

30. R. Nietzki und F. Blumenthal: Ueber Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol.

[Eingegangen am 12. Januar.]

1. Dichinoyltrioxim.

Vor längerer Zeit stellte Goldschmidt durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das sogenannte Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) das Dichinoyltetroxim dar, welches Nietzki und Schmidt später durch Reduction in das benachbarte Tetramidobenzol überführten. Bei der Darstellung dieses Tetroxims nach dem Goldschmidt'schen Verfahren beobachteten wir die Bildung eines Zwischenproductes, welches namentlich bei Vermeidung von überschüssigem Hydroxylamin stets in reichlicher Menge entsteht. Von dem Tetroxim unterscheidet sich der neue Körper durch seine Unlöslichkeit in Alkohol, sowie in fast allen indifferenten Lösungsmitteln, von Dinitrosoresorcin dadurch, dass er Eisensalze nicht mehr grün, sondern blutroth färbt. Am besten benutzt man für die Darstellung der Substanz die käufliche Dinitrosoresorcinpaste (als Solidgrün oder Chlorine in den Handel kommend) rührt dieselbe mit Wasser zu einem flüssigen Brei, versetzt etwa mit dem gleichen Volum Weingeist und fügt, dem Gehalt von Dinitrosoresorcin entsprechend, $1\frac{1}{2}$ Mol. salzsaures Hydroxylamin hinzu.

Man erhitzt etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade, filtrirt und wäscht wiederholt mit warmem Alkohol aus.

Der Rückstand, welcher aus braungelben Krystallkörnchen besteht, ist, wie die Untersuchung zeigte, ziemlich reines Dichinoyltrioxim.

Da sich dasselbe aus keinem indifferenten Lösungsmittel umkrystallisiren lässt, bedient man sich für seine Reindarstellung zum Zweck der Analyse am besten des Ammoniaksalzes. Dasselbe krystallisirt bei längerem Stehen der ammoniakalischen Lösung in gelbrothen Nadeln, und kann durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Wasser gereinigt werden. Es verliert beim Trocknen auf 100° sein Ammoniak ziemlich vollständig. Die Verbindung, welche jedenfalls mehrere Ammoniakmoleküle enthielt, geht bei längerem Liegen über Chlorcalcium in das primäre Ammoniaksalz über.

Durch Zersetzen des Salzes mit Salzsäure lässt sich das Trioxim rein erhalten. Es bildet ein braungelbes krystallinisches Pulver, welches sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 250° unter Verpuffung zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

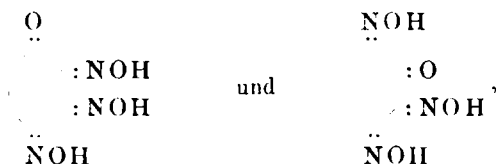
Gef. - » 40.10. 39.58, » 2.93, 2.93 « 23.40, 23.39.

Analyse: Berechnet für $C_6H_4N_3O_4 \cdot NH_4$.

Procente: C 36.00, H 4.00, N 28.00

Gef. » 35.67, » 4.49, » 28.00.

Für die Constitution des Dichinoyltrioxims sind (abgesehen von den möglichen Tautomerien) zwei Formeln möglich:



von welchen man die erste schlechtweg als benachbarte, die zweite als die unsymmetrische bezeichnen kann. Die bis jetzt vorliegenden Thatsachen gestatten noch nicht, zwischen diesen Formeln zu entscheiden.

Nach den vorliegenden Erfahrungen von Ilinski, Goldschmidt und Anderen wäre bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Substanz die Bildung eines innern Anhydrids zu erwarten gewesen.

Beim Erwärmen mit diesem Reagens konnten nur wenig erquickliche Producte erhalten werden. Besser verlief die Einwirkung in der Kälte. Uebergießt man das reine Trioxim mit etwa der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid, so verwandelt sich die gelbe Substanz im Lauf einiger Tage in eine farblose Krystallmasse. Obwohl der Körper sich in heissem Wasser oder Alkohol leicht löst, lässt er sich doch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Die einzige Art, ihn für die Analyse möglichst rein zu erhalten, war, ihn aus reinem Material zu bereiten und successive mit Wasser, Alkohol und Aether zu waschen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigte, dass hier kein Anhydrid, sondern ein Diacetylderivat vorlag:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_4O_4(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 44.94, H 3.37, N 15.73.

Gef. » » 45.04, » 3.33, » 15.56.

Der Körper schmilzt bei 142° .

Sehr interessant ist das Verhalten dieser Substanz bei weiterer Einwirkung von Acetanhydrid. Während beim Kochen des Trioxims mit diesem Reagens ziemlich vollständige Zersetzung eintritt, verträgt das einmal gebildete Acetylderivat diese Behandlung ganz, gut und beim Eingiessen des Reactionsproductes in verdünnten Alkohol scheiden sich fast farblose, sternförmig gruppirte Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 181° , und die Analyse zeigte, dass hier wieder die Acetylgruppen abgespalten und das gesuchte Anhydrid entstanden war.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_6H_3N_3O_3$; es war somit ein Molekül Wasser von dem Trioxim abgespalten, vermuthlich hatte also eine Anhydrisation zwischen zwei Oximgruppen stattgefunden.

Analyse: Ber. Procente: C 43.63, H 1.82, N 25.46,
Gef. » » 43.59, » 2.20, » 25.80.

Interessant ist, dass dieses Anhydrid mit Ferrosalzen (nicht mit Ferrisalzen) eine intensiv grüne Färbung bildet. Versetzt man die wässrige Lösung des Anhydrids mit Eisensulfatlösung, so entsteht ein dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag. Das entstehende Eisensalz lässt sich aus Essigäther leicht krystallisirt erhalten. Der Eisengehalt stimmt auf die Formel $(C_6H_3N_3O_2)_2Fe$.

Analyse: Ber. Procente: Fe 14.58.
Gef. » » 14.71.

2. Triamidophenol.

Reducirt man das Trioxim unter möglichster Vermeidung einer lebhaften Reaction mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht eine farblose Lösung, aus welcher sich jedoch nichts ausscheidet. Versetzt man dieselbe mit Schwefelsäure und Alkohol, so krystallisirt das Sulfat einer neuen Base aus. Dieses Salz ist in Wasser äusserst schwer löslich. Es löst sich jedoch leicht in verdünnter Salzsäure und lässt sich aus dieser Lösung durch Alkohol und etwas Schwefelsäure wieder abscheiden, ein Verhalten, welches zu seiner Reinigung benutzt wurde.

Die Analyse zeigte, dass hier das zweisäurige Sulfat eines Triamidophenols vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3O \cdot H_2SO_4$.

Procente: C 30.38, H 4.64, N 17.80, SO_4H_2 41.52.
Gef. » » 30.83, 30.09, » 5.08, 5.43, » 18.32, 18.36, » 41.61.

Das neue Triamidophenol giebt, ähnlich seinem aus Pikrinsäure dargestellten Isomeren, mit Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln eine blaue Färbung. Auch ein Pikrat der Base wurde dargestellt und analysirt; dasselbe entsprach der Formel $C_6H_9N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Analyse: Ber. Procente: N 22.83.
Gef. » » 22.80.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein in heissem Alkohol und Wasser schwer lösliches, bei 230° schmelzendes Acetylderivat erhalten.

Die Analyse zeigte ein Triacetylderivat, $C_6H_6N_3O(C_2H_3O)_3$, an.

Analyse: Ber. Procente: C 54.34, H 5.66, N 15.85.
Gef. » » 54.71, » 6.06, » 16.05.

Behandelt man dieses Acetylderivat nochmals mit Acetanhydrid, so entsteht daraus eine bei 211° schmelzende, erheblich leichter in Alkohol lösliche Substanz.

Die Analyse liess, namentlich durch den niedrigeren Stickstoffgehalt, erkennen, dass hier das Tetracetylderivat vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O(C_2H_3O)_4$.

Procente: C 54.72, H 5.53, N 13.68.

Gef. » » 54.50, » 5.60, » 13.75.

3. Tetranitrophenol.

Für die Oxydation des Trioxims sind eine Reihe von Versuchen angestellt worden. Einmal konnte hier bei Oxydation mit Ferricyanalkalium ein Dinitrosochinonoxim entstehen, während bei der Behandlung mit Salpetersäure die Bildung eines der noch wenig gekannten Isomeren der Pikrinsäure zu erwarten war.

Weder in der einen noch in der anderen Weise konnte eine glatte Oxydation erzielt werden, bei Anwendung von Salpetersäure (selbst von ziemlich verdünnter) war diese stets von einer Nitrirung begleitet, und das Endresultat ist ein Tetranitrophenol. Für die Darstellung dieser Substanz muss mit einiger Vorsicht zu Werke gegangen werden. Behandlung mit kalter rauchender, oder Erwärmen mit weniger concentrirter Salpetersäure führte meistens zur Bildung von Oxalsäure. Schliesslich befolgten wir das folgende Verfahren: 1 Theil des Trioxims wurde in 3 Theile Salpetersäure von 1.30 spec. Gewicht eingetragen, das Gemisch in Eiswasser gekühlt, und noch 1 Theil Salpetersäure von 1.39 spec. Gew. hinzugegeben. Man lässt unter bisweiligem Schütteln in Eiswasser stehen. Unter langsamer Entwicklung von rothen Dämpfen geht das Oxim in Lösung, und nach etwa 4–6 Stunden erhält man eine klare dunkelgelbe Flüssigkeit. Man lässt diese zweckmässig noch 12 Stunden stehen. Für die Gewinnung dieser Substanz wurden zwei Verfahren mit fast gleichem Erfolg eingeschlagen.

1) Man verdünnt mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die ätherischen Auszüge werden mit ziemlich concentrirter Pottaschelösung geschüttelt, wobei sich ein schwer lösliches Kaliumsalz abscheidet.

2) Man übersättigt unter Zusatz von etwas Eis die ganze Salpetersäure mit Pottasche, wobei ebenfalls das Kaliumsalz abgeschieden wird.

In beiden Fällen wird dieses Salz in heissem Wasser gelöst, etwa vorhandenes Kaliumcarbonat mit Essigsäure abgesättigt, und die heisse Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt, je nach Grösse der Krystalle hellgelbe bis dunkelgelbe Prismen mit violettem Flächenschimmer bildet.

Das freie Tetranitrophenol erhält man aus diesem Baryumsalz durch möglichst genaues Zersetzen mit Schwefelsäure und Eindunsten der Lösung bei mässiger Temperatur, oder Ausschütteln mit Aether

aus derselben. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus schwierig, Salzsäure scheidet es aus der Lösung leicht und vollständig ab. Es löst sich ausserdem leicht in Eisessig und Essigäther, sehr wenig in Benzol und Ligroin. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man es am besten aus Essigäther um.

Es schmilzt bei 130°, häufig unter gleichzeitiger ziemlich heftiger Explosion.

Im Allgemeinen gehört das Tetranitrophenol zu den sehr leicht zersetzlichen Substanzen. Waschen mit Alkalihydraten, ja sogar Carbonaten, zersetzt es in noch nicht weiter ermittelter Weise. Für seine Krystallisation diente uns zu Anfang häufig Eisessig. Als einmal eine grössere Menge des Körpers, welchem von der Abscheidung her etwas Salzsäure anhaftete, auf diesem Wege gereinigt werden sollte, trat in der Siedehitze des Eisessigs plötzlich eine heftige Reaction unter Entwicklung rother Dämpfe ein, welche zu völliger Zersetzung der Substanz führte.

Tetranitrophenol sowohl wie seine Salze sind ausserordentlich explosiv; so explodirte einmal das Kaliumsalz beim Auskratzen der Porzellanschale, und bei Bestimmungen der Zersetzungstemperatur im Capillarröhrchen wurde wiederholt das als Bad dienende Becherglas durchgeschlagen. Im freien Zustande bildet das Tetranitrophenol goldgelbe breite Nadeln mit violettem Flächenschimmer. Es ist ein ausgesprochener Farbstoff, färbt Wolle und Seide in etwas röthlicherem Ton als Pikriensäure (fast wie Dinitronaphtol) und übertrifft diese an Färbevermögen wohl um das Doppelte.

Analyse: Ber. für $C_6H(NO_2)_4OH$.

Procente: C 26.23. H 0.73, N 20.47.

Gef. » » 26.19, 26.32, » 1.00, 0.97, » 20.73.

Analyse: Ber. für $C_6H(NO_2)_4O_2Ba$.

Procente: C 20.78 H 0.29 N 16.16 Ba 19.77,

Gef. » » 21.23 20.63 » 0.26 0.67 » 16.17 16.39 » 19.82 20.11 20.04.

Analyse: Ber. für $C_6H(NO_2)_4ONa$.

Procente: C 24.32, H 0.34, N 18.92, Na 7.77.

Gef. » » 24.16, » 0.72, » 19.27, » 7.82.

Das Natriumsalz krystallisirt in rothgelben Nadeln.

Verhältnissmässig schlecht stimmende Analysen wurden mit dem Kaliumsalz erhalten, obwohl wir dasselbe unter Umständen darstellten, welche einen Natriumgehalt ausschlossen.

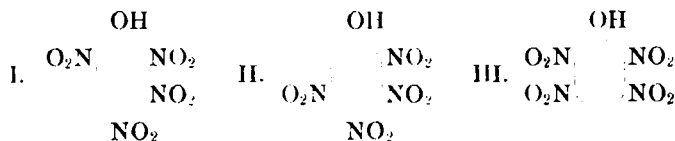
Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung des Kalium- oder Natrium-Salzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen schön rothgelben krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist sehr explosiv, doch kaum in höherem Maasse als das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für $C_6H(NO_2)_4OAg$.

Procente: Ag 28.35.

Gef. » » 28.06.

Mit Zugrundelegung der beiden Isomeriemöglichkeiten des Trioxims sind für das Tetranitrophenol drei verschiedene Structurformeln möglich.



Von diesen scheint uns die unsymmetrische Formel I am meisten Wahrscheinlichkeit zu haben. Ein Tetranitrophenol von dieser Constitution kann sowohl aus einem unsymmetrischen wie aus einem benachbarten Trioxim entstehen. In einem Fall tritt dann die Nitrogruppe in Parastellung, im anderen in Orthostellung zum Hydroxyl, also in eine der für die Pikrinsäurebildung bevorzugten Stellen. Die Bildung eines benachbarten Tetranitrophenols (Formel II) ist wohl ziemlich ausgeschlossen, es käme nur noch die symmetrische Formel III in Frage, welche sich von einem unsymmetrischen Trioxim ableiten lässt. Aber auch hier wäre es sehr unwahrscheinlich, dass eine Nitrogruppe zu einer anderen in Orthostellung tritt, während die Parastelle zum Hydroxyl offen ist und noch dazu in Metastelle zu zwei Nitrogruppen steht.

Nach Formel I ist der Körper ein Derivat der Pikrinsäure; dass er sich aber durch Nitriren derselben nicht erhalten lässt, findet eine genügende Erklärung in der Lage der hinzukommenden Nitrogruppe. Diese steht zwischen zwei anderen Nitrogruppen, eine Stellung, in welche eine Nitrogruppe wohl nicht leicht direct eintritt.

Die Untersuchung des Tetranitrophenols wird fortgesetzt, namentlich sollen die Zersetzungs- und Reductions-Producte des Körpers eingehender studirt werden.

Basel, R. Nietzki's Laboratorium für organische Chemie an der Universität.