

441. Walther Borsche: Die Constitution der Metapurpursäure.

(I. Mittheilung über die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitrophenole.)

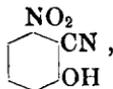
[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Juli.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche unternahm ich ursprünglich in der Absicht, mich ihrer als Ausgangspunkt für die Erforschung der Constitution der Isopurpursäure zu bedienen. Die isopurpursäuren Salze entstehen bekanntlich bei der Behandlung von Pikrinsäure mit Cyanmetallen. Einer ähnlichen Reaction, die zu den Salzen der Metapurpursäure führt, lässt sich das 2,4-Dinitrophenol unterwerfen. Ich hoffte, bei den in diesem Fall zu erwartenden einfacheren Verhältnissen eher einen Einblick in den Verlauf der Reaction zu erhalten, als beim Trinitrophenol, und dann an der Hand der gewonnenen Erfahrungen mit grösserer Aussicht auf Erfolg die Untersuchung der Isopurpursäure beginnen zu können.

Inzwischen ist das Studium der Isopurpursäure von Nietzki und seinen Mitarbeitern mit vielverheissenden Ergebnissen in Angriff genommen worden. Ich werde daher von einer völligen Durchführung meiner früheren Pläne absehen und mich auf die Bearbeitung der Reaction zwischen zweifach nitrirten Phenolen und Cyankalium beschränken. Durch vorliegende Mittheilung möchte ich mir die Möglichkeit erhalten, meine Versuche in dieser Richtung ungestört zum Abschluss zu bringen.

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf aromatische Dinitroverbindungen ist bereits von verschiedenen Seiten gearbeitet worden. Es hat sich ergeben, dass eine Reaction nur dann stattfindet, wenn die Nitrogruppen in Metastellung zu einander stehen. Ueber die bei der Reaction entstehenden Producte sind wir am genauesten unterrichtet bei dem *m*-Dinitrobenzol; Lobry de Bruyn¹⁾ fand, dass in diesem Falle ein Kernwasserstoffatom durch die Cyangruppe ersetzt und unter gleichzeitiger Abspaltung einer Nitrogruppe Nitrooxybenzonitril,



gebildet wird²⁾.

¹⁾ Rec. trav. chim. 2, 205.

²⁾ Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitronaphtalin vgl. Mühlhäuser, Ann. d. Chem. 141, 214.

Angaben über das Verhalten der Dinitrophenole gegen Cyankalium liegen vor von Baeyer¹⁾, Pfeundler und Oppenheim²⁾ (Dinitrophenol) und Sommaruga³⁾ (Dinitrophenol, Dinitronaphtol). Indessen ist von keinem der Genannten der Verlauf der Reaction oder der Bau der dabei entstehenden Verbindungen aufgeklärt worden; nicht einmal ihre atomistische Zusammensetzung ist bisher einwandsfrei festgestellt.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche diente mir zunächst das 2,4-Dinitrophenol, resp. das daraus entstehende metapurpursäure Kalium. Aber obgleich ich bei seiner Darstellung möglichst genau nach den Angaben meiner Vorgänger verfahren bin, habe ich trotz vieler Bemühungen nie ein Product der Zusammensetzung $C_8H_5KN_4O_4 + H_2O$ (Pfaundler und Oppenheim) oder $C_7H_4N_3O_4K$ (Sommaruga) erhalten; die von mir analytisch ermittelten Werthe stimmen vielmehr am besten auf die Formel $C_7H_2N_3O_4K + 2H_2O$. Danach würde die dem Salze zu Grunde liegende Säure als Nitril einer Nitrosonitrooxybenzoësäure $(NO)(NO_2)(HO)C_6H_2.CN$ zu betrachten sein. Freilich schliessen die Analysenresultate auch die Möglichkeit eines höheren Wasserstoffgehaltes, entsprechend der Formel $C_7H_4N_3O_4K + 2H_2O$, nicht aus. Diese wäre aber am einfachsten aufzulösen in $(NO_2)(HO)(NH.OH)C_6H_2.CN$; die Metapurpursäure wäre also demnach ein Cyannitrooxy- β -phenylhydroxylamin. Sie sollte dann bei der Behandlung mit salpetriger Säure unter geeigneten Bedingungen leicht in eine Nitrosoverbindung überführbar sein. Versuche in dieser Richtung lehrten nun, dass die salpetrige Säure nur als Oxydationsmittel wirkt; sie führte das Kaliummetapurpurat ziemlich glatt in das bereits auf anderem Wege von mir erhaltene Dinitrooxybenzonitrilkalium über. Mir scheint deswegen, dass die Formel $C_7H_2N_3O_4K + 2H_2O$ für das Kaliummetapurpurat den Vorzug vor der um zwei Wasserstoffatome reicheren verdient. Vielleicht lässt sich diese Frage auch analytisch durch Untersuchung einiger höherer Homologen der Metapurpursäure entscheiden.

Ich möchte nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass sich das Kaliumisopurpurat wesentlich anders gegen salpetrige Säure verhält. Nach den Beobachtungen von Nietzki und Petri⁴⁾ wird ein Wasserstoffatom darin leicht durch die Gruppe .NO ersetzt; die unbeständige, einbasische Isopurpursäure geht dadurch in eine beständige, zwei-basische Säure über, die sich chemisch wie ein Nitrosamin verhält. Mir scheint sich daraus zu ergeben, dass in der Isopurpursäure

¹⁾ Jahresbericht 1859, 458.

²⁾ Zeitschr. für Chem. 1865, 469.

³⁾ Ann d. Chem. 157, 327.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1788.

ein Derivat des β -Phenylhydroxylamins vorliegt, dass sie ein Dicyan-dinitro-oxy- β -phenyl-hydroxylamin, $(\text{CN})_2(\text{NO})_2(\text{HO})\text{C}_6\text{.NH.OH}$, ist.

Bekanntlich lässt sich auch das β -Phenylhydroxylamin selbst leicht in eine beständige Nitroverbindung von stark sauren Eigenschaften überführen.

Alle Versuche, aus dem Kaliummetapurpurat die darin enthaltene Säure zu isoliren, blieben erfolglos, da sie, in Freiheit gesetzt, sofort unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden verharzt; ebenso wenig gelang es bisher, durch reducirende Agentien aus dem Salze charakterisirbare Derivate zu erhalten. Bessere Resultate erzielte ich bei der Anwendung von Oxydationsmitteln. Von den so dargestellten Körpern habe ich bisher eingehender eine durch ihre glatte Bildung und ihr grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Substanz untersucht. Ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gemäss ist sie als Nitril einer Dinitrooxybenzoësäure aufzufassen. Damit ist bewiesen, dass bei der Entstehung des metapurpursauren Kaliums ein Kernwasserstoffatom des Dinitrophenols durch die Cyangruppe ersetzt, und zugleich, dass die angegriffene Nitrogruppe jedenfalls nicht bis zur Amidogruppe reducirt worden ist.

Experimentelles.

Kaliummetapurpurat [Nitrosonitrooxybenzonitrilkalium, $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$?].

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man, wie ich fand, am besten folgendermaassen:

24 g 2.4-Dinitrophenol werden mit 30 g gepulvertem Cyankalium gemischt, 40 ccm Wasser hinzugefügt und unter gutem Rühren einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Mischung eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Die Reaction beginnt dann plötzlich sehr lebhaft zu werden unter starker, freiwilliger Wärmeentwicklung; gleichzeitig entweicht reichlich Ammoniak. Man entfernt daher vom Wasserbade, setzt 60 ccm Wasser hinzu und mässigt den Verlauf der Reduction durch zeitweiliges Einstellen in kaltes Wasser. Nach dem Abkühlen bildet das Reactionsproduct einen steifen Brei. Man saugt es scharf ab, wäscht mit wenig Wasser nach und reinigt durch Umkrystallisiren aus 1-procentiger, heisser Cyankaliumlösung. Die Ausbeute an krystallisirtem Kaliummetapurpurat beträgt etwa 20 g.

Das metapurpursaure Kalium bildet glänzende, dunkelrothe Krystallnadeln, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Aceton. Die Lösung des Salzes in Eisessig ist sehr unbeständig; schon nach wenigen Augenblicken geht ihre ursprünglich prachtvoll blautichig rothe Farbe in ein schmutziges Braun

über. Die wässrige Lösung ist gelbstichig roth gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur durchaus haltbar. Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen zersetzt sie sich schnell unter Abscheidung eines dunkelbraunen Schlammes. Der Zerfall kann durch Zusatz von Cyankalium indessen völlig verhindert werden.

Versetzt man eine in der Kälte bereitete Metapurpuratlösung mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickeln sich Stickoxyde, gleichzeitig entstehen reichliche Mengen harziger Producte. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Einengen ziemlich reines Dinitrooxybenzonitril ab (etwa 0.2 g aus 1 g Kaliumsalz).

Im Capillarröhrchen lässt sich das Metapurpurat bis 250°, ohne sichtbare Veränderungen zu zeigen, erhitzen. Auf dem Platinblech schnell erhitzt, schmilzt es und verpufft dann plötzlich unter Feuererscheinung und starker Rauchentwicklung. Die Dämpfe riechen nach Cyan und Stickoxyden.

Zur Analyse gelangte ein durch sechsmaliges Umkrystallisiren gereinigtes und mehrere Tage im Vacuum getrocknetes Präparat.

	O	C	H	N	K
Gef. I	—	31.87	2.76	16.28	13.94
» II	—	31.90	2.56	—	13.71
» III	—	—	—	—	13.99
» IV	—	—	—	—	13.74
Ber. $C_7H_3N_3O_4K + 2H_2O$	35.95	31.43	2.26	15.76	14.64
» $C_7H_4N_3O_4K + 2H_2O$	35.64	31.20	2.99	15.64	14.53
» $C_8H_5N_4O_4K + H_2O^1)$	28.75	34.50	2.52	20.12	14.09
» $C_7H_4N_3O_4K^2)$	27.43	36.01	1.73	18.06	16.78

Ein nur einmal umkrystallisirtes Präparat ergab N 16.33, K 14.43, 14.01.

Es war also durch das wiederholte Umkrystallisiren keine Zersetzung eingetreten.

Dagegen wird das Metapurpurat bei längerem Erhitzen auf wenig über 100° allmählich verändert. Es färbt sich dunkelbraun und löst sich nicht mehr völlig klar in Cyankaliumlösung; die Lösung ist braunschwarz, verdünnt gelb gefärbt.

Eine abgewogene Menge wurde zwei Tage auf 110—120° erhitzt.

Gef. Gewichtsverlust 16.88 pCt.

Ber. für $C_7H_2N_3O_4K + 2H_2O$ 2 H_2O : 14.34 pCt.

Gef. C 37.92, H 2.10, N 16.61, K 15.37.

» » 37.97, » 2.02, » — » 15.54.

[Das im Vacuum getrocknete Präparat (cfr. oben) hatte enthalten C 31.88, H 2.66, N 16.28, K 13.84.]

1) Pfaundler.

2) Sommaruga.

Uebrigens ist das Trocknen des Kaliummetapurpurates eine Operation, die nur mit Vorsicht und mit kleinen Substanzmengen vorgenommen werden darf; anderenfalls wird die spontane Zersetzung leicht so lebhaft, dass nach einiger Zeit heftige Explosionen eintreten: wenig über 0.5 g Salz genügte, um die gläserne Schale, in der es lag, und das deckende Uhrglas zu zerschmettern und die Decke des aus starkem Eisenblech gefertigten Trockenschrankes erheblich zu deformiren. Auch durch Befeuchten mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure zerfällt das Kaliummetapurpurat explosionsartig.

Eine ganze Reihe Versuche wurden angestellt, um zu sehen, ob nicht unter gewissen Bedingungen ein Product von anderer Zusammensetzung, als oben angegeben, entstände. Ich führe nur zwei davon an:

1. 6 g Dinitrophenol wurden in 100 ccm 50-procentigem Alkohol gelöst und die bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit einer Lösung von 8 g KCN in 50 ccm Wasser versetzt. Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisirte Reductionsproduct durch Filtration von der stark nach Aethylcarbylamin riechenden Mutterlauge getrennt. Es glich nach dem Umkrystallisiren an Aussehen und Eigenschaften völlig dem nach der zuerst beschriebenen Methode dargestellten Präparat, mit dem es auch im Kaliumgehalt (13.69 pCt.) übereinstimmte.

2. In gleicher Weise wurden 12 g Dinitrophenol mit 24 g Cyankalium behandelt. Auch das so gewonnene Product erwies sich als identisch mit dem eingangs beschriebenen. Es enthielt 13.79 pCt. Kalium.

Dinitrooxybenzonitril, $C_6H_2(NO_2)_2(OH).CN$,

wurde zuerst erhalten bei der Oxydation von Kaliummetapurpurat mit verdünnter Salpetersäure; dieser Reaction bedient man sich auch am besten zur Darstellung grösserer Mengen.

Man trägt zu diesem Zweck das feingepulverte Kaliumsalz in kleinen Portionen unter gutem Umrühren in die Salpetersäure ein (auf 10 g 50 ccm Säure vom spec. Gew. 1.25); es wird allmählich unter Stickoxydentwicklung und ziemlicher starker Erwärmung zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst. Nach einiger Zeit beginnt das Oxydationsproduct sich in Krystallen abzuscheiden. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt ab und krystallisirt einige Male aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 um, zweckmässig unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Das Dinitrooxybenzonitril ist ausserordentlich krystallisationsfähig. Es bildet glänzende, flache Nadeln von schwach gelber Farbe, die in Büscheln zusammenstehen und leicht eine Länge von mehreren Centimetern erreichen. Sorgfältig getrocknet, werden sie matt und schmelzen bei 125—126° (uncorr.). An der Luft liegend,

ziehen sie in gepulvertem Zustande leicht wieder Feuchtigkeit an. Beim Erwärmen mit Wasser verflüssigen sie sich zunächst und lösen sich dann bei höherer Temperatur mit intensiv gelber Farbe. Dagegen ist ihre Lösung in verdünnter Salpetersäure nur wenig gefärbt.

Aetzalkalien nehmen das Nitril in der Wärme leicht mit dunkelrother Farbe auf; indess ist es aus der Lösung nicht unverändert wieder fällbar, es tritt vielmehr sofort partielle Verseifung ein.

$C_7H_3N_3O_5$. Ber. C 40.17, H 1.45, N 20.14.

Gef. » 40.03, » 1.84, » 20.16.

Dinitrooxybenzonitrilkalium entsteht beim Behandeln von Kaliummetapurpurat mit salpetriger Säure.

5 g Kaliummetapurpurat wurden in 400 ccm Wasser suspendirt, 2.2 g Natriumnitrit dazu gegeben und die Mischung auf 3° abgekühlt. Dann wurden innerhalb zwei Stunden 25 ccm 10-procentiger Essigsäure unter häufigem Umrühren eingetropf und das Ganze zwölf Stunden in den Eisschrank gestellt. Nach dieser Zeit war das Dinitrooxybenzonitrilkalium grossentheils auskrystallisirt; der Rest wurde durch Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade gewonnen und Alles zusammen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser von reichlich entstandenen harzigen Nebenproducten befreit.

Dinitrooxybenzonitrilkalium krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die zwei Moleküle Wasser enthalten und beim Erhitzen lebhaft verpuffen.

$C_7H_2N_3O_5 K + 2H_2O$. Ber. N 14.87. Gef. N 14.82.

Durch verdünnte Salpetersäure wird daraus Dinitrooxybenzonitril in Freiheit gesetzt, das durch seine Eigenschaften, den Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt identificirt wurde:

$C_7H_3N_3O_5$. Ber. N 20.14. Gef. N 20.17.

Besonders schön erhält man die Kaliumverbindung krystallisirt, wenn man reines Dinitrooxybenzonitril in mässig concentrirter, warmer Kaliumcarbonatlauge löst und allmählich erkalten lässt.

Ueber die Verseifungsproducte des Dinitrooxybenzonitrils und weitere Versuche in der in der Einleitung angedeuteten Richtung, hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können.