

Nichtfällbarkeit durch Kalilauge in stark ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak mit Vortheil benutzt, wobei wir zuerst durch die Lösung einen Luftstrom leiteten. Sollte sich auf Zusatz von Kalilauge bei nicht vollkommen eingetretener Oxydation zuerst etwas Kobaltkobaltihydroxyd abscheiden, so nehme man auf die Fällung keine Rücksicht, denn im Filtrat krystallisirt das Nickel-dicyandiamidin stets selbst in kleinen Mengen später aus, wie wir bei Anwendung einer Lösung von 2 ccm Kobaltsulfat (100 ccm = 5 g $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) und 0.5 ccm der Nickellösung Ia bei einem Gesamtvolumen von 50 ccm fanden. Auch bei Verwendung von 5 ccm obiger Kobaltlösung, also bei einem Verhältniss von Kobalt zu Nickel wie 60:1, gelang der Nachweis des Nickels ohne Schwierigkeit.

Weitere Versuche über die Verwendung des Dicyandiaminnickels zu einer etwaigen Nickelbestimmung und Trennung des Metalls vom Kobalt möchten wir uns vorbehalten.

Berlin, Chemisches Institut Dr. Lebbin.

532. W. Borsche und G. Gahrtz:

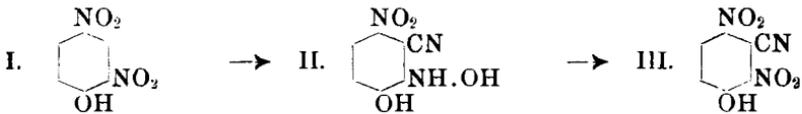
Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren.

IX. Verhalten der aromatischen Purpursäuren bei der Oxydation mit Kaliumhypobromit¹⁾.

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. October 1906.)

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit verschiedenen jüngeren Fachgenossen in den früheren Mittheilungen »über die Constitution der aromatischen Purpursäuren« gezeigt hat, bilden sich die Kaliumsalze dieser Verbindungen aus Cyankalium und gewissen Polynitrophenolen, indem eine Nitrogruppe zur Hydroxylaminogruppe reducirt und gleichzeitig Benzolwasserstoff durch Cyan ersetzt wird. Könnte man nun in den Purpuraten die Hydroxylamingruppe einigermaassen glatt wieder zur Nitrogruppe oxydiren, so würde die Combination beider Reactionen einen sehr bequemen Weg zur Einführung der Cyangruppe in Polynitrophenole darstellen:

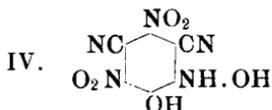


¹⁾ VIII. Mittheilung, diese Berichte 38, 3938 [1905].

Wir haben auf Grund dieser Ueberlegung das Verhalten der Purpurate gegen eine ganze Anzahl verschiedener Oxydationsmittel untersucht, ohne dass es uns jedoch bisher gelungen wäre, unser Ziel völlig zu erreichen. Dass eine partielle Umwandlung der Hydroxylamino- in die Nitro-Verbindungen möglich ist, wenn man mit mässig concentrirter Salpetersäure oxydirt, wurde bereits bei früherer Gelegenheit wiederholt erwähnt. Aber die Ausbeuten an letzteren blieben bei dieser Methode trotz aller Variation der Versuchsbedingungen doch so wenig befriedigend, dass uns ein Weiterarbeiten in dieser Richtung nicht sehr aussichtsvoll erschien.

Augenscheinlich wird bei der Oxydation der Purpurate mit Salpetersäure und anderen, in saurer Lösung wirkenden Oxydationsmitteln die Ausbeute an den gewünschten Producten durch die Zersetzlichkeit der dabei zunächst auftretenden freien Purpursäuren stark beeinträchtigt. Wir haben diesen Uebelstand zu vermeiden gesucht, indem wir einige Purpurate in alkalischer Lösung oxydirten, und zwar mit Kaliumhypobromit. In der That konnten wir so die Bildung harziger Zerfallsproducte, wie sie bei der Oxydation in saurer Lösung stets in reichlicher Menge erhalten werden, vollständig verhindern. Aber eine einigermaassen quantitative Ueberführung der Purpursäuren in die correspondirenden Cyanpolynitrophenole erzielten wir auch mit diesem Verfahren nicht. Denn wir konnten den Verlauf der Oxydation bisher noch nicht zweckentsprechend reguliren; es wurde dabei immer sogleich ein grosser Theil des Ausgangsmaterials unter Aufspaltung des Benzolkernes völlig zerstört.

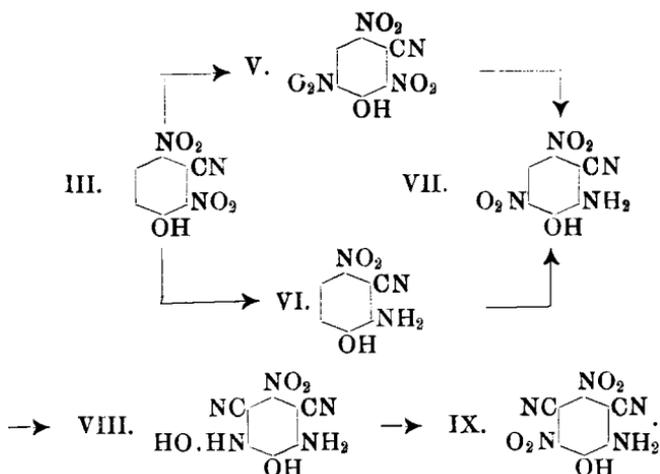
Im Anschluss an unsere Angaben über die Oxydation der Metapurpursäure zu Dinitrooxybenzonitril möchten wir ferner an dieser Stelle gleich noch über einige Versuche berichten, die wir unternahmen, um von letzterem aus zur Dicyan-pikraminsäure [IX] zu gelangen. Diese Substanz interessirte uns, weil sie von Nietzki und Petri¹⁾ vor einigen Jahren für identisch mit der Isopurpursäure, die der Eine von uns als Dicyandinitrooxyphenylhydroxylamin [IV] erkannt hat, erklärt worden ist.



Wir hofften, die Dicyanpikraminsäure zu erhalten, indem wir das Dinitrooxybenzonitril zunächst in Monocyan-pikraminsäure [VII] überführten, diese mit Cyankalium zum Purpurat reducirten und die ihm zu Grunde liegende Säure [VIII] dann zur Dinitroverbindung,

¹⁾ Diese Berichte 33, 1788 [1900].

der Dicyan-pikraminsäure, oxydirten. Die Cyanpikraminsäure wollten wir uns aus Dinitrooxybenzonitril entweder durch partielle Reduction seines Nitrirungsproductes, der Cyan-pikrinsäure [V] oder durch Nitriren seines partiellen Reducionsproductes, des Amidonitro-oxy-benzonitrils [VI], bereiten. Die ganze Reactionsfolge, die wir planten, wird durch nachstehende Formelreihe veranschaulicht:



Die experimentelle Durchführung dieses Gedankenganges scheiterte indessen an der Unmöglichkeit, eine Nitrogruppe der beiden in Frage kommenden Polynitroverbindungen III und V bis zur Amidogruppe zu reduciren. Wenn man sie nämlich in der üblichen Weise in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium erwärmt, bilden sie zunächst Hydroxylaminderivate — aus dem Dinitrooxybenzonitril entsteht so Metapurpursäure, die wir auch isoliren und zur Analyse bringen konnten —, die dann unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen, statt in die Amidokörper überzugehen, in anderer Richtung reagiren und nur undefinirbare Zersetzungsproducte liefern¹⁾.

Experimentelles.

A. Kaliummetapurpurat und Kaliumhypobromit: Dinitro-oxy-benzonitril [III].

5 g reines Kaliummetapurpurat werden in 250 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und unter gutem Umrühren langsam mit einer Auflösung von 20 g Brom in 125 ccm eiskalter, zwölfprocentiger Kali-

¹⁾ cf. dazu auch die Angaben von J. B. Cohen und Mc Candlish, Chem. Centralblatt 1905, II, 1330.

lange vermischt, bis die dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit in Dunkelgelb umschlägt. Dabei macht sich bald ein heftiger Geruch nach Brompikrin bemerkbar, und allmählich scheidet sich das Kaliumsalz des Dinitro-oxy-benzonitrils in gelben, glänzenden Krystallblättchen ab. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden sie abfiltrirt; Ausbeute 1.5—2 g.

Zur Abscheidung des Nitrils wird das Kaliumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst, Salzsäure im Ueberschuss hinzugefügt und etwas eingeeengt. Beim Erkalten krystallisirt das Nitril in glänzenden, flachen Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure und sorgfältigem Trocknen bei 134° schmelzen und durch die Analyse, Ueberführung in das Anilinsalz und die Acetylverbindung identificirt wurden.

Analyse des Dinitro-oxy-benzonitrils vom Schmp. 134°.

0.1356 g Subst.: 0.1982 g CO₂, 0.0242 g H₂O.

C₇H₃N₂O₅. Ber. C 40.17, H 1.45.

Gef. » 39.94, » 2.00.

Dinitro-oxy-benzonitril-Anilin, C₇H₃N₃O₅, NH₂.C₆H₅, erhalten durch Auflösen des Nitrils in Anilin und Eintragen der Lösung in verdünnte Essigsäure, krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln vom Schmp. 162—163°.

0.1231 g Subst.: 20.8 ccm N (23°, 746 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₅. Ber. N 18.58. Gef. N 18.73.

Dinitro-oxy-benzonitril-acetat, C₇H₂N₃O₅.CO.CH₃, wurde durch mehrstündiges Kochen von 2 g Nitril mit 6 g Acetanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat gewonnen. Schwer löslich in Alkohol; aus Chloroform gelbliche, glänzende Täfelchen, Schmp. 122—123°.

0.1584 g Subst.: 23 ccm N (14°, 752 mm).

C₉H₅N₃O₆. Ber. N 16.77. Gef. N 16.94.

B. Kalium-*o*-kresylpurpurat und Kaliumhypobromit:



Die Darstellung des Dinitroxytolunitrils aus Kalium-*o*-kresylpurpurat mit Hilfe von Hypobromit, die Locatelli früher vergeblich versucht hat¹⁾, gelingt, wie wir nunmehr fanden, ebenfalls, wenn man die Hypobromitlösung ganz allmählich hinzufliessen lässt und dabei die Temperatur immer auf 0° hält. Aus 5 g Ausgangsmaterial erhielten wir so 0.9 g Kaliumsalz des Oxydationsproductes, und aus diesem durch Salpetersäure das freie Nitril, dessen Eigenschaften

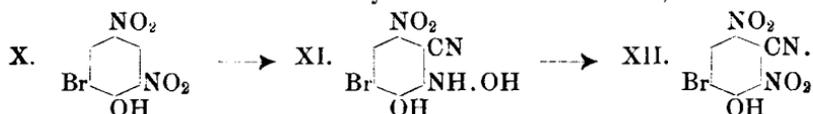
¹⁾ Diese Berichte 35, 573 [1902].

völlig mit unseren früheren Angaben übereinstimmten [aus heissem Wasser feine, gelbe Nadelchen, Schmp. 148—149°; Anilinverbindung gelbe Kryställchen, Schmp. 156.5—158.5°].

Aus dem Kalium-*p*-kresylpurpurat liess sich unter denselben Bedingungen trotz wiederholter Versuche ein entsprechendes Dinitronitril nicht isoliren. Es wurde immer sogleich vollständig zerstört.

C. Kalium-brommetapurpurat und Kaliumhypobromit:

2.6-Dinitro-3-oxy-4-brom-benzonitril,



Analog dem 2.4 Dinitrophenol lässt sich, wie wir gelegentlich feststellten, auch das 2.4-Dinitro-6-brom-phenol [X.] durch Cyankaliumlösung leicht in ein Purpurat, das Kaliumsalz des 2-Hydroxylamino-6-nitro-3-oxy-4-brombenzonitrils [XI.] verwandeln. Dieses unterscheidet sich in seinen äusseren Eigenschaften kaum von dem nicht bromirten Metapurpurat, ist jedoch etwas leichter in Wasser löslich und noch zersetzlicher. Wir haben es deshalb nicht eingehender untersucht, sondern es sogleich in derselben Weise wie das Kalium-*o*-kresylpurpurat mit Hypobromit oxydirt. So gewannen wir aus 5 g 0.6 g eines in gelbgrünen Blättchen krystallisirenden Kaliumsalzes neben viel Brompikrin; die ihm zu Grunde liegende Säure erwies sich als das erwartete Dinitro-oxy-brom-benzonitril [XII.]. Dargestellt wird die Verbindung zweckmässiger durch Oxydation des Brommetapurpurates mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.25¹⁾. Ihr Kaliumsalz haben wir ferner einige Male unter nicht näher präcisirbaren Bedingungen an Stelle des nichtbromirten bei der Oxydation des gewöhnlichen Kaliummetapurpurats mit Hypobromitlösung erhalten.

Dinitro-oxy-brom-benzonitril bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salpetersäure gelbe Nadeln vom Schmp. 152°.

0.1251 g Sbst.: 0.1336 g CO₂, 0.0134 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 0.1377 g CO₂, 0.0130 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 22 ccm N (17.5°, 753 mm). — 0.1500 g Sbst.: 19.3 ccm N (22.5°, 756 mm). — 0.1821 g Sbst.: 0.1200 g AgBr.

C₇H₂O₅N₃Br. Ber. C 29.16, H 0.70, N 14.62, Br 27.75.
Gef. » 28.92, 28.82, » 1.20, 1.12, » 14.65, 14.45, » 28.07.

Dinitro-oxy-brom-benzonitril-Anilin, C₇H₂O₅N₃Br, NH₂.C₆H₅, krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, kanariengelben Nadelchen, die sich bei 185° verflüssigen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2722 [1900].

0.1202 g Subst.: 16 ccm N (22.5°, 754 mm).

$C_{13}H_3O_5N_4Br$. Ber. N 14.73. Gef. N 14.92.

Bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Alkalilauge nimmt das Nitril ein Molekül Wasser auf und geht über in Dinitro-oxy-brombenzamid.

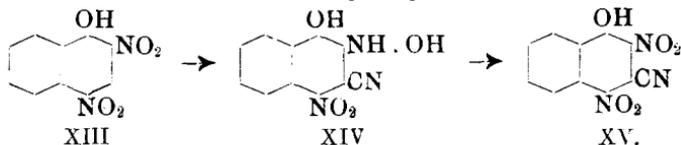
4 g Nitril wurden mit 20 ccm 10-procentiger Kalilauge einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, heiss von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und eingedampft. Dem Salzrückstande wurde das Verseifungsproduct durch Auskochen mit Alkohol entzogen und durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt: glänzende, gelblich-weiße Blättchen, die bei 231° schmelzen und, auf dem Platinblech erhitzt, lebhaft verpuffen.

0.1164 g Subst.: 14 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1255 g Subst.: 15.7 ccm N (24°, 754 mm).

$C_7H_4O_6N_3Br$. Ber. N 13.81. Gef. N 13.85, 14.14.

D. Kalium-naphtylpurpurat und Kaliumhypobromit¹⁾:

2.4-Dinitro-1-oxy-naphtonitril-3,



10 g Dinitro- α -naphtol [XIII] werden nach der Vorschrift von Sommaruga²⁾ in das Purpurat [XIV] übergeführt und das bei der Reduction resultirende Rohproduct ohne weitere Reinigung in etwa 300 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 20 ccm Brom in 350 ccm 12-procentiger Kalilauge vermischt³⁾. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit und scheidet einen dunkelbraunen Niederschlag ab, während sich gleichzeitig Brompikrin durch seinen durchdringenden Geruch bemerkbar macht.

Der Niederschlag, noch stark verunreinigtes Dinitro-oxy-naphtonitril-kalium, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; aus den vereinigten Auszügen fällt man das rohe Nitril durch Salpetersäure. Es setzt sich in gelbbraunen Krystallflocken zu Boden und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 165—166°.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. A. Heyde.

²⁾ Ann. d. Chem. 157. 327 [1871].

³⁾ Bei Anwendung von weniger Hypobromit erhält man an Stelle des Dinitronitrils überwiegend andere, schwer zu reinigende Producte, die wir nicht näher untersucht haben.

0.1416 g Sbst.: 0.2679 g CO₂, 0.0303 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 747 mm):

C₁₁H₅O₅N₃. Ber. C 50.93, H 1.94, N 16.25.
Gef. » 51.60, » 2.39, » 16.13.

Die Anilinverbindung des Nitrils wurde als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 152° erhalten.

0.0882 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 742 mm).

C₁₇H₁₂O₅N₄. Ber. N 15.94. Gef. N 15.69.

Cyan-pikrinsäure [2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzonitril] [V.]

5 g 2.6-Dinitro-3-oxybenzonitril werden, anfangs in kleinen Portionen, unter sehr gutem Rühren in ein Gemisch von 12 g Schwefelsäure und 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.53) eingetragen. Ist alles hinzugefügt, so digerirt man erst einige Zeit ohne äussere Wärmezufuhr, zum Schluss noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Während der ganzen Operation darf die Temperatur des Gemisches, das sich namentlich im Anfang von selbst stark erwärmt, 80° nicht übersteigen.

Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und saugt das auskrystallisierende Rohproduct scharf ab. Es ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.1) analysenrein.

0.1043 g Sbst.: 0.1285 g CO₂, 0.0110 g H₂O. — 0.1089 g Sbst.: 0.1314 g CO₂, 0.0122 g H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 21.6 ccm N (19°, 753 mm).

C₇H₂O₇N₄. Ber. C 33.05, H 0.79, N 22.09.
Gef. » 33.07, 32.91 » 1.18, 1.25, » 21.96.

Cyanpikrinsäure krystallisirt in gelblichweissen Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 131—132°. Mit Cyankaliumlösung liefert sie schon bei Zimmertemperatur bald Kaliumisopurpurat. Ihre Lösung in alkoholischem Ammoniak färbt sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff dunkelroth, oxydirt sich aber an der Luft schnell wieder unter Abscheidung schmieriger Substanzen. Ein charakterisirbarer Körper liess sich nicht daraus gewinnen.

Cyanpikrinsaures Anilin, aus heissem Wasser gelbe Nadelchen vom Schmp. 179—180°.

0.1095 g Sbst.: 19.5 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₃H₉O₇N₅. Ber. N 20.22. Gef. N 20.12.

Metapurpursäure [2-Hydroxylamino-6-nitro-3-oxy-benzonitril, II] aus Dinitro-oxy-benzonitril.

3 g Dinitrooxybenzonitril wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, 20 ccm wässriges Ammoniak hinzugesetzt und ohne Rücksicht auf das auskrystallisirte Dinitrooxybenzonitrilammonium Schwefelwasserstoff

eingeleitet. Dabei wurde die Temperatur immer unterhalb 25° gehalten und von Zeit zu Zeit kräftig umgeschüttelt. Die Reduction scheint durch intensive Belichtung des Gemisches befördert zu werden und liess sich gut verfolgen, da die gelben Nadelchen des Nitrilammoniums mit ihrem Fortschreiten allmählich durch die dunklen Kryställchen des Ammoniummetapurpurates ersetzt wurden. Als sie vollendet war, wurde das Reactionsproduct abgesaugt; es stellte ein mit Schwefel untermischtes, dunkelgrünes, metallisch glänzendes Krystallpulver dar, das alle Eigenschaften des metapurpursäuren Ammoniums besass.

Zur Reinigung wurde es unter Zusatz von etwas Ammoniak einmal aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt, dann in eiskaltem Wasser suspendirt und mit wässriger schwefliger Säure zerlegt. Die Metapurpursäure fiel als voluminöser, dunkelrother Niederschlag aus. Sie wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit folgendem Resultat analysirt:

0.1056 g Sbst.: 0.1682 g CO₂, 0.0284 g H₂O. — 0.1121 g Sbst.: 21.9 ccm N (26°, 750 mm).

C₇H₅O₄N₃. Ber. C 43.04, H 2.58, N 21.58.

Gef. » 43.44, » 3.01, » 21.39.

533. B. Glassmann: Zur quantitativen Trennung des Berylliums von Aluminium.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. October 1906; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. F.W. Hinrichsen.)

Behufs Darstellung von Berylliumpräparaten aus der Beryllerde war es nöthig, eine bequeme quantitative Trennungsmethode des Berylliums von Aluminium auszuarbeiten; denn die zur Zeit in der Literatur bekannten Trennungsmethoden, wie z. B. die durch Behandlung der beiden durch Ammoniak gefällten Hydroxyde mit Ammoniumcarbonat, wobei das Berylliumhydroxyd in Lösung geht, oder die Methode von Havens¹⁾, beruhend auf der Löslichkeit von Chlorberyllium in einer Mischung gleicher Raumtheile von concentrirter wässriger und ätherischer Chlorwasserstofflösung, ferner die Trennungsmethode von Penfold und Harper²⁾ durch Alkalien haben sämmtlich nur einen qualitativen Werth.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 16, 15 [1898].

²⁾ Crookes, Select. Methods resp. Ausgew. Kapitel der anal. Chem. von Classen, Bd. II, 717.