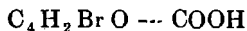


Bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf dieses Produkt wird Bromwasserstoff abgespalten, und die Aethergruppe verseift, so dass eine Säure von der Formel



erhalten wird.

Die Brompyroschleimsäure bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 155°C ., die sich mit ausnehmender Leichtigkeit sublimiren lassen.

Neben dieser Säure, wahrscheinlich durch eine tiefergehende Einwirkung der alkoholischen Kalilösung, wird noch eine zweite, aber, wie es scheint, bromfreie Säure gebildet, welche sich vom Hauptprodukte der Reaction durch ihre grosse Löslichkeit in kaltem Wasser leicht trennen lässt.

Diese zweite Säure haben wir noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten, jedoch wird ihr wahrscheinlich die Formel



zukommen.

In kurzer Zeit werden wir die Brompyroschleimsäure nebst ihren Abkömmlingen ausführlicher beschreiben und erlauben uns daher, die Fachgenossen zu bitten, uns dieses Feld auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Zugleich sei bemerkt, dass wir auch den Tetrachlorpyroschleimsäureäther von Malaguti in Arbeit genommen haben und aus demselben eine Bichlorpyroschleimsäure zu erhalten gedenken.

Rom, Istituto chimico 14. April 1878.

213. K. H. Mertens: Ueber einige neue Doppelverbindungen des Pikramids.

(Eingegangen am 10. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da mir ziemlich grosse Quantitäten Pikramid zur Verfügung standen — dargestellt aus Dimethylanilin nach später zu veröffentlicher Methode — war es mir ein Leichtes die schon von Pisani, Liebermann u. A. beobachteten Eigenschaften und Schmelzpunkte zu bestätigen. Das Pikramid krystallisirt nämlich in gelben, durchsichtigen Prismen mit schön violettem Reflex. Der Schmelzpunkt lag genau bei 188° . Bei sehr vorsichtigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in kleinen Quantitäten, sublimirt es in langen, bellgelben, gefederten Lamellen, die einen grünlichen Schimmer zeigen. Aus Alkohol umkrystallisirt — die Lösung ist rein gelb — hatten die Krystalle den Schmelzpunkt 108.5° . Aus wenig Benzol krystallisirt das Pikramid unverändert in langen, scharf zugespitzten Nadeln; überlässt man aber die concentrirte Lösung einige Zeit sich selbst oder

lässt man freiwillig verdunsten, dann bilden sich hellgelbe, breite, durchsichtige Prismen, die aus der Flüssigkeit genommen und auf Fliesspapier gelegt, innerhalb weniger Minuten vollständig verwittern und zu einem gelben Pulver auseinander fallen.

Die wegen der schnellen Verwitterung ziemlich schwer auszuführende Analyse zeigte, dass hier die der Benzol-Pikrinsäure analoge Doppelverbindung vorlag.

$C_6(NO_2)_3 H_2 NH_2 \cdot C_6 H_6$ verlangt Benzol		Gefunden.
25.49	27.8	25.4.

Mit Toluol verbunden, bildet das Pikramid bräunliche durchscheinende Nadeln, die mit der vorigen Verbindung gleiche Zusammensetzung hatten, also gleiche Molekeln Pikramid und Toluol.

Toluolverlust.

Theorie.	Gefunden.
28.75	29.03.

Um die schon von Liebermann und Palm ¹⁾ gezeigte Analogie von Pikrinsäure mit ihren einfachsten Derivaten Pikrylchlorid und Pikramid in Bezug auf ihre Doppelverbindungen zu vervollständigen, versuchte ich auch die Doppelverbindung von Pikrylchlorid mit Benzol darzustellen. Sie bildet sich unter ähnlichen Umständen jedoch viel leichter wie die vorige, beim langsamen Auskrystallisiren des Pikrylchlorids aus Benzol. Es sind sehr grosse, breite, blassgelbe, durchsichtige Säulen, die an die Luft ausgesetzt ausserordentlich rasch ihr Krystallbenzol verlieren. Die Doppelverbindung bestand wieder aus gleiche Molekeln Pikrylchlorid und Benzol.

Benzolverlust.

Theorie.	Gefunden.	
23.96	24.09	23.50.

Nicht nur mit Kohlenwasserstoffen sondern auch mit aromatischen Basen bildet das Pikramid Doppelverbindungen und verhält sich hierin dem Nitrosodimethylanilin analog. Die Verbindungen entstehen durch einfache Mischung der warm concentrirten alkoholischen Lösungen, wobei immer ein Uebermass der Base anzuwenden ist. Es bilden sich bei Abkühlung schöne, schwarze, glänzende Nadeln, die an der Luft beständig sind, mit Säuren aber und bei Erhitzung im Wasserbade die Base vollständig verlieren, so dass für die Analyse der Gewichtsverlust bei 100° genügte.

Pikramid-Anilin.

Schwarze, stark glänzende, gut ausgebildete, dicke Prismen oder sehr lange Nadeln mit dunkelpurpurnem Reflex. Gepulvert war die Farbe blutroth. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder beim längeren Kochen damit wird die Verbindung theilweise zersetzt.

Anilinverlust.

$C_6(NO_2)_3H_2NH_2 \cdot C_6H_7N$	Gefunden.
28.97	29.27.

Pikramid-Paratoluidin.

Stark glänzende, schwarze Nadeln mit bräunlichem Reflex. Die Stellung der Methylgruppe im Toluidin scheint keinen Einfluss zu haben auf die Existenzfähigkeit der Doppelverbindungen, da Orthotoluidin sich dem Pikramid gegenüber ganz analog verhält. Da auch mit Dimethylanilin eine ähnliche Verbindung — schwarze Nadeln mit stahlblauem Reflex — dargestellt wurde, scheint die theilweise oder totale Ersetzung der Wasserstoffatome aus der Amidgruppe von der mit dem Pikramid sich verbindenden Base ebensowenig Einfluss zu haben bei der Bildung dieser Verbindungen. Wohl aber die Einführung von Resten in die Amidgruppe des Pikramids. Das Phenylpikramid oder Pikrylanilin gab keine Doppelverbindungen mehr weder mit Kohlenwasserstoffen noch mit Basen. Die Einführung noch einer Pikrylgruppe in das Pikramid erhöhte die Eigenschaft Kohlenwasserstoffe zu binden, so dass sogar 1 Molekül Dipikrylamin mit 2 Molekülen Naphtalin zusammen krystallisirte. Also noch ein Beweis dafür, dass die obengenannte Eigenschaft nur ihren Sitz in der Pikrylgruppe hat.

Das Dipikrylamin wurde dargestellt durch Lösen von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Ausgiessen in rauchende Salpetersäure. Die heftige Reaction wird durch leichtes Erwärmen zu Ende geführt. Das erhaltene Produkt zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 234^0 , wobei es sich zugleich zersetzte. Von irgend einer Wirkung auf die Haut liess sich nichts spüren. Mit Basen gab es keine Doppelverbindungen; mit Benzol gelang es mir ebensowenig eine darzustellen, wahrscheinlich aber nur aus Mangel an Zeit; mit Naphtalin dagegen erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht schöne, gelbe, durchsichtige Prismen, die an der Luft beständig waren, bei 100^0 aber ihr Naphtalin vollständig verloren.

Die Analyse gab folgende Zahlen für den Naphtalingehalt:

$(C_6(NO_2)_3HN \cdot (C_{10}H_8)_2$	Gefunden.
verlangt	
36.8	35.1.

Pikrylchlorid und Pikrinsäure geben selbstverständlich keine Doppelverbindungen mit Basen da sofort Einwirkung stattfindet.

Leyden, Universitäts-Laboratorium.

1) Diese Berichte VIII, 379.