

Ausbeute isolieren. Der glatte Verlauf der Reduktion bei diesem ziemlich säure-empfindlichen Nitramin ist wohl so zu erklären, daß die Nitrogruppe im Augenblick der Umlagerung vom Reduktionsmittel erfaßt und in Stickoxyd umgewandelt wird.

Nach derselben Methode untersuchten wir noch das Trinitro-diimidazolyl (II) und stellten fest, daß eine Nitrogruppe an Stickstoff gebunden ist. Das [Nitro-5-pyridyl-2]-nitramin⁵⁾ gab ebenfalls den berechneten Stickstoff-Wert.

Das Lungesche Nitrometer-Verfahren ist nur bei beständigen Nitraminen anwendbar. Das [Pyridyl-2]-nitramin lagert sich in der konz. Schwefelsäure so schnell in das kern-nitrierte Amin um, daß man viel zu niedrige Werte erhält (50—60% zu wenig). Dagegen erhielten wir beim Tetranitro-diimidazolyl (I) und beim [Nitro-5-pyridyl-2]-nitramin richtige Zahlen. Die Reduktion des letzteren verläuft analog Gleichung A unter Bildung von 5-Nitro-2-amino-pyridin, das wir mit 87% der berechneten Ausbeute isolierten.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion mit Eisenchlorür.

Betreffs der Apparatur sei auf die genauen Angaben in Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, S. 783, hingewiesen. Man nehme aber einen Jenaer Rundkolben von 100 ccm Inhalt und erhitze ohne Drahtnetz auf freier Flamme. Zuerst wird die Substanz mit 15—20 ccm Wasser in den Kolben gebracht und durch Kochen die Luft verdrängt. Dann wird weiter verfahren, wie wenn ein Nitrat vorläge. Bei sehr schwer löslichen Substanzen ist besonders lange zu erhitzen, da die Reaktion länger dauert als bei leicht löslichen Stoffen. Die ersten 80% des Gases werden recht schnell abgespalten, während der Rest häufig sehr langsam entweicht. Das Ende der Reaktion stellt man dadurch fest, daß man beide Hähne schließt und durch Fortnehmen der Flamme ein Vakuum erzeugt. Beim Wiedererwärmen läßt sich aus der Größe der aufsteigenden Blasen schließen, ob die Reaktion beendet ist. Eine Bestimmung dauert durchschnittlich $\frac{3}{4}$ Stunden.

1.1'.5.5'-Tetranitro-[2.2'-di-imidazolyl] (I).

0.3000 g Sbst.: 42.2 ccm f. NO (13°, 763 mm). — 0.3000 g Sbst.: 42.0 ccm f. NO (13°, 763 mm).

$C_6H_2O_8N_8 + 2H_2O$. Nitramin-Stickstoff: Ber. 8.00. Gef. 8.33, 8.28.

1.5.5'-Trinitro-[2.2'-di-imidazolyl] (II): Diese Substanz mußte wegen ihrer Schwerlöslichkeit zur vollständigen Abspaltung des Stickoxyds recht lange gekocht werden, so daß infolge der Verdampfung Wasser nachgefüllt werden mußte.

0.1445 g Sbst.: 12.0 ccm f. NO (20°, 728 mm). — 0.1957 g Sbst.: 17.3 ccm f. NO (19.5°, 738 mm).

$2(C_8H_8O_6N_7) + 3H_2O$. Nitramin-Stickstoff: Ber. 4.73. Gef. 4.54, 4.90.

[Pyridyl-2]-nitramin:

Als Ausgangsmaterial diente aus Wasser umkrystallisierte Substanz vom Schmp. 184°.

0.1904 g Sbst.: 33.9 ccm f. NO (21°, 748 mm). — 0.1962 g Sbst.: 35.5 ccm f. NO (20°, 749.5 mm).

$C_5H_4N.NH.NO_2$. Nitramin-Stickstoff: Ber. 10.07. Gef. 9.96, 10.17.

Nach der Gleichung A muß aus dem Nitramin das Pyridylamin entstehen. Um dieses nachzuweisen, wurde der Reduktionsrückstand mehrerer

Versuche (von zusammen 0.87 g Nitramin) mit etwa 300 ccm Wasser verdünnt, mit Kaliumcarbonat stark alkalisch gemacht und im Dampfstrom so lange destilliert, bis eine Probe des Destillats mit Pikrinsäure keine Fällung mehr gab. Dann wurde das Destillat in der Hitze mit 100 ccm Pikrinsäure-Lösung versetzt (enthaltend 1.4 g Pikrinsäure, ber. für 0.59 g Pyridylamin). Am folgenden Tage wurde das in feinen Nadelchen ausgefallene Pikrat abfiltriert. Erhalten: 1.55 g; aus der Mutterlauge durch Eindampfen bis auf 50 ccm noch 0.20 g, zusammen 1.75 g, ber. 2.0 g, also 87.5% Ausbeute. Das rohe Pikrat zeigte den Schmp. 218—219°, ebenso wie das reine Vergleichspräparat. Mischprobe unverändert. Marckwald⁶⁾ gibt den Schmelzpunkt des Pikrats mit 216—217° an. Das entwickelte Stickoxyd wurde in einer Hempelschen Gaspipette mit konz. Ferrosulfat-Lösung geschüttelt. Bis auf einen ganz geringen Rest wurde alles absorbiert.

[5-Nitro-pyridyl-2]-nitramin:

Das Ausgangsmaterial war einmal aus Wasser umkrystallisiert und zeigte den scharfen Zers.-Pkt. 158—159°⁷⁾. Die Abspaltung der letzten Reste Stickoxyd dauerte lange.

0.1035 g Sbst.: 14.1 ccm f. NO (22°, 740 mm). — 0.1153 g Sbst.: 15.3 ccm f. NO (21°, 742 mm).

$C_5H_3N(NO_2)(NH.NO_2)$. Nitramin-Stickstoff: Ber. 7.62. Gef. 7.49, 7.33.

Reduktion im Nitrometer.

Die Arbeitsweise ist genau die gleiche wie bei der Bestimmung von Nitraten⁴⁾. Beim Lösen der Substanz in konz. Schwefelsäure ist jede Erwärmung zu vermeiden, sofern es sich nicht um äußerst beständige Nitramine (z. B. I) handelt. Aus der Art der Abspaltung ist ein Schluß auf die Haftfestigkeit der Nitrogruppe am Stickstoff zu ziehen. So reagiert das [5-Nitro-pyridyl-2]-nitramin sehr leicht (wie ein Nitrat), während das Tetranitro-di-imidazolyl (I) sehr träge Stickoxyd abspaltet. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß man das Gasvolum gleich nach dem Versuch ablesen kann, während man damit bei dem ersten Verfahren am besten einen Tag wartet.

[Pyridyl-2]-nitramin: Die Substanz wurde unter Kühlung durch Leitungswasser in 2 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, dann wurde viermal mit je 2 ccm Schwefelsäure nachgespült. Die Temperatur während des Versuchs betrug 21°. Die Abspaltung erfolgte schnell.

0.1996, 0.1710, 0.1910, 0.1773 g Sbst.: 13.6, 11.6, 16.7, 15.2 ccm NO (22°, 754 mm). $C_5H_4N.NH.NO_2$. Nitramin-Stickstoff: Ber. 10.07. Gef. 3.93, 3.92, 5.01, 4.93.

Unsere Versuche zeigen, daß die Lungesche Methode für Nitramine, die sich unter dem Einfluß von Säure leicht in kern-nitrierte Amine umlagern, nicht brauchbar ist, und bestätigen aufs beste die Angaben von Tschitschibabin und Rasorenow⁶⁾, die bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Lösung in konz. Schwefelsäure vollständige Umlagerung erzielten.

Tetranitro-1.1'.5.5'-[2.2'-di-imidazolyl] (I): Die vollständige Abspaltung des Stickoxyds erforderte 1-stdg. Schütteln. Die anfangs fast farblose Lösung färbte sich zuerst rotbraun, um dann in Gelb überzugehen.

0.2500 g Sbst.: 34.4 ccm NO (15°, 758 mm).

$C_8H_2O_8N_8 + 2H_2O$. Nitramin-Stickstoff: Ber. 8.00. Gef. 8.16.

⁶⁾ B. 27, 1321 [1894].

⁷⁾ Uns stand nur das Referat der russischen Originalarbeit *Ж.* 47, 1286 [1915] zur Verfügung; in diesem ist der Zersetzungspunkt nicht angegeben.

Die Trinitroverbindung II konnten wir leider wegen Materialmangels nach diesem Verfahren nicht untersuchen.

[5-Nitro-pyridyl-2]-nitramin: Die Substanz zeigte den Zers.-Pkt. 158–159°. Die Gasentwicklung erfolgte innerhalb 5 Minuten.

0.3233 g Sbst.: 41.4 ccm NO (21°, 760.5 mm). — 0.2107 g Sbst.: 26.8 ccm NO (22°, 762.5 mm).

$C_5H_3N(NO_2)(NH.NO_2)$. Nitramin-Stickstoff: Ber. 7.62. Gef. 7.46, 7.40.

Um auch hier das bei der Umsetzung gebildete Produkt zu isolieren, wurde die mit Quecksilber geschüttelte Schwefelsäure-Lösung von zusammen 0.64 g Substanz mit Wasser verdünnt, siedend mit Bariumcarbonat neutralisiert und heiß filtriert. Aus dem Filtrat fielen gelbe Nadeln aus. Mit der Mutterlauge hiervon wurde der Bariumsulfat-Niederschlag unter Ergänzung des verdampfenden Wassers 6-mal ausgekocht, wobei jedesmal die gelben Nadeln durch Abkühlen ausgeschieden wurden. Im ganzen wurden so 0.41 g extrahiert, während sich für Amino-nitro-pyridin 0.47 g berechnen (etwa 87% Ausbeute). Um die Substanz von etwas beigemengtem Bariumcarbonat zu befreien, wurde sie in stark verdünnter siedender Schwefelsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Ammoniak ausgefällt. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt des Amino-2-nitro-5-pyridins (188°). Der Reaktionsverlauf ist also derselbe wie bei der Reduktion mit Ferrochlorid (Schema A). Das entwickelte Stickoxyd wurde von gesättigter Ferrosulfat-Lösung bis auf einen kleinen Rest absorbiert.

Zusammenfassend mag über die beiden Verfahren gesagt werden, daß die Ferrochlorid-Methode allgemeiner anwendbar sein dürfte als die von Lunge. Dagegen dürfte die Isolierung des Restkörpers bei der letzteren im allgemeinen leichter sein. Da bei beiden Arbeitsweisen die Nitramine glatt in die entsprechenden Amine übergehen, ist zu hoffen, daß die Verfahren bei der Konstitutionsermittlung gute Dienste leisten werden. Ihre Anwendbarkeit bei aliphatischen Nitraminen und bei Nitrosaminen soll noch untersucht werden.

Der Chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, sind wir für Überlassung reinsten Pyridylamins zu Dank verpflichtet.