

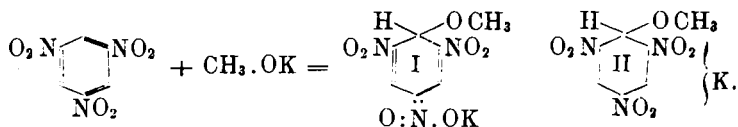
Mitteilungen.

246. M. Busch und Walter Kögel: Über die Salze aromatischer Polynitroverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 6. Mai 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Das im Jahre 1882 von P. Hepp¹⁾ entdeckte farblose *symm.* Trinitro-benzol ist wegen seiner Eigenschaft, sich mit schön roter Farbe in Alkalien zu lösen, wiederholt Gegenstand eingehenden Studiums gewesen. Gegenüber der Annahme Victor Meyers²⁾, daß infolge der Häufung der Nitrogruppen in der Molekel die Kernwasserstoffatome saure Natur angenommen hätten, bewies Lobry de Bruyn³⁾, daß die Salzbildung nicht durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkalimetall, sondern unter Mitwirkung von Alkohol, d. h. durch Addition von Alkoholat, erfolgt; Jackson und Boos⁴⁾ konnten später Trinitrobenzolderivate mit Äthyl- und Propylalkoholat isolieren und somit die Angaben Lobry de Bruyns bestätigen. Während dann Hantzsch und Kissel⁵⁾ in den Alkoholat-Anlagerungsprodukten Salze von Nitroestersäuren erblickten, brachte J. Meisenheimer⁶⁾ auf Grund seiner schönen Untersuchung »Über Reaktionen aromatischer Nitrokörper« in eleganter Weise den Nachweis, daß die Addition von Alkoholat Salze von »Chinolnitrosäuren« erzeugt, indem die Molekel aus der benzoiden in die chinoide Form übergeht, z. B.:

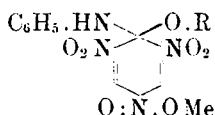


An dieser Formulierung, die durch die letzte Untersuchung von Hantzsch und Picton⁷⁾ noch eine Modifikation gemäß Formel II erfahren hat, findet auch die bei der Salzbildung auftretende intensive Färbung ihre befriedigende Erklärung.

1) Ann. d. Chem. **215**, 344 [1882]. 2) Diese Berichte **27**, 3153 [1894].3) Rec. trav. chim. Pays-bas **14**, 89, 150 [1895].4) Amer. Chem. Journ. **20**, 444 [1898].5) Diese Berichte **32**, 3137 [1899].6) Ann. d. Chem. **323**, 205.7) Diese Berichte **42**, 2119 [1909].

Angesichts der Ergebnisse dieser Forschungen mußte es fremden, daß in den dunkelroten Lösungen bzw. den schön metallisch glänzenden, fast schwarzen Verbindungen, welche Pikrylaniline, $(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{Ar}$, mit alkoholischem Kali bilden, den Angaben der HHrn. Sudborough und Picton¹⁾ gemäß einfache Salze vorliegen sollten, in denen der Imidwasserstoff durch Alkali vertreten sei. Im vergangenen Jahre haben nun Busch und Pungs²⁾ auf das Unzutreffende dieser Auffassung bereits hingewiesen, indem sie konstatierten, daß auch beim Ersatz des Imidwasserstoffs gegen Methyl noch Salzbildung möglich ist und Pikryl-methylanilin, $(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$, im Gegensatz zu den Angaben der HHrn. Sudborough und Picton sich in alkoholischem Kalium zu einem dunkelroten Salz löst.

Als wir auf Grund dieser Beobachtungen vor einiger Zeit das Studium der Pikrylaniline hinsichtlich ihrer Salze von neuem aufnahmen, konnten wir zunächst in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Untersuchungen über Trinitrobenzole feststellen, daß auch die Alkalisalze des Pikrylanilins durch Aufnahme von Alkoholat zustande kommen und ihnen demgemäß die allgemeine Formel:



zu erteilen ist, in der R den Rest des angewandten Alkohols bedeutet. Besonders gut krystallisieren unter den unten anzugebenden Bedingungen die Kaliumsalze, deren wir eine ganze Reihe unter Anwendung verschiedener Alkohole gewannen.

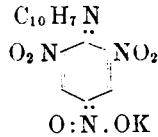
Nur in einem Fall, beim Pikryl- α -naphthylamin, fanden wir, daß die Salzbildung ohne Mitwirkung von Alkohol erfolgt; mit Ätzkali entsteht, gleichgültig in welchem Alkohol man arbeitet, stets eine gut krystallisierende Verbindung der Zusammensetzung $(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{NK} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_7$, für welche also die analytischen Daten von Sudborough und Picton³⁾ zu Recht bestehen. Dieses Salz unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wohl deutlich von allen übrigen, teilt mit ihnen aber die dunkle Farbe, sowohl in Substanz wie in der Lösung. Man

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 31.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 546 [1909].

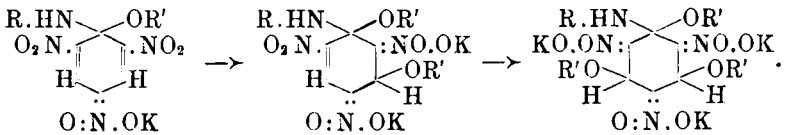
³⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 31.

könnte deshalb geneigt sein, ihm ohne weiteres ebenfalls die chinoide Form



zuzuschreiben. Diese Formulierung ist aber nur mit Vorbehalt zu geben, denn Sudborough und Picton haben bereits gefunden, und wir haben uns gleichfalls überzeugt, daß das Pikryl-methyl- α -naphthylamin, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, aus Methyl- α -naphthylamin und Pikrylchlorid in seinen Farberscheinungen dem fraglichen Kaliumsalz so ähnlich ist, daß man beiden die gleiche Konstitution zuschreiben möchte. Hier werden weitere Untersuchungen einzusetzen haben; auch wird festzustellen sein, unter welchen Verhältnissen bei den Pikrylaminen die Salzbildung ohne Addition von Alkohol erfolgt.

Von besonderem Interesse erscheint die neu aufgefundene Eigenschaft der Pikryl-aniline, sich auch mit zwei und selbst drei Molekeln Alkoholat zu vereinigen; diese Fähigkeit teilen sie, wie wir weiterhin feststellen konnten, mit dem Trinitrobenzol, Trinitrotoluol und scheinbar allen Polynitrobenzolderivaten. Während die bisher bekannten Salze dunkel, fast schwarz erscheinen, sind die Di-alkoholate rot und die Trialkoholate meist gelb. Bleiben wir bei der gut fundierten Meisenheimerschen Formulierung — und wir haben keinen Grund gefunden, von ihr abzugehen —, so kommt man für die drei Salzreihen zu folgenden Formelbildern:



Wir sehen also hier einen Übergang von der benzoiden Form des Pikrylamins über die chinoide des Monoalkoholats bis zum Hexahydrobenzol im Trialkoholat — ein Prozeß, der sich auch in der Lösung sehr schön verfolgen läßt, indem die orangefarbene alkoholische Lösung des Trinitrobenzolderivats auf Zusatz von alkoholischem Kali zunächst dunkelrot, dann mit zunehmendem Gehalt an Alkali hellrot und schließlich hell, meist bräunlich orange wird. Bemerkenswert ist, daß bei den höheren Alkoholen die Neigung zur Bildung der Di- und Trialkoholate vorherrscht. Versuche, das Alkalimetall gegen Methyl auszutauschen, scheiterten an der zu geringen Beständigkeit der Alkoholatverbindungen.

Nach den mitgeteilten Erfahrungen konnte man erwarten, daß bei Gegenwart von zwei Nitrogruppen, also z. B. beim 2,4-Dinitro-diphenylamin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Mono- und Dialkoholatverbindungen existieren würden; dies scheint auch tatsächlich der Fall zu sein. Für gewöhnlich entstehen hier allerdings nur dunkle Salze mit einem Mol. Alkoholat; doch konnten wir auch die Bildung eines roten Salzes, also aller Wahrscheinlichkeit nach eines Dialkoholats, beobachten, wenn es auch nicht gelang, dasselbe in reinem Zustand zu isolieren. In Übereinstimmung mit der Theorie entstehen hier gelbe Salze auch bei höchster Konzentration des Alkalis nicht.

Andererseits ist die merkwürdige Tatsache zu verzeichnen, daß bei den Dinitranilinen, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$, die Fähigkeit oder Neigung Alkoholat zu binden, an die Gegenwart des Imidwasserstoffatoms gebunden zu sein scheint: Weder beim Methyl-2,4-dinitrodiphenylamin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, noch bei dem 2,4-Dinitrodimethylanilin, $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, konnten wir Salzbildung in alkoholischem Kali beobachten im Gegensatz zu den entsprechenden Trinitranilinen, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NR}_2$, bei denen allerdings auch unverkennbar die Neigung zur Addition von Alkoholat abgeschwächt ist, so daß, wie schon erwähnt, frühere Forscher sie als nicht vorhanden annahmen. Dies Verhalten der am Stickstoff disubstituierten Nitraniline findet einstweilen in unserer theoretischen Anschauung nicht die wünschenswerte Erklärung.

Experimentelles.

Salze des Pikrylanilins.

Pikrylanilin-monokaliummethylat.

(3,5-Dinitro-4-anilido-4-methoxy-chinolnitrosaures Kalium.)

2 g fein pulverisiertes Pikrylanilin werden in 60 ccm Methylalkohol suspendiert und 8 ccm 10-prozentiges methylalkoholisches Kali unter schwachem Erwärmen hinzugegeben. Nachdem die tief dunkelrote Flüssigkeit von geringen, ungelöst bleibenden Anteilen Pikrylanilin abgegossen ist, fügt man weitere 40 ccm methylalkoholisches Kali hinzu; im Verlauf einiger Stunden krystallisiert dann das Kaliumsalz in glänzenden, schwarzen Blättern mit stahlblauem Reflex aus. Ausbeute ca. 2 g.

Das Salz wird von Aceton, Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen, in Wasser fällt es sofort der Hydrolyse anheim; auch beim Liegen an der Luft beginnt, solange die Substanz noch nicht trocken ist, unter dem Einfluß der Kohlensäure die Rückbildung von Pikrylanilin. Das Salz schmilzt unscharf zwischen 115–120° und ist in geschlossenem Gefäß lange haltbar.

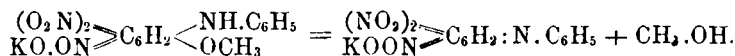
Wie schon Sudborough und Picton beobachtet haben, ist die Substanz explosiv; es ist deshalb bei der Analyse dieses, wie aller im Folgenden beschriebenen Salze, Vorsicht am Platze. Nach einigen unliebsamen Erfahrungen haben wir schließlich bei allen Kalium-Bestimmungen folgendes Verfahren beobachtet: Das möglichst fein zerriebene Salz wird im Platintiegel mit Alkohol benetzt und dann mit soviel verdünnter Schwefelsäure übergossen, daß die Substanz ganz bedeckt ist; nunmehr dampft man etwa eine Stunde auf dem Wasserbade ein, wobei das Salz vollkommen zerlegt wird, so daß man jetzt vorsichtig mit direkter Flamme abrauchen darf.

0.2025 g Sbst.: 0.0466 g K_2SO_4 . — 0.1473 g Sbst.: 19.4 ccm N (13°, 736 mm).

$C_{13}H_{11}O_7N_4K$. Ber. K 10.43, N 14.97.

Gef. » 10.33, » 15.07.

Als wir das Kaliumsalz fein zerrieben im Toluolbad eine Stunde erhitzten, ergab sich eine Gewichtsabnahme, die 1 Mol. Alkohol entspricht (ber. 8.55, gef. 8.46 % $CH_3.OH$). Der Austritt von Alkohol dürfte sich unter Bildung eines Chinonimidderivats vollziehen im Sinne der Gleichung:



Mit Ausnahme des Kalium-pikryl- α -naphthylamins geben unsere Salze beim Erhitzen sämtlich Alkohol ab; bei einigen weiteren, speziell bei Di- und Trialkoholaten quantitativ durchgeführten Versuchen wurden jedoch brauchbare Zahlen, d. h. einem Molekül Alkohol entsprechende Werte, wie sie unsere Auffassung von der Konstitution der Salze zunächst nur zuläßt, nicht erhalten, auch nicht, als die Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure nach Möglichkeit ausgeschlossen wurde. (Näheres beim Pikrylanilin-dikaliumäthylat.)

Wird die konzentrierte methylalkoholische Lösung des Monokaliumsalzes mit methylalkoholischem Kali in reichlichem Überschuß versetzt, so fällt ein rotes Produkt (Dikaliumalkoholat) aus. Bei hoher Konzentration des Alkalis, namentlich auf Zusatz von 50-prozentiger Kalilauge, schlägt die Farbe der roten Lösung in Orange gelb um; beim Verdünnen wird die Flüssigkeit zunächst wieder rot, dann dunkelrot und schließlich beim Ausäuern gelb unter Abscheidung von Pikrylanilin.

Pikrylanilin-monokaliumäthylat.

(3.5-Dinitro-4-anilido-4-äthoxy-chinolonitrosaures Kalium.)

2 g Pikrylanilin werden in 40 ccm Benzol gelöst, 60 ccm absoluter Alkohol und alsdann 4 ccm 10-prozentiges, äthylalkoholisches Kali hinzugegeben, worauf das Kaliumsalz innerhalb kurzer Frist in

bronzeglänzenden, braunschwarzen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auszukristallisieren beginnt. Ausbeute 1.7 g. Das Salz schmilzt bei ca. 115° unter Aufblähen; bei höherer Temperatur verpufft es. Von absolutem Alkohol wird es erst in der Wärme in größerer Menge aufgenommen, leichter von verdünntem Alkohol und Aceton; Wasser zerlegt unter Rückbildung von Pikrylanilin.

0.2714 g Sbst.: 0.0591 g K_2SO_4 .

$C_{14}H_{13}O_7N_4K$. Ber. K 10.05. Gef. K 9.77.

Pikrylanilin-dikaliumäthylat.

(1-Anilido-1.3-diäthoxy-6-nitro-cyclohexen-2.4-dinitrosaures Kalium.)

2 g Pikrylanilin werden in 60 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz der äquimolekularen Menge Kali (3.6 ccm 10-proz. alkoholisches Kali) in der Wärme gelöst und schnell vom Ungelösten abfiltriert; das dabei etwa zur Ausscheidung kommende Monokaliumäthylat wird durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und nunmehr alkoholisches Kali in reichlichem Überschuß, d. h. weitere 8—10 ccm der 10-prozentigen Lösung, hinzugegeben. Jetzt beginnt nach kurzer Zeit das in Alkohol sehr schwer lösliche Dikaliumsalz in kleinen, dunkelroten Kryställchen mit metallischem Reflex auszufallen. Ausbeute 2.4 g. Das Produkt wurde mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, auf Ton oder zwischen Filtrierpapier abgepreßt und in den Exsiccator über Ätzkali gebracht.

0.2650 g Sbst.: 0.0985 g K_2SO_4 .

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$. Ber. K 16.73. Gef. K 16.69.

Als das Dikaliumäthylat bei 100—105° in trockenem, von Kohlen-säure befreitem Luftstrom erhitzt wurde, zeigte sich nach einer Stunde bereits ein Gewichtsverlust von ungefähr 15% (2 Mol. Alkohol = 19.7%), der bei längerem Erhitzen weiter schließlich auf 20% stieg, ohne daß jetzt etwa Gewichtskonstanz eingetreten wäre. Die Untersuchung der getrockneten Substanz ergab die Erklärung für diesen merkwürdigen Befund, indem sich zeigte, daß bei der angegebenen Temperatur bereits ein tief greifender Zerfall der Molekel eingetreten war. Beim Übergießen mit Wasser machte sich intensiver Geruch nach Isonitril bemerkbar, auch hatte sich etwas Alkalicarbonat gebildet, jedenfalls war es nicht mehr möglich, aus dem mißfarbenen, dunklen Reaktionsprodukt Pikrylanilin zu regenerieren.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt Pikrylanilin-dikaliumäthylat erst gegen 120° sich dunkel zu färben, wird dann braunschwarz und backt zusammen, ist aber bei 240° noch nicht geschmolzen.

Läßt man die alkoholische Lösung des Monokaliumsalzes in 10-prozentiges alkoholisches Kali eintropfen, so fällt das Dikalium-

äthylat sofort als schön rotes Krystallpulver nieder, das trotz des großen Alkaliüberschusses normale Zusammensetzung zeigt.

0.2654 g Sbst.: 0.1004 g K_2SO_4 .

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$. Ber. K 16.73. Gef. K 16.99.

Auch durch einen entsprechenden Gehalt der Lösung an Benzol wird das rote Salz sofort zur Abscheidung gebracht, hier als ponceaurotes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als Haufwerk von Prismen mit spiegelnden Flächen darstellt. Bei den Versuchen, das unten zu beschreibende Trikaliumäthylat zu gewinnen, haben wir auch mit Kaliumalkoholat gearbeitet. $\frac{1}{2}$ g Pikrylanilin wurden in 10 ccm siedendem, absolutem Alkohol mit der gerade genügenden Menge Alkoholat in Lösung gebracht und diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1 g Kalium in 20 ccm absolutem Alkohol gegossen; es fiel jedoch wiederum das ponceaurote Pulver aus, das mit absolutem Alkohol-Benzol gewaschen und im Exsiccator über Ätzkali getrocknet, wieder genau den gleichen Kaliumgehalt besaß.

0.2434 g Sbst.: 0.0898 g K_2SO_4 .

$C_{16}H_{18}O_8N_4K_2$. Ber. K 16.73. Gef. K 16.57.

Dagegen ist es möglich, auf folgendem Wege das

Pikrylanilin-trikaliumäthylat

(1-Anilido-1.3.5-triäthoxy-cyclohexan-2.4.6-trinitrosaures Kalium)

zu gewinnen. Man löst 1 g Pikrylanilin in 25 ccm Benzol und läßt diese Lösung noch warm in 30 ccm auf ca. 50° erwärmten, möglichst konzentrierten, alkoholischen Kalis unter energischem Turbinieren ganz langsam einfließen. Jeder einfallende Tropfen färbt sich rot (Dikalium-Salz); bald gesteht die Flüssigkeit aber zu einem gelben Brei, der durch vorsichtiges Digerieren auf dem Wasserbade in gut filtrierbarer Form (mikrokrystallinisch) übergeführt wird. Da das Salz sehr hygroskopisch ist, muß es mit entsprechender Vorsicht abgesaugt, sofort auf Ton gestrichen und in einem gut evakuierten Exsiccator getrocknet werden, in dem es dann längere Zeit haltbar ist.

Da das gelbe Salz beim Waschen mit Alkohol rot wird, so ist es nicht möglich, ein ganz analysenreines Material zu erhalten, und das aus so konzentrierter, alkalischer Flüssigkeit gewonnene Produkt muß naturgemäß einen zu hohen Gehalt an Alkali aufweisen. Eine beim Absaugen mit ganz wenig Alkohol nachgewaschene Probe lieferte folgende Zahlen.

0.1774 g Sbst.: 0.0917 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_{23}O_9N_4K_3$. Ber. K 21.04. Gef. K 23.17.

Pikrylanilin-monokaliumpropylat.

Das für die Bereitung dieses Salzes erforderliche propylalkoholische Kali haben wir, da Ätzkali bekanntlich nur schwer von Propylalkohol aufgenommen wird, in der Weise gewonnen, daß wir Propylalkohol mit höchst konzentrierter Kalilauge kräftig durchschüttelten (50 ccm Propylalkohol mit 5.5 g Ätzkali, gelöst in möglichst wenig Wasser); man erhält dadurch zwar eine etwas Wasser enthaltende Lösung, die sich aber für unsere Zwecke als brauchbar erwies. Wendet man behufs Darstellung des vorstehenden Propylats nur einen mäßigen Überschuß an Alkali an, so fällt neben der dunklen Monokaliumverbindung schon ein rotes Salz aus, in eklatantem Gegensatz zur methyllalkoholischen Lösung, in der selbst bei der 2—3-fachen Menge Alkali immer nur das schwarze Monokaliumsalz gebildet wird.

1 g Pikrylanilin wurde in 25 ccm heißem Propylalkohol suspendiert und nun durch einige Tropfen der vorher abgemessenen äquimol. Menge propylalkoholisches Kali (10-prozentig) möglichst in Lösung gebracht; nachdem die Flüssigkeit nötigenfalls filtriert war, gab man den Rest des Alkalis hinzu und stellte zur Krystallisation beiseite. Über Nacht war das Salz in blauschillernden, schwarzen Blättern auskrystallisiert, die in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den beiden oben beschriebenen Monokaliumalkoholaten aufwiesen.

0.2798 g Sbst.: 0.0608 g K_2SO_4 .

$C_{15}H_{15}O_7N_4K$. Ber. K 9.70. Gef. K 9.75.

Während man das Dikaliumpropylat nicht leicht rein gewinnen kann, gelingt dies ohne Schwierigkeit beim

Pikrylanilin-trikaliumpropylat.

$\frac{1}{2}$ g Pikrylanilin wurde in 20 ccm Propylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen 10-prozentigen propylalkoholischen Kalis in Lösung gebracht und die Flüssigkeit direkt in 10 ccm propylalkoholisches Kali gleicher Konzentration einfiltriert; die fast schwarze Lösung färbte sich momentan hellrot, und es fiel ein hell ziegelrotes Salz aus. Das in sehr feiner Verteilung ausfallende Produkt hält sich an der Luft schlecht; es wurde vorsichtig abgesaugt, mit einer Mischung aus Propylalkohol und Äther nachgewaschen, schnell abgepreßt und im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet.

0.1341 g Sbst.: 0.0571 g K_2SO_4 .

$C_{21}H_{29}O_9N_4K_3$. Ber. K 19.56. Gef. K 19.52.

Beim Isobutylalkohol konnte nur das Trikaliumalkoholat einheitlich gewonnen werden. Bei Anwendung der monomolekularen Menge isobutylalkoholischen Kalis, das übrigens in der vorhin angegebenen Weise bereitet wurde, fiel bereits ein Gemenge verschieden gefärbter Salze aus, und bei der doppelten Menge Alkali bekamen wir ein dunkelrotes Produkt, dessen Alkali-gehalt zwischen dem eines Di- und eines Trialkoholats lag.

Pikrylanilin-trikaliumisobutylat.

1 g Pikrylanilin wurde in 30 ccm Isobutylalkohol mit einigen Tropfen isobutylalkoholischem Kali (10-prozentig) gelöst und dann in 8 ccm des alkoholischen Kalis eingegossen; dabei färbte sich die tief rote Lösung orange, und bald fiel ein orangegelbes Salz aus, das in der gleichen Weise wie das Propylat behandelt wurde. In trockenem Zustand ist dies Salz ziemlich beständig.

0.2528 g Sbst.: 0.1052 g K_2SO_4 .

$C_{24}H_{35}O_9N_4K_3$. Ber. K 18.28. Gef. K 18.69.

Salze des Pikryl-methylanilins.

Pikrylanilin büßt beim Ersatz des Imidwasserstoffs gegen Methyl erheblich an Additionsfähigkeit gegenüber Alkoholat ein, worauf wohl auch die irrümliche Angabe der Hrn. Sudborough und Picton zurückzuführen ist, daß es überhaupt keine Salze bilde. Fügt man zu einer methylalkoholischen Lösung von Pikrylmethylanilin¹⁾ methylalkoholisches Kali, so färbt sich die Lösung dunkelrot — ein Zeichen, daß wohl Salz entsteht, jedoch wird aus der Lösung selbst bei Überschuß des Alkalis die Pikrylverbindung als solche zurückerhalten. In überschüssigem äthylalkoholischem Kali bildete sich ein Salz, das annähernd die Zusammensetzung eines Pikrylmethylanilin-trikaliumäthylats besaß. $\frac{1}{2}$ g Pikrylmethylanilin wurde in 25 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 1 ccm äthylalkoholischem Kali (10-prozentig) gelöst, die Flüssigkeit filtriert und weitere $6\frac{1}{2}$ ccm alkoholischen Kalis hinzugegeben. Durch wiederholten Zusatz von Benzol konnte man dann ein ziegelrotes, allem Anschein nach amorphes Produkt zur Ausscheidung bringen; abgesaugt, mit wenig Benzol-Alkohol gewaschen, abgepreßt und über Ätzkali getrocknet, besaß dasselbe einen Gehalt an Kali, der allerdings den des oben genannten Trialkoholats noch übertraf.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß ein so fein verteiltes, amorphes Produkt sich kaum von anhaftendem Alkali befreien läßt um so mehr, als man beim Waschen auf den leicht eintretenden Zerfall Rücksicht zu nehmen hat.

0.2012 g Sbst.: 0.1033 g K_2SO_4 .

$C_{19}H_{25}O_9N_4K_3$. Ber. K 20.52. Gef. K 23.06.

Aus propylalkoholischem Kali ($\frac{1}{2}$ g Pikrylmethylanilin in 20 ccm Propylalkohol und 8 ccm 10-prozentigen propylalkoholischen Kalis) fiel ein braunrotes, ebenfalls fein verteiltes Salz aus, das, in der oben angegebenen Weise behandelt, seinem Kaliumgehalt und seiner Farbe nach das Pikrylmethylanilin-dikaliumpropylat sein dürfte.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 553 [1909].

0.1988 g Subst.: 0.0703 g K_2SO_4 .

$C_{19}H_{24}O_8N_4K_2$. Ber. K 15.17. Gef. K 15.88.

Auch in Isobutylalkohol entstand ein dunkelrotes, amorphes Salz, dessen Zusammensetzung aber mehr für ein Tri- als ein Dialkoholat sprach. Angesichts der physikalischen Beschaffenheit dieser Alkoholate haben wir von weiteren Versuchen mit ihnen Abstand genommen.

Salze des Pikryl- β -naphthylamins.

Pikryl- β -naphthylamin verhält sich im Gegensatz zur α -Verbindung ganz analog dem Pikrylanilin; bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Alkali fallen gut krystallisierende Salze aus, die durch Aufnahme von 1 Mol. Alkoholat zustande kommen.

Pikryl- β -naphthylamin-monokaliummethylat.

1 g Pikrylnaphthylamin wird in 10 ccm Methylalkohol mittels 1 ccm methylalkoholischem Kali (20-prozentig) unter gelindem Erwärmen nach Möglichkeit in Lösung gebracht; aus der event. filtrierten, tief dunkelroten Lösung krystallisiert das Salz in schwarzen, zu runden Warzen vereinigten Nadeln aus, die bei ungefähr 173° schmelzen und an der Luft bald ihren Glanz verlieren. Bei Gegenwart von Wasser wird sofort Pikrylnaphthylamin zurückgebildet.

I. 0.1688 g Subst.: 20.2 ccm N (20° , 741 mm). — II. 0.1698 g Subst. (von einer 2. Darstellung herrührend): 20.6 ccm N (22° , 743 mm). — 0.1608 g Subst.: 0.0328 g K_2SO_4 .

$C_{17}H_{13}O_7N_4K$. Ber. N 13.21, K 9.19.
Gef. » I. 13.27, II. 13.38, » 9.16.

Pikryl- β -naphthylamin-monokaliumäthylat.

Das in derselben Weise wie das Methylat erhaltliche Salz setzt sich in großen, festen Drusen ab, die aus strahlig angeordneten, schwarzen, glänzenden Nadeln bestehen; es schmilzt bei 168° und verhält sich im übrigen wie das Methylat.

0.1506 g Subst.: 0.030 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_{15}O_7N_4K$. Ber. K 8.90. Gef. K 8.95.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Monokaliumäthylats konzentriertes alkoholisches Kali, so entsteht alsbald ein schön roter, pulveriger Niederschlag, aller Wahrscheinlichkeit nach die Dikaliumäthylat-Verbindung; läßt man nun weiter höchst konzentrierte Kalilauge tropfenweise einfließen, so büßt die Lösung mehr und mehr an Färbintensität ein und ist schließlich rötlichgelb, während das rote Salz in Lösung gegangen ist. Nunmehr wird durch absoluten Alkohol ein gelbes Produkt zur Abscheidung gebracht, das leicht in Öltröpfchen ausfällt und nach den beim Pikrylanilin gemachten Erfahrungen das Trikaliumäthylat sein dürfte.

Als Pikryl- β -naphthylamin in Isobutylalkohol mit überschüssigem isobutylalkoholischem Kalium (3 Mol.) behandelt wurde, entstand ein hell-

rotes, aber amorphes Produkt, dessen Zusammensetzung der eines Dikaliumsalzes mit 1 Mol. Alkohol, $C_{16}H_9O_6N_4K, C_4H_9OK$, noch am nächsten kommt. Zwei aus verschiedenen Darstellungen stammende Proben zeigten genau denselben Kaliumgehalt.

I. 0.1293 g Sbst. : 0.0419 g K_2SO_4 . — II. 0.1226 g Sbst. : 0.0397 g K_2SO_4 .

$C_{20}H_{18}O_7N_4K_2$. Ber. K 15.4. Gef. K I. 14.55, II. 14.55.

Salze des Pikryl- α -naphthylamins.

Pikryl- α -naphthylaminkalium.

Löst man 1 g Pikryl- α -naphthylamin in 25 ccm Methylalkohol und 10 Tropfen methylalkoholischem Kali (20-prozentig), filtriert und fügt nun weitere 15 Tropfen des Alkalis hinzu, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach einigem Stehen mit schwarzen, metallisch blaugrün schillernden, spießigen Krystallen, die das oben bezeichnete Salz in reiner Form darstellen. Es ist an der Luft vollkommen beständig und wird auch von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich zerlegt. Der Schmelzpunkt liegt über 230° , bei Temperaturen von 125 — 130° tritt keinerlei Veränderung bzw. Gewichtsverlust ein. Löslich in Alkohol und Aceton.

0.139 g Sbst. : 0.0302 g K_2SO_4 . — 0.1597 g Sbst. : 20.4 ccm N (18° , 734 mm).

$C_{16}H_9O_6N_4K$. Ber. K 9.95, N 14.28.

Gef. » 9.76, » 14.24.

Ein unter den gleichen Bedingungen aus äthylalkoholischem Kali gewonnenes Salz zeigte genau die gleichen Eigenschaften und den gleichen Gehalt an Kalium.

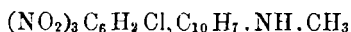
0.1822 g Sbst. : 0.040 g K_2SO_4 .

$C_{16}H_9O_6N_4K$. Ber. K 9.95. Gef. K 9.86.

Läßt man eine Benzollösung von Pikryl- α -naphthylamin unter den beim Pikrylanilin angegebenen Bedingungen in konz. äthylalkoholisches Kali (25-proz.) eintropfen, so beobachtet man auch hier ganz ähnliche Vorgänge wie dort. Durch Erwärmen der gelben Flüssigkeit kommt ein gelbes Salz zur Abscheidung, das sich aber wegen seiner gallertartigen Beschaffenheit nicht rein erhalten, bzw. von dem anhaftenden Alkali auch nur einigermaßen befreien ließ. Wir haben es so gut wie möglich abgesaugt, mit etwas Alkohol digeriert, schließlich auf Ton abgepreßt; es war dann auch leidlich haltbar, jedoch überstieg der Kaliumgehalt den des erwarteten Trikaliumäthylats um mehrere Prozent. Immerhin läßt der Versuch erkennen, daß auch Pikryl- α -naphthylamin unter geeigneten Bedingungen analog dem Pikrylanilin Alkoholat zu addieren vermag.

Pikryl-methyl- α -naphthylamin.

Wird Pikrylchlorid mit Methyl- α -naphthylamin kurze Zeit in Alkohol gekocht, so fällt beim Erkalten auf allmählichen Zusatz von Wasser das Additionsprodukt der Komponenten



in fast schwarzen, langen Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, seidengänzende, verfilzte, dunkelrote Nadeln vom Schmp. 94°.

0.1454 g Subst.: 18.4 ccm N (20°, 735 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.99.

Läßt man dagegen die alkoholische Lösung von Pikrylchlorid und Methyl- α -naphthylamin (2 Mol.) längere Zeit (2—3 Stdn.) unter Rückfluß sieden, so beginnt das Kondensationsprodukt schon während des Siedens in schwarzen Krystallkörnern auszufallen; beim langsamen Abkühlen der Flüssigkeit bildeten sich schwarze Täfelchen, die nach dem Umkrystallisieren den von Sudborough und Picton¹⁾ für Pikryl-methyl- α -naphthylamin angegebenen Schmp. 247° besaßen. Auch konnten wir ebensowenig wie die genannten Forscher eine Salzbildung in alkoholischem Kali beobachten.

Aus den eingangs dargelegten Gründen war es von Interesse, zu prüfen, ob die vorliegende Methylverbindung sich aus dem Pikryl- α -naphthylaminkalium durch Umsetzung mit Jodmethyl bilde. Da die Versuche zu keinem positiven Resultat führten — das Kaliumsalz blieb unverändert, oder es wurde Pikryl- α -naphthylamin zurückgebildet —, so haben wir unseren Zweck auf dem Umwege über das Silbersalz zu erreichen gesucht. Die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes gab mit Silbernitrat einen schwarzbraunen Niederschlag, der, abgesaugt, in alkoholischer Suspension mit Jodmethyl behandelt, einen orangeroten Körper lieferte, der also nicht identisch mit der oben beschriebenen schwarzen Methylverbindung war, auch eine andere Zusammensetzung aufwies. Die nähere Verfolgung der Reaktion ergab, daß das vermeintliche Silbersalz aus einem Gemenge von Silber, Silberoxyd und dem fraglichen neuen Produkt bestand, Jodmethyl bei der Reaktion also unbeteiligt war. Die Bildung von metallischem Silber wies auf einen Oxydationsvorgang hin; tatsächlich fanden wir, daß die Lösung von Pikryl- α -naphthylamin in Benzol oder Alkohol durch Silberoxyd sehr leicht oxydiert wird. Auch ist es möglich, auf diesem Wege direkt die eben erwähnte, orangerote Verbindung zu erhalten; die Oxydation geht jedoch leicht weiter, wobei dann hellbraune Produkte von anderen Eigenschaften entstehen.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 32.

Zur Gewinnung des roten Oxydationsproduktes verfährt man folgendermaßen: In die alkoholische Lösung von Pikryl- α -naphthylamin kalium läßt man unter Rühren die äquimol. Menge n -Silberlösung einlaufen, digeriert kurze Zeit bei Zimmertemperatur und säuert dann mit Essigsäure an behufs Entfernung etwa unveränderten Silberoxyds, das sich sonst durch Weiterführung der Oxydation unliebsam bemerkbar macht. Der Niederschlag wird nun abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, abgepreßt und mit Benzol wiederholt extrahiert. Beim Einengen des Benzol-Auszuges scheidet sich das Oxydationsprodukt als orangerote Krystallkruste neben rotem Öl ab; durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man bräunlich orangerote bis ziegelrote, haarfeine, verfilzte Nadelchen, die beim Verreiben stark elektrisch werden. Schmp. 296—297°. Löslich in siedendem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Äther und Gasolin. In reiner konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz fast farblos, in nitroshaltiger dunkelgrün; bei Gegenwart von Ätzalkali wird sie von Alkohol mit dunkelroter Farbe aufgenommen, die Lösung trübt sich auch bei starkem Verdünnen mit Wasser nicht, beim Ansäuern wird die Verbindung unverändert zurückgewonnen. — Dem Stickstoffgehalt nach scheint Pikryl- α -naphthylamin bei dem Prozeß 1 Atom Sauerstoff aufgenommen zu haben.

0.1515 g Subst.: 20.8 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{16}H_{10}O_7N_4$. Ber. N 15.13. Gef. N 15.17.

Leider scheiterte der Versuch, die Molekulargröße zu bestimmen, an der Schwerlöslichkeit der Substanz. Die Untersuchung wird jedoch fortgeführt, um so mehr, als auch Pikrylanilin durch Silberoxyd, wenn auch weniger leicht, zu einem ähnlichen hochschmelzenden Körper oxydiert wird, der aus Xylol in prächtigen, metallisch glänzenden, rotbraunen Blättern vom Schmp. 278—280° krystallisiert.

Analog dem Pikrylanilin verhalten sich gegen alkoholisches Alkali scheinbar alle Pikrylamine, auch solche, die von primären und sekundären aliphatischen Basen sich ableiten. Wir prüften noch Pikryl-diäthylamin und Pikryl-dibenzylamin, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$; beide lösen sich in alkoholischem Kali zunächst dunkelrot, mit zunehmender Konzentration des Alkalis hellt sich die Farbe mehr und mehr auf, indem sich aller Wahrscheinlichkeit nach auch hier die verschiedenen Alkoholat-Verbindungen bilden, mit deren Isolierung wir uns jedoch nicht weiter befaßt haben.

Bezüglich der Eigenschaften des bisher noch nicht dargestellten

Pikryl-dibenzylamins (Dibenzylpikramid)

aus Pikrylchlorid und Dibenzylamin, sei erwähnt, daß es aus Benzol oder Alkohol in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 173° anschießt.

Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, weniger leicht in Äther.

0.2236 g Sbst.: 28.2 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{20}H_{16}O_6N_4$. Ber. N 13.72. Gef. N 14.01.

Salze vom 2.4-Dinitro-diphenylamin.

Dinitro-diphenylamin-monokaliummethylat.

$\frac{1}{2}$ g Dinitro-diphenylamin wurde in 15 ccm Methylalkohol durch einige Tropfen methylalkoholisches Kali (20-proz.) in Lösung gebracht und die dunkelrote Flüssigkeit in 6 ccm methylalkoholisches Kali filtriert. Nachdem die Lösung noch mit wenig Benzol versetzt worden war, fiel nach längerem Stehen das Salz in schwarzen, lebhaft violett schillernden Nadeln aus, die an der Luft bald ihren Glanz verlieren. Löslich in Alkohol und Aceton; in Wasser findet Zerfall unter Rückbildung von Dinitrodiphenylamin statt.

0.2602 g Sbst.: 0.0676 g K_2SO_4 .

$C_{13}H_{12}O_5N_3K$. Ber. K 11.88. Gef. K 11.66.

In Äthylalkohol läßt sich auch ein rotes Salz erhalten, das jedoch ziemlich leicht löslich zu sein scheint und erst auf Zusatz von Benzol amorph zur Abscheidung kam. — In Propylalkohol entstand eine Kaliumverbindung, die leicht ölig ausfällt, bei geeigneter Konzentration der Lösung aber in derben, zu Drusen vereinigten, braunschwarzen Nadeln erhalten werden kann; die Verbindung ist sehr unbeständig und zerfällt an der Luft bald, indem sie die orangefarbene Farbe desamins wieder annimmt.

Monokaliumisobutylat. Löst man Dinitrodiphenylamin ($\frac{1}{2}$ g) in Isobutylalkohol (15 ccm) durch Hinzufügen von isobutylalkoholischem Kali, so fällt bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ein schwarzes, metallglänzendes Salz in mikroskopisch kleinen Nadelchen aus; auch diese Alkoholat-Verbindung geht an der Luft leicht wieder in das Amin zurück.

0.2091 g Sbst.: 0.051 g K_2SO_4 .

$C_{16}H_{18}O_5N_3K$. Ber. K 10.51. Gef. K 10.95.

Wie schon Witt ¹⁾ beobachtet hat, löst sich *p*-Nitro-diphenylamin in alkoholischem Kali mit roter Farbe, ein Zeichen, daß auch bei einer Nitrogruppe noch Alkoholat-Bildung möglich ist. Im Gegensatz zum Trinitrodiphenylamin (Pikrylanilin) läßt sich weder beim Mono-, noch beim Dinitroderivat auch in konzentriertem alkoholischem Kali eine Aufhellung der Farbe der Lösungen, d. h. die Bildung einer gelben Alkoholat-Verbindung beobachten.

Bei der Alkylierung verliert 2.4-Dinitrodiphenylamin die Fähigkeit Alkoholat zu binden; weder Methyl-, noch Äthyl-dinitro-diphenylamin, $(NO_2)_2.C_6H_3.N(C_2H_5).C_6H_5$, werden von alkoholischem Kali

¹⁾ Diese Berichte 11, 757 [1873].

angegriffen, krystallisieren vielmehr auch aus stark alkalischen Lösungen unverändert aus, sofern man nicht zum Sieden erhitzt hat; in letzterem Falle färben sich die Lösungen wohl dunkel, indem Alkali jedoch spaltend (siehe unten), event. reduzierend wirkt.

Dieselbe Indifferenz gegen Alkali zeigt auch Dimethyl-2.4-dinitranilin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, in kalter alkoholischer Lösung. Als wir eine warme Benzollösung diesesamins in 20-prozentiges alkoholisches Kali einlaufen ließen, färbte sich diese schön rot; über Nacht war ein Kaliumsalz in braunen, blättrigen Krystallen ausgefallen, das explosiv, bei näherer Untersuchung aber als Dinitrophenokalium sich erwies. Unter den angeführten Bedingungen hatte das Alkali also bereits eine Spaltung des Dimethyl-dinitranilins in Dinitrophenol und Dimethylamin herbeigeführt. Arbeitet man ganz in der Kälte, so krystallisiert das Amin als solches wieder aus.

Monomethyl-2.4-dinitranilin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH}.\text{CH}_3$, vermag dagegen in konzentriertem alkoholischem Kali wiederum ein Salz zu bilden. Die gelbe alkoholische Lösung desamins färbt sich mit alkoholischem Kali sofort rot, aber auch bei großem Überschuß an Alkali kommt das Dinitranilin unverändert wieder zur Abscheidung. Läßt man dagegen eine konzentrierte Benzollösung der Nitroverbindung in 20-prozentiges alkoholisches Kali eintropfen, so fällt alsbald ein Salz aus als fein verteiltes, amorphes, schwarzrotes Pulver mit violetter Reflex, das sehr unbeständig ist; in Berührung mit Alkohol wird es sofort wieder hellgelb unter Regenerierung desamins.

Alkoholat-Verbindungen von Trinitrobenzolen.

Fügt man zur alkoholischen Lösung von Trinitrobenzol oder toluol alkoholisches Kali, so wird die anfangs intensiv rote Lösung des Monoalkoholats auf weiteren Zusatz von konzentriertem Alkali heller, büßt ihre Farbtintensität mehr und mehr ein und erscheint schließlich bräunlichgelb bis rotgelb, indem jetzt aller Wahrscheinlichkeit nach das Trialkoholat entsteht. Ein derartiges Salz, das

symm. Trinitrobenzol-trikaliumpropylat

haben wir, wenn auch nicht in vollkommen reinem Zustand, isolieren können. 1 g Trinitrobenzol, gelöst in möglichst wenig Propylalkohol, wurde mit reichlichem Überschuß an propylalkoholischem Kali (10-prozentige Lösung) zusammengebracht. Die anfangs tiefrote Lösung wurde bald hell und lieferte ein fein verteiltes, rotes Salz, das sich sehr unbeständig erwies und ebenso wenig wie die Tripropylalkoholate des Prikyranilins einem weiteren Reinigungsverfahren unterzogen werden konnte. Das möglichst schnell abgesaugte abgepreßte und im Exsiccator getrocknete Produkt wies naturgemäß noch

einen zu hohen Kaliumgehalt auf, immerhin deutet derselbe aber auf die Aufnahme von 3 Mol. Alkoholat hin.

0.1415 g Sbst.: 0.0798 g K_2SO_4 .

$C_{15}H_{24}O_9N_3K_3$. Ber. K 23.07. Gef. K 25.32.

Aus 2.4.6-Trinitro-toluol entstand auf dem gleichen Wege ebenfalls ein amorphes, rotes Produkt in propylalkoholischem Kali, das an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure bald zerfiel. Eine sofort mit trockenem, von Kohlensäure befreitem Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz behandelte Probe besaß einen Kaliumgehalt, der ungefähr in der Mitte zwischen dem einer Di- und einer Tripropylat-Verbindung lag; trotz aller Vorsicht enthielt das Produkt auch bereits Alkalicarbonat. Der Umstand, daß diese Alkoholat-Verbindungen beim Versuche, sie zu trocknen, bereits bei 50—60° verpuffen, ja zuweilen schon im Exsiccator beim Evakuieren heftig explodieren, ließ uns von weiteren Versuchen mit ihnen absehen um so mehr, als die mitgeteilten Beobachtungen wohl zur Genüge dartun, daß bei den Trinitrobenzolen ähnliche Verhältnisse wie bei den Pikrylaminen obwalten.

247. Otto Ruff: Über einen elektrischen Vakuumofen.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 20. April 1910.)

Es sind in letzter Zeit wiederholt Öfen erwähnt oder beschrieben worden, in denen schwer schmelzbare Metalle im Vakuum bezw. unter Ausschluß von Luft auf elektrothermischem Wege aus ihren Oxyden dargestellt oder als Pulver zu kompakten Metallen eingeschmolzen worden sind. So erwähnte Werner von Bolton Apparate, in denen er Tantal, Niob und Vanadin aus ihren niederen Oxyden durch Widerstandserhitzung in hohem Vakuum erzeugte¹⁾; Wartenberg beschrieb einen Apparat zum Erhitzen und Schmelzen von Wolfram unter der Wirkung von weichen Kathodenstrahlen²⁾ und einen Widerstandsöfen mit Wolframrohr zur Bestimmung der Schmelzpunkte einiger besonders schwer schmelzbarer Stoffe³⁾; zuletzt berichteten Weiß und seine Schüler⁴⁾ von einem Vakuumofen, in dem sie Zirkonium- und Wolframpulver, das zu Stäben gepreßt war, im Lichtbogen einschmolzen.

¹⁾ Ztschr. für Elektrochemie **11**, 45—51.

²⁾ Diese Berichte **40**, 3287—3291 [1907].

³⁾ Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. **12**, 121 [1910].

⁴⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **65**, 248 [1910].