid durch einen Tropfen SO₄H₂. Die Mischung erstarrte beim Erkalten zu einer festen gelblichweißen Masse, die durch Eintragen in Wasser vom unverbrauchten Acetanhydrid befreit und aus verd. Essigsäure umkristallisiert wurde. Gelbliche Nadelchen, die um 220° zusammensinterten und oberhalb 230° schmolzen. Verd. Natronlauge löste sie bei gelindem Erwärmen mit dunkelgelber Farbe: Salzsäure fällte sie unverändert wieder aus. Nach erneutem Umkristallisieren aus Alkohol rein weiß, Schmp. 235° unter Bräunung.

0.1158 g Sbst.: 0.1497 g CO₂, 0.0222 g H₂O.

C₈H₆O₇N₄. Ber. C 35.52, H 2.24. Gef. C 35.27, H 2.14.

Benz-2.4.6-trinitranilid: Aus 2.3 g Pikramid in 15 ccm warmem Pyridin durch 2.1 g Benzoylchlorid. Aus Aceton + Alkohol hellgelbe, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 213—214°, in warmer verd. Natronlauge leicht mit orangefarbener Farbe löslich.

0.0704 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 746 mm). — 0.1040 g Sbst.: 14.8 ccm N (1°, 751 mm).

C₁₃H₈O₇N₄. Ber. N 16.90. Gef. N 16.68, 16.72.

Die Ausbeute an rohem Pikramid und an Pikrinsäure beträgt unter den angegebenen Bedingungen etwa je 40% des angewandten Pikrylchlorids. Aus den Mutterlaugen davon läßt sich nichts Krystallisiertes mehr abscheiden. Ob zwischen der Bildung der beiden Hauptprodukte der Reaktion ein Zusammenhang besteht, ist noch unsicher. Notwendig ist er nicht, da Pikrylchlorid auch in Abwesenheit von Hydroxylamin-Chlorhydrat bei anhaltendem Kochen mit alkoholischer Salzsäure allmählich zu Pikrinsäure

⁴⁾ Mertens, B. 11, 327 [1878].

⁵⁾ Witt und Witte, B. 41, 3092 [1908].

und Chlorwasserstoff zersetzt wird. Pikramid wäre dann einfach als Umwandlungsprodukt des zunächst auftretenden Pikryl-hydroxylamins aufzufassen, das unter den Bedingungen des Versuchs sogleich der Reduktion anheim fiel. Ich habe deshalb 4 g meines Pikryl-hydroxylamins der gleichen Behandlung unterworfen, indem ich sie in 25 ccm Alkohol gelöst mit 1.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 15 ccm alkoholischer Salzsäure einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzte, und sie so in der Tat z. T. zu Pikramid reduzieren können.

2. Trinitrophenyl-hydroxylamin (I).

Trinitrophenyl-hydroxylamin entsteht glatt, wenn man eine alkoholische Lösung von Trinitrophenetol einige Stunden mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin auf dem Wasserbade erhitzt (auf 10.3 g Äthylpikrat 110 ccm Alkohol, 3.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 1.1 g Na, Kochdauer 2—3 Stdn.). Die anfänglich tiefrote Farbe der Mischung hellt sich dabei bald zu Orange auf. Nach dem Erkalten wird vom NaCl abgesaugt und bei Zimmertemperatur eingedunstet. Dabei bleibt das rohe Pikryl-hydroxylamin in braunen, grobkristallinen Krusten zurück, die sich bei etwa 108° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen und für die unten beschriebenen Umsetzungen ohne weiteres verwendbar sind. Zur Analyse wurden sie einmal umkristallisiert, indem etwa 2 g mit etwas Wasser fein zerrieben, danach mit 100 ccm Wasser + 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat unter Umrühren vorsichtig bis auf 70° erwärmt, filtriert (Rückstand 0.9 g) und mit Wasser schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden. Dabei trübt sich das klare rotbraune Filtrat milchig. Am nächsten Morgen hatte es 0.6 g rotbrauner, lebhaft glänzender, schieuwinkliger Prismen abgeschieden; Schmp. 113° unter lebhafter Zersetzung (Durchschnitt aus zahlreichen Bestimmungen).

0.1158 g Sbst.: 0.1258 g CO₂, 0.0188 g H₂O. -- 0.1046 g Sbst.: 20.3 ccm N (18°, 752 mm).

C₆H₄O₇N₄. Ber. C 29.49, H 1.65, N 22.99. Gef. C 29.64, H 1.82, N 22.53.

Leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig leicht in Äther, fast gar nicht in Benzol. Wird von konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit orangegelber Farbe aufgenommen, von verd. Natronlauge, Natriumcarbonat und -acetatlösung, wäßrigem Ammoniak mit tief rotbrauner. Reduziert ammoniakalische Ag-Lösung unter Spiegelbildung, wird bei einstündigem Kochen mit der 10-fachen Menge Alkohol nicht merklich verändert, dagegen beim Aufkochen mit Wasser unter Abscheidung eines schwarzbraunen Harzes zersetzt. Läßt sich durch Kochen mit Alkohol und Natriumacetat nicht in das »Dinitroso-dinitro-benzol« von Nietzki und Dietschy⁶⁾ umwandeln.

Na-Verbindung: Aus 1.2 g Trinitrophenyl-hydroxylamin in 12 ccm Alkohol durch 0.11 g Na in 8 ccm Alkohol. Farbenumschlag nach rotbraun, geringe Fällung rotbrauner Flocken; bei freiwilligem Eintrocknen hinterbleibt eine schwarze, kristalline Kruste, löslich in 40 ccm Wasser. Aus der Lösung scheidet sich beim Aufbewahren allmählich ein dunkelbrauner, harzig-schmieriger Bodensatz ab, aus dem Filtrat davon beim Ansäuern ebenfalls nur amorphes Harz.

⁶⁾ Auch nach dem Verfahren von Nietzki und Dietschy (a. a. O.) habe ich dieses nicht erhalten können. Nietzki und Dietschy haben übrigens vollkommen übersehen, daß eine Verbindung von der Konstitution II, die sie ihrem »Dinitroso-dinitro-benzol« beilegen, aber mit ganz anderen Eigenschaften, bereits zwei Jahre vor ihnen von Zincke und Drost, A. 307, 55 [1899], beschrieben worden ist.

Die Anilin-Verbindung des Pikryl-hydroxylamins ist so leicht löslich in Alkohol und Äther, daß sie sich nicht zu seiner Charakterisierung eignet. Dagegen krystallisiert das *p*-Toluidin-Derivat in dunkelroten, derben Nadeln aus, wenn man 15 ccm der Flüssigkeit, die man bei der Umsetzung von Trinitrophenol mit Hydroxylamin erhält, mit 1 g *p*-Toluidin versetzt. Es schmilzt bei 122° unter langsamer Gasentwicklung und löst sich in warmem Äther unschwer mit dunkelgelber Farbe.

0.1430 g Sbst.: 0.2316 g CO₂, 0.0505 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₇N₅. Ber. C 44.41, H 3.73. Gef. C 44.18, H 3.95.

α-Acetyl-*β*-pikryl-hydroxylamin, (NO₂)₃C₆H₂.NH.O.CO.CH₃: Durch Auflösen von 1.2 g Pikryl-hydroxylamin in 5 ccm siedendem Acetanhydrid. Fällt nach dem Einröhren in 50 ccm Wasser nach einiger Zeit in gelben Körnern aus. bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 130° und wird von verd. Natriumcarbonat-Lösung schon in der Kälte mit blutroter Farbe aufgenommen.

0.1216 g Sbst.: 0.1482 g CO₂, 0.0244 g H₂O.

C₈H₆O₈N₄. Ber. C 33.55, H 2.11. Gef. C 33.25, H 2.24.

α-Benzoyl-*β*-pikryl-hydroxylamin, (NO₂)₃C₆H₂.NH.O.CO.C₆H₅: Aus 1.2 g Pikryl-hydroxylamin in 10 ccm Pyridin durch 0.8 g Benzoylchlorid; dabei Farbenschlag der Lösung von dunkelbraun nach rot. Fällt beim Eintragen in verd. Essigsäure in schnell erstarrenden roten Tropfen aus. Aus Aceton + Alkohol orangefarbene dünne Blätter, Schmp. 167° unt. Zers. In verd. Natriumcarbonat mit orangefarbener Farbe löslich.

0.1405 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0309 g H₂O.

C₁₃H₈O₈N₄. Ber. C 44.84, H 2.32. Gef. C 44.70, H 2.46.

Reduktion zu 1.2.3.5-Tetraamino-benzol: Ausgeführt mit 5 g fein zerriebenem Pikryl-hydroxylamin genau wie beim Pikramid⁷⁾. Nach 24 Stdn. waren die braunen Teilchen des Ausgangsmaterials vollständig verschwunden und ein gleichmäßiger Brei weißer Nadelchen entstanden. Sie wurden nach Vorschrift aus Wasser + rauchender Salzsäure umkrystallisiert, dann 1 g davon durch halbstündiges Kochen mit 1.5 g wasserfreiem Natriumacetat, 8 ccm Acetanhydrid acetyliert. Dabei entstand glatt das bereits bekannte Tetraacetyl-tetraamino-benzol, aus heißem Wasser weiße Nadelchen vom Schmp. 245°.

Pikryl-hydroxylamin mit CrO₃ zu 1-Nitroso-2.4.6-trinitro-benzol zu oxydieren, ist mir bisher nicht gelungen, obgleich ich die Versuchsbedingungen nach Möglichkeit abgeändert habe. Auch bei sorgfältigster Kühlung des Reaktionsgemisches setzte wenige Augenblicke nach dem Zutropfen der CrO₃-Lösung eine lebhafte, schnell vorübergehende Gasentwicklung ein; beim Aufarbeiten resultierte neben wechselnden Mengen harziger Stoffe ausschließlich Pikrinsäure.

1.2.3.5-Tetranitro-benzol, C₆H₂O₈N₄ (III).

5 g Pikryl-hydroxylamin werden mit 60 ccm rauchender Salpetersäure, D. < 1.54, übergossen und 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Sie lösen sich zunächst ohne auffällig lebhafte Reaktion, mit dem Ansteigen der Temperatur setzt aber unter reichlicher Entwicklung von Stickoxyden bald die Oxydation ein. Nach dem Erkalten wird die klare hellgelbe Lösung in 500 ccm Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich das rohe Tetranitro-benzol binnen kurzem in gelblich weißen Blättchen ab. Ausbeute daran etwa 3 g, spielend löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol,

⁷⁾ Nietzki und Hagenbach, B. 30, 539 [1897].

durch den es aber in der Wärme anscheinend verändert wird, mäßig in warmem Benzol und warmem Chloroform, kaum in Äther und Schwefelkohlenstoff. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform (auf 1 g etwa 45 ccm) derbe, gelbliche Nadeln vom Schmp. 125—126°.

0.1269 g Sbst.: 0.1276 g CO₂, 0.0123 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 0.1204 g CO₂, 0.0100 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 23.0 ccm N (15°, 747 mm).

C₆H₂O₃N₄. Ber. C 27.99, H 0.77, N 21.70. Gef. C 27.43, 27.74, H 1.08, 0.95, N 21.83.

Löst sich beim Übergießen mit verd. Natronlauge mit blaustrichig roter Farbe, die beim Erwärmen in ein bräunliches Gelb umschlägt. Beim Ansäuern entweichen nunmehr Stickstoffoxyde, beim Erkalten kristallisiert Pikrinsäure aus. Auch durch Erwärmen mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure (D. 1.395) wird Tetranitro-benzol unter Entbindung von Stickoxyden glatt in Pikrinsäure verwandelt.

Mit konz. wäßrigem Ammoniak reagiert festes Tetranitro-benzol schon bei Zimmertemperatur unter Zischen und vorübergehender Rotfärbung, indem .NO₂ in 2 gegen .NH₂ ausgetauscht wird; es entsteht Pikramid, Schmp. nach dem Umkristallisieren 188—189°, Ausbeute aus 0.5 g (Rohprodukt) 0.4 g statt 0.45 g. Fügt man das Ammoniak zu einer alkoholischen Tetranitrobenzol-Lösung, so verschwindet die Rotfärbung erst nach einiger Zeit im gleichen Maße, wie unter ständiger langsamer Gasentwicklung Pikramid auskristallisiert. Anilin liefert unter denselben Bedingungen orangefarbene, dünne Prismen von 2.4.6-Trinitro-diphenylamin, Schmp. 179°, übereinstimmend mit einem Kontrollpräparat aus Pikrylchlorid.

321. B. M. Margosches und Wilhelm Kristen: Über den Einfluß der Art und Ortsstellung der Substituenten auf die Kjeldahlisation aromatischer Nitroverbindungen. (Im Versuchsteil mitbearbeitet von Erwin Scheinost.)

Aus d. Laborat. f. chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.)
(Eingegangen am 29. Juni 1923.)

Die Methode zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl mit ihren vielen Modifikationen bietet bekanntlich nicht allein analytisches Interesse, und es wurde schon des öfteren versucht, den Anwendungsbereich des Kjeldahlisations-Prinzips in organisch-chemischer Richtung zu erweitern¹). So konnte bei der Kjeldahlisation aromatischer Nitroverbindungen festgestellt werden, daß für den Verlauf der Kjedahlisation von Mononitro-phenolen, -benzoësäuren und -benzaldehyden die Ortsstellung der OH-, COOH- bzw. CHO-Gruppe zur Nitrogruppe eine entscheidende Rolle spielt.

Da das Beschreiten dieses Weges von einem Erfolg begleitet war, erschien es nun von Interesse, auch weiterhin allein unter Heranziehung des Kjeldahlisations-Verfahrens bei Anwendung verschiedener anorganischer Zusätze den Einfluß von verschiedenen Substituenten in wechselnder Stellung zu einer, zwei oder drei Nitrogruppen auf die Kjeldahlisierbarkeit der betreffenden aromatischen Nitroverbindung zu untersuchen. Es wurden herangezogen: Nitro-phenole, -benzoësäuren, -benzylalkohole, -benz-

¹⁾ vergl. u. a. B. M. Margosches und Erwin Vogel, B. 52, 1992 [1919], B. 55, 1380 [1922].