

$C_{11}H_{17}N_2PO_{10}$ . Ber. C 35.87, H 4.62, N 7.60, P 8.47.

Gef. » 36.30, » 5.98, » 8.23, » 8.14. (Alsberg)<sup>1)</sup>.

Man darf also diese Substanz als einen Bestandteil der Nucleinsäure annehmen und als ein Mononucleotid betrachten.

### 325. W. Suida: Zur Kenntnis der Pikrate.

(Eingegangen am 29. Mai 1908.)

Gelegentlich der in Gemeinschaft mit F. Glaßner<sup>2)</sup> ausgeführten Studien über die Ursachen der Entfärbung gefärbter Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen habe ich auch das Verhalten vieler Phenole gegenüber einfacheren und komplizierteren Basen, sowie Körpern mit amphoterem Charakter geprüft. Die hierbei vorläufig gewonnenen Resultate forderten zur genaueren Durcharbeitung auf, und ich hoffe, bald darüber berichten zu können.

Bei diesen Untersuchungen hatte ich als Phenol auch einige Male die Pikrinsäure gewählt und hatte hierbei so auffallende Erscheinungen beobachtet, daß ich diese Versuche wiederholte, um die Bedingungen festzustellen, unter welchen die einzelnen Erscheinungen auftreten.

Zunächst hatte ich beobachtet, daß nach dem Zusammenbringen einer heißen, ziemlich konzentrierten Lösung von Pikrinsäure mit einer ebensolchen Lösung von Anthranilsäure (letztere im Überschuß) sich beim Abkühlen tief dunkelrote, kurze, zugespitzte, prismatische Krystallbüschel an einzelnen Stellen der Gefäßwandung ansetzten, die sich aber beim weiteren Abkühlen der Flüssigkeit nicht wesentlich vermehrten; nach mehr als einstündigem Stehen erstarrte plötzlich die Flüssigkeit zu einem Filz langer, schön hellgelb gefärbter Nadeln, von welchem sich die zuerst gebildeten roten Krystalle prächtig abhoben.

Als ich diese Beobachtung machte, fielen mir sofort die Resultate der schönen Arbeiten von A. Hantzsch über die Isomerie bei Nitrophenolsalzen<sup>3)</sup> ein, und hätte ich diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt, wenn ich nicht Grund gehabt hätte anzunehmen, daß im vor-

<sup>1)</sup> Arch. für exp. Path. u. Pharmakol. **51**, 240 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Arbeit wird erst in einem der nächsten Hefte der Annalen der Chemie erscheinen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 330 [1907].

liegenden Falle noch andere Momente mit im Spiele seien. Ich hatte zu dem Versuch einen Überschuß von Anthranilsäure verwendet; war es denn nicht möglich, daß 1 Mol. Pikrinsäure sich mit mehr als einem Molekül Anthranilsäure verbindet?

Um dies zu entscheiden, habe ich reinste Pikrinsäure und reinste Anthranilsäure in der 40-fachen Gewichtsmenge der Anthranilsäure an Wasser in folgenden Verhältnissen zur Wechselwirkung gebracht:

- |    |                    |   |                       |
|----|--------------------|---|-----------------------|
| 1) | 2 Mol. Pikrinsäure | : | 1 Mol. Anthranilsäure |
| 2) | 1 »                | » | : 1 »                 |
| 3) | 1 »                | » | : 2 »                 |
| 4) | 1 »                | » | : 3 »                 |
| 5) | 1 »                | » | : 4 »                 |

Die Substanzen wurden in ein Kölbchen gebracht, mit der angegebenen Menge Wasser übergossen und nun am Wasserbade bis zur vollständigen Lösung der Substanzen erwärmt, dann rasch durch ein Faltenfilter gegossen und das heiße Filtrat im bedeckten Becherglas zur langsamen Abkühlung hingestellt. Dabei schieden sich aus:

beim Versuch 1): Gelbe, prismatische Krystalle vom Habitus der Pikrinsäure neben langen, gelblich braun gefärbten Prismen;

beim Versuch 2): Gelblich braun gefärbte, lange Prismen, von ganz einheitlichem Aussehen;

beim Versuch 3): Hellgelbe, einheitliche Kugeln, bestehend aus einem Filz konzentrisch angeordneter langer, sehr dünner Nadeln;

beim Versuch 4): Eine gleichartige Krystallisation wie beim Versuch 3);

beim Versuch 5): Einmal eine gleichartige Krystallisation wie bei den Versuchen 3) und 4), ein anderes Mal nur tiefrot gefärbte, kurze, sternförmig angeordnete, zugespitzte Krystalle, ein drittes Mal die roten und hellgelben Krystalle gleichzeitig.

Der Versuch 1) ergab sichtbar ein Gemenge von Pikrinsäurekrystallen mit den auch im Versuch 2) rein erhaltenen Krystallen, weshalb nur zur Untersuchung der Krystallausscheidungen der Versuche 2) bis 5) geschritten wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Krystalle nach eintägigem Stehenlassen sorgfältig an der Pumpe abgesaugt, dann noch auf Filtrierpapier abgepreßt und an der Luft bzw. dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei diesem Trocknen wurden die in den Versuchen 3) bis 5) erhaltenen hellgelben Krystallisationen tief orangerot, während sich die bräunlich gelben, wenig farbkraftigen Krystalle des 2. Versuches, sowie die roten Krystalle der Versuche 5) nicht änderten.

Zur Analyse wurden sämtliche Substanzen im Vakuum über Schwefelsäure zum konstanten Gewicht getrocknet, und es wurde die

Elementaranalyse mit Zuhilfenahme von vorgelegten blanken Kupferspiralen und Bleisuperoxyd (nach Kupfer) durchgeführt, ohne welche Vorsichtsmaßregel man stets ganz unzuverlässige Resultate erhielt.

Krystalle des Versuches 2.

0.1221 g Sbst.: 0.1891 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O. — 0.1346 g Sbst.: 18.0 ccm N (11°, 745 mm). — 0.1430 g Sbst.: 19.4 ccm N (12°, 738 mm).

Krystalle des Versuches 3.

0.1928 g Sbst.: 0.3368 g CO<sub>2</sub>. — 0.1426 g Sbst.: 0.2477 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.2485 g Sbst.: 30 ccm N (11.0°, 746 mm).

Gelbe Krystalle der Versuche 3., lufttrocken.

0.8719 g Sbst. verloren im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.0424 g H<sub>2</sub>O.

0.2640 g » » » » » » 0.0140 g »

Krystalle des Versuches 4.

0.1412 g Sbst.: 0.2455 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.1078 g Sbst.: 12.1 ccm N (10°, 752 mm). — 0.1890 g Sbst.: 22.0 ccm N (14°, 755 mm).

Gelbe Krystalle der Versuche 5.

0.1178 g Sbst.: 0.2110 g CO<sub>2</sub>, 0.0356 g H<sub>2</sub>O. — 0.2291 g Sbst.: 24.8 ccm N (16°, 758 mm).

Rote Krystalle der Versuche 5.

0.1136 g Sbst.: 0.2002 g CO<sub>2</sub>, 0.0351 g H<sub>2</sub>O. — 0.2145 g Sbst.: 26.4 ccm N (13°, 741 mm).

Versuch	Angewandtes Molekularverhältnis von Anthranilsäure : Pikrinsäure		C	H	N
2	1 : 1	Ber. Gef.	42.62 42.24	2.73 2.69	15.30 15.76, 15.67
3	2 : 1	Ber. Gef.	47.71 47.64 47.31	3.38 3.43	13.91 14.25
4	3 : 1	Ber. Gef.	50.62 47.42	3.75 3.76	13.12 13.40, 13.76
5	4 : 1	Ber.	52.51	3.99	12.61
	gelbe, beim Trocknen orange werdende Krystalle . . . . .	Gef.	48.00	3.35	13.62
	Rote Krystalle . . . . .	Gef.	48.06	3.43	14.32

Aus diesen Analysen ist zu entnehmen, daß sich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen zwei Verbindungen der Pikrinsäure mit Anthranilsäure bilden, welche im Verhältnis von

1 Mol. Pikrinsäure : 1 Mol. Anthranilsäure

und von 1 » » : 2 » »

stehen. Die letztere Verbindung scheidet sich unter noch nicht eruierten Bedingungen einmal wasserfrei in roten, das andere Mal in wasserhaltigen, gelben Krystallen<sup>1)</sup> aus.

Diese auffallende Tatsache, daß die Anthranilsäure mit Pikrinsäure Verbindungen nach zwei Verhältnissen einzugehen vermag, veranlaßte mich, zu versuchen, ob die Ursache davon in der Natur der Anthranilsäure zu suchen sei, oder ob andere einfachere Amine auch mit Pikrinsäure Verbindungen in mehr als einem Verhältnis zu bilden imstande sind.

Ich wählte zunächst das *p*-Toluidin, welches gut krystallisierende Verbindungen zu liefern versprach. Ich wählte auch hier die Molekularverhältnisse:

Versuch 1) 1 Mol. *p*-Toluidin : 1 Mol. Pikrinsäure

» 2) 2 » » : 1 » »

» 3) 3 » » : 1 » »

Die Darstellung dieser Pikrate geschah in derselben Weise wie jene der Anthranilsäurepikrate, nur mußte hier etwa die doppelte Wassermenge verwendet werden. Nach dem Filtrieren der heißen Lösungen traten beim Abkühlen der Filtrate reichliche Krystallisationen ein, welche beim Versuch 1) wieder gelblich braun, bei den Versuchen 2) und 3) prächtig gelb waren; rote Krystalle konnten hier nicht beobachtet werden. Die sämtlichen Krystalle waren wasserfrei; eine Änderung der Farbe beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure trat hier nicht ein. Die unter den gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, ausgeführten Analysen ergaben folgende Werte:

Krystalle des Versuches 1.

0.2763 g Sbst.: 0.4651 g CO<sub>2</sub>, 0.0931 g H<sub>2</sub>O. — 0.2785 g Sbst.: 0.4714 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O. — 0.1155 g Sbst.: 15.8 ccm N (10°, 746 mm). — 0.0955 g Sbst.: 14.0 ccm N (10°, 744 mm).

Krystalle des Versuches 2.

0.1920 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1993 g Sbst.: 0.3937 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.1377 g Sbst.: 19.1 ccm N (11°, 746 mm).

Krystalle des Versuches 3.

0.2587 g Sbst.: 0.5091 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O. — 0.2198 g Sbst.: 30.2 ccm N (13°, 751 mm).

<sup>1)</sup> Der Wassergehalt entspricht einer Formel C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>11</sub> + 1.5 aq, welche 5.09 % H<sub>2</sub>O verlangt; gefunden wurden 4.86 und 5.30 % H<sub>2</sub>O.

Versuch	Angewandtes Molekularverhältnis von <i>p</i> -Toluidin : Pikrinsäure		C	H	N
1	1 : 1	Ber. Gef.	46.43 45.91, 46.16	3.57 3.74, 3.60	16.66 16.20, 17.30
2	2 : 1	Ber. Gef.	54.17 53.90, 53.87	4.74 4.20, 4.91	15.80 16.30
3	3 : 1	Ber. Gef.	58.91 53.70	5.45 4.60	15.27 16.19

Die Analysen dieser *p*-Toluidinpikeate ergeben, daß das *p*-Toluidin sich mit Pikrinsäure in dem Verhältnisse gleicher Moleküle und im Verhältnisse von 1 Mol. Pikrinsäure : 2 Mol. *p*-Toluidin zu wohlcharakterisierten Körpern verbinden kann, daß somit die gleiche, bei der Anthranilsäure beobachtete Erscheinung nicht von der amphoteren Natur dieser Säure selbst abhängig ist.

Eigentümlich ist ferner die in beiden Fällen gemachte Beobachtung, daß die dem Molekularverhältnis 1 : 1 entsprechend zusammengesetzten Verbindungen wenig farbkräftige, bräunlich gelbe Krystalle ergeben, während die aus 1 Mol. Pikrinsäure und 2 Mol. Base entstehenden Verbindungen eine intensive Färbung zeigen, gleichgiltig ob sie wasserfrei oder wasserhaltig sind.

Mit Anilin und Pikrinsäure konnte ich unter gleichen Bedingungen nur die wenig farbkräftigen, gelblich bräunlichen Krystalle erhalten. Hingegen zeigte das  $\alpha$ -Naphthylamin in Verbindung mit Pikrinsäure wieder je nach dem Molekularverhältnis auffallende Farbenunterschiede, indem bei dem Verhältnis gleicher Moleküle rein grüngelbe Krystalle sich abschieden, während bei dem Verhältnis von 1 Mol. Pikrinsäure zu 2 Mol.  $\alpha$ -Naphthylamin neben den grüngelben Nadeln reichlich kupferrote Krystalle erschienen; ja es wandelten sich die grüngelben Nadeln beim Stehenlassen in der Flüssigkeit allmählich scheinbar ganz in die kupferroten Krystalle um.

Mit Rücksicht auf die Arbeiten von A. Hantzsch verfolge ich diesen Gegenstand nicht weiter.

Den HHrn. W. Siegmund und L. Radlberger spreche ich für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank aus.