

Über Einwirkung von Cyankalium auf Dinitro- derivate organischer Basen.

Von E. Lippmann und F. Fleissner.

(Mittheilung aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium im Convict-
Gebäude.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

Nach den Untersuchungen von Hlasiwetz,¹ von Sommaruga² wird die Nitrogruppe der Di- und Trinitrophenole durch Cyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak zu sauerstoffärmeren Säuren, den sogenannten Purpursäuren, reducirt. Dinitroderivate organischer Basen wie z. B. Dinitrodimethylanilin konnten sich ähnlich verhalten; wir theilen vorläufig die mit dieser Base begonnene Untersuchung mit, die wir auf andere Dinitroverbindungen, Dinitroanilin etc., auszudehnen gedenken.

Das zu diesen Versuchen nothwendige Dinitroderivat wurde nach den Angaben von Mertens³ erhalten, indem man 10 Theile der Base in 110 Gewichtstheile Eis und 110 Theile kalter Salpetersäure einträgt und dieses Gemenge sich selbst 6 Stunden überlässt. Erfolgt der Zusatz der Base rasch, so resultirt ein von dem gewöhnlichen Dinitrodimethylanilin vollkommen verschiedener Körper, der sich durch höheren Schmelzpunkt und vollkommene Unlöslichkeit in siedendem Weingeist auszeichnet.

Fährt man mit dem Zusatz der Base langsam fort, so wird der Kolbeninhalt nach 6 Stunden fest, abgesaugt, und schmilzt, nach vorheriger Reinigung aus Alkohol, bei 78° C., womit der sich in die Abhandlung von Mertens wie in Beilsteins Handbuch eingeschlichene Druckfehler von 87° C. corrigirt erscheint.

¹ Ann. 110.

² Ann. 157.

³ Ber. 10

Wird eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Nitroverbindung am Wasserbad bis 50° C. erhitzt und 1 Molekül, durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz erhaltenes Cyankalium langsam eingetragen, so geräth die Flüssigkeit ins Kochen, es entweicht Dimethylamin¹ und wenig NH₃.

Hierbei nimmt die Flüssigkeit eine rothbraune Färbung an und geseht nach einigen Stunden zu einem Brei. Dieser wird abgesaugt, mit Alkohol bis zur Entfärbung des Ablaufs gewaschen.

Man erhält auf diese Weise eine krystallinisch schwarzbraune Kaliumverbindung, die weder aus Wasser noch Alkohol gereinigt werden konnte. Man löst diese in Wasser² und fällt mit verdünnter Salzsäure. Es scheiden sich sofort braunglänzende Krystalle aus, die aus sehr viel kochendem Weingeist umkrystallisirt wurden. Hiermit ausgeführte Analysen zeigten jedoch, dass die Verbindung noch nicht im analysenreinen Zustand erhalten war.

Zur weiteren Reinigung wurde anfangs ein etwas umständlicher Weg eingeschlagen, indem die Ammonverbindung in H₂O gelöst, mit Silbernitrat partiell gefällt wurde und zwar bis das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure ein eigelbes Präcipitat gab.

Einfacher, weniger kostspielig ist es jedoch, wenn man die ursprünglich erhaltenen braunen Krystalle in einem Extractionsapparat mit Chloroform einige Zeit digerirt, dann bleiben die Schmierer, wie braunschwarzen Verunreinigungen im ersteren zurück, während der Kolbeninhalt bald zu einer braunen, schön krystallisirenden Masse erstarrt, welche zur vollständigen Reinigung durch alkoholisches Kali in das entsprechende Kalisalz überführt wurde, das aus wenig H₂O umkrystallisirt, mit Salzsäure versetzt, eine sehr reine Säure ergab. Diese stellt hellgelbe Krystalle dar, welche bei 195° C. schmelzen, in Alkohol, Wein-

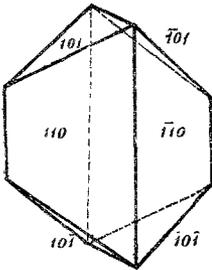
¹ Das Dimethylamin wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen mit Platinchlorid gefällt. Man erhielt gelbe Nadeln, die aus Weingeist umkrystallisirt wurden.

Gefunden:	Berechnet für C ₄ H ₁₆ N ₂ PtCl ₆
Pt. 39.0	38.92

² Die Lösung enthält stets wechselnde Mengen von Kaliumnitrit.

geist sehr schwer, in Chloroform leichter löslich sind, dagegen von Benzol, Petroleumäther nicht aufgenommen werden.

Prof. Ditscheiner war so freundlich, uns über eine solche aus Chloroform wiederholt umkrystallisirte Säure Folgendes mitzutheilen: Die mir von Herrn Prof. Dr. E. Lippmann übergebenen Krystalle haben folgende Gestalt:



System: triklinisch.

Beobachtete Flächen:

101. $\bar{1}01$. 110. $\bar{1}10$

Beob. Ber.

101 : $\bar{1}01$ = 77° 30'

101 : 110 = 72° 7'

101 : $1\bar{1}0$ = 75° 26'

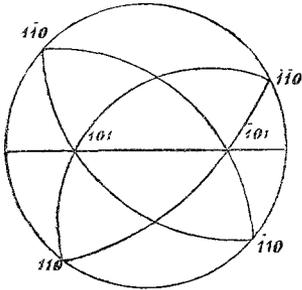
110 : $\bar{1}01$ = 100° 46'

$1\bar{1}0$: $\bar{1}01$ = 110° 10'

$\bar{1}10$: $\bar{1}01$ = — 69° 50'

$\bar{1}01$: $1\bar{1}0$ = — 79° 14'

110 : $\bar{1}10$ = 121° 50' 121° 29'

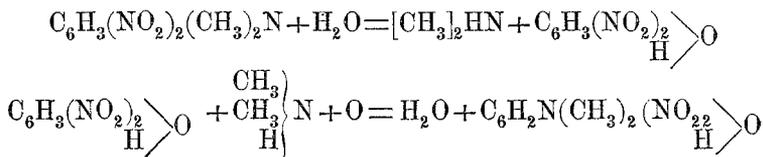


- I. 0.16 Grm. gaben nach Kupfer verbrannt 0.2475 Grm. Kohlensäure und 0.0612 Grm. H₂O.
- II. 0.1825 Grm. lieferten 0.2835 Grm. CO₂ und 0.072 Grm. H₂O.
- III. 0.129 Grm. gaben bei 15° C. 744 Mm. Barometerstand 21.5 CC. Stickstoff.
- IV. 0.20 Grm. gaben 0.311 Grm. CO₂ und 0.076 Grm. H₂O.
- V. 0.186 Grm. gaben bei 12° C. und 753 Mm. Barometerstand 29.4 CC. N.
- VI. 0.1815 Grm. gaben bei 18° C. und 745 Mm. Barometerstand 29.5 CC. N.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2HO.$
C.	42·12	42·37	—	42·4	—	—	42·3
H.	4·25	4·38	—	4·22	—	—	3·92
N.	—	—	19·18	—	18·57	18·41	18·50

Nach ihrer Zusammensetzung erscheinen diese Krystalle als ein Dinitrodimethylamidophenol, ihre Ausbeute beträgt 20 % der angewandten Nitrobase. Zieht man nun das Verhalten des Cyankaliums gegen Wasser in Betracht, wobei das Salz in Cyanwasserstoff und Kalihydrat dissociirt, berücksichtigt man ferner, dass Dinitrodimethylanilin selbst durch verdünntes alkoholisches Kali in m. Dinitrophenol überführt wird, dass sich die Cyangruppe, wie wir gleich sehen werden, in keiner Weise bei der Bildung dieser Substanz betheiliget und dass in Anbetracht der harzigen schmierigen Verunreinigungen, deren Bildung nicht umgangen werden kann, hier ein Oxydationsprocess¹ vorliegt, so kann man sich die Bildung des entstandenen Dinitrodimethylamidophenols nach folgenden Gleichungen erklären:



Der Sauerstoff abgebende Körper ist hier wahrscheinlich Dinitrodimethylanilin, welches theilweise zerstört wird, ein Vorgang, der analog der Darstellung der Chinoline und Oxychinoline verläuft.

¹ Ein solcher erscheint zuerst bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure auffallend und befremdend. Bedenkt man, dass hier unter eigenthümlicher Rothfärbung eine Condensation von Blausäure, wie dieselbe jüngst von V. der Pfordten (Ber. 18, pag. 1875), beschrieben eintritt, dass diese Zersetzung stets von dunkelgefärbten Producten begleitet wird, so steht einer solchen Anschauung, die selbstverständlich durch weitere Versuche gestützt werden soll, nichts mehr hinderlich im Wege, da sich in diesem Falle nie freie Blausäure in der Flüssigkeit vorfindet, also auch nicht reducirend zu wirken vermag.

Dass die neue Verbindung wirklich nun als ein Dinitroderivat eines Phenols zu betrachten ist, wo ein Rest des Dimethylamins eingetreten, erscheint durch folgende Eigenschaften als sehr wahrscheinlich. Durch Wasserstoff in status nascens, sowie durch H_2S wird die Verbindung unter Schwefelabscheidung in eine unbeständige Amidoverbindung überführt, hierbei wurde, wie sorgfältig ausgeführte Versuche erwiesen, die vollständige Abwesenheit von Ameisensäure constatirt. Durch Alkalien werden die Krystalle in Dimethylamin und Dinitroresorcin gespalten.

Die Salze des Dinitrodimethylamidophenols zeichnen sich wie die Säure selbst, durch Farbe, Krystallisationsvermögen aus; während die Säure hellgelb erscheint, besitzen die Salze orangerothe und dunkelrothe Farbe, verpuffen, am Platinspatel erhitzt, ziemlich heftig, während die Säure ruhig abbrennt.

Ammoniumsals. Goldgelbe Blättchen, die bei $195^\circ C.$ schmelzen, leicht löslich in H_2O , schwer in Alkohol 0.369 Grm., wurden mit Kalilauge gekocht, das entweichende Ammon in verdünnter, titrirter Schwefelsäure aufgefangen und die freie Säure mit einer titrirten Kalilösung zurückgemessen.

Es wurden verbraucht 13.5 CC. $SO_4H_2 = 0.02663$ CC. NH_3

Gefunden	Berechnet für
$NH_3 \dots \dots 7.21$	$C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2NH_4O$
	6.97

Da die Säure wie die Salze mit verdünnten Alkalien erwärmt Dimethylamin entwickeln, so ist der gefundene Überschuss an Ammon leicht zu erklären.

Kaliumverbindung. Orangerothe glänzende Nadeln, nicht löslich in Alkohol werden von wenig Wasser und Weingeist in der Kälte geringfügig aufgenommen und können aus beiden Flüssigkeiten umkrystallisirt werden.

- I. 0.1723 Grm. gaben im Platintiegel mit Schwefelsäure eingedampft 0.0558 Grm. Kaliumsulfat.
- II. 0.215 Grm. gaben bei $17^\circ C.$ 745 Mm. Barometerstand 30 CC. N.
- III. 0.1915 Grm. gaben mit Platinasbest verbrannt 0.2538 Grm. CO_2 und 0.0602 Grm. H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2K_2O$
Ka.	14·52	—	—	14·71
N	—	15·84	—	15·83
C	—	—	36·14	36·22
H	—	—	3·48	3·00

Silbersalz. Neutralisirt man die freie Säure mit Ammon und fällt mit Silbersalpeter, so erhält man kein gut charakterisirtes Salz. Dagegen fällt bei der Zersetzung des vorher aus Weingeist gereinigten Kaliumsalzes durch Silbernitrat ein schön rother Niederschlag, der schnell abgesaugt, mit H_2O gewaschen, über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet wurde. Hellrother krystallinischer Niederschlag, der sich dem Licht ausgesetzt bräunt, auf $140^\circ C.$ erhitzt, heftig detonirt, in kalten H_2O ziemlich löslich erscheint.

- I. 0·3367 Grm. Silbersalz wurden mit Essigsäure zersetzt und geglüht, gaben 0·1079 Grm. metallisches Silber.
- II. 0·1194 Grm. lieferten ebensobehandelt 0·0382 Grm. Silber.
- III. 0·219 Grm. nach Kupfer verbrannt lieferten 0·2292 Grm. CO_2 und 0·0575 Grm. H_2O .
- IV. 0·198 Grm. lieferten nach Dumas bei $18^\circ C.$ und 750 Mm. Barometerstand 21 CC. Stickgas.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_6H_2(NO_2)_2N(CH_3)_2AgO$
Ag.	32·04	31·99	—	—	32·33
C	—	—	28·54	—	28·74
H	—	—	2·8	—	2·4
N	—	—	—	12·3	12·57

Baryumsalz. Dasselbe wurde in orangerothen Krystallen, durch Fällen des Ammonsalzes mittelst Chlorbaryumlösung, Absaugen etc. und Umkrystallisation aus Wasser gewonnen.

- I. 0·212 Grm. mit SO_4H_2 eingedampft, geglüht lieferten 0·0809 SO_4Ba .

- II. 0·2278 Grm. gaben ebenso behandelt 0·0870 Grm. SO_4Ba .
 III. 0·2484 Grm. gaben nach Kopfer 0·2782 Grm. CO_2 und
 0·0823 Grm. H_2O

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BaN}_6\text{O}_{10} + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Ba.	22·43	22·45	—	22·24
C	—	—	30·54	31·1
H	—	—	3·67	3·1

Das Bleisalz stellt hellgelbe in siedendem H_2O schwer lösliche Blättchen vor, das Kupfersalz bildet einen hellgrünen Niederschlag, der von Wasser in nicht erheblicher Menge gelöst wird.

Verhalten gegen Alkalien.

Kocht man in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben das vorher beschriebene Dinitrodimethylamidophenol mit verdünnter Kalilauge, so entweicht sofort ein dem Ammon ähnlich riechendes Alkali, welches in verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit Platinchlorid gefällt wurde. Der so erhaltene Niederschlag zeigte die dem Dimethylaminplatin-salmiak eigen-thümliche Farbe und Krystallform.

0·2292 Grm. gaben geglüht 0·0892 Grm. Platin.

	Gefunden	Berechnet für
		$(\text{C}_2\text{H}_8\text{NCl})_2 + \text{PtCl}_4$
Pt.	38·91	38·92

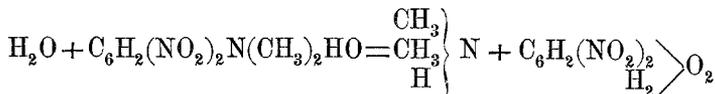
In welchen Mengen entsteht nun bei dieser Reaction Dimethylamin?

Um diese für die Structur des Phenolderivats wichtige Frage beantworten zu können, wurde das bei der Zersetzung durch verdünnte Kalilauge entstandene Dimethylamin in ein bestimmtes Volumen titrirter Schwefelsäure aufgefangen und die unverändert gebliebene Säure mit einer gestellten Kalilauge zurückgemessen.

0·2343 Grm. benötigten zur Sättigung 9 CC. Schwefelsäure.

Gefunden	Berechnet (nach folgender Gleichung)
(CH ₃) ₂ HN 20	19·82

Die Zersetzung des Dinitrodimethylamidophenols geht also mit Alkalien nach folgender Gleichung vor sich.



Neben Dimethylamin entsteht ausschliesslich Dinitroresorcin. Kocht man die alkalische Lösung und säuert dieselbe an, so bleibt dieselbe klar, vorausgesetzt, dass die Reaction eine vollständige gewesen; ist aber noch unverändertes Dimethylamidophenol vorhanden, so bleibt in der heissen Lösung ein Niederschlag suspendirt.

Nach ungefähr einer halben Stunde ist die Einwirkung des Alkali beendet, man lässt erkalten, säuert an, wo dann sich ein in glänzenden gelben Blättchen krystallinischer Niederschlag ausscheidet, dieselben besitzen einen grünlichen Schimmer und können aus heissem H₂O umkrystallisirt werden. Sie sind in Weingeist zerfliesslich und wurden desshalb aus einem Gemenge von Weingeist und Wasser gereinigt, schmelzen unzersetzt bei 145° C. und sind identisch mit dem von Benedikt¹ dargestellten Dinitroresorcin.

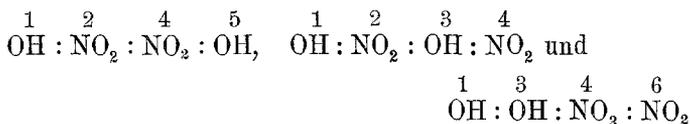
- I. 0·2095 Grm. gaben nach Kopper verbrannt 0·1603 Grm. CO₂ und 0·0337 Grm. H₂O.
 II. 0·1554 Grm. gaben verbrannt 0·2058 Grm. CO₂ und 0·0331 Grm. H₂O.
 III. 0·1572 Grm. gaben bei 16° C. und 743 Mm. Druck 19·6 CCN.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂ O ₂
	I.	II.	III.	
C	35·64	36·1	—	36·00
H	2·33	2·36	—	2·0
N	—	—	14·2	14·0

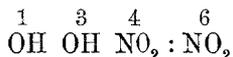
¹ Monatshefte, 2.

Da im Resorcin die eine Hydroxylgruppe die Metastellung zur anderen einnimmt, da ferner die Stellung der beiden Nitrogruppen im Dinitrodimethylanilin 2 : 4 ist, so ergeben sich hieraus für dieses Dinitroresorcin folgende Structurformeln:



und für die entsprechenden Dimethylamidoderivate tritt an Stelle der Hydroxylgruppe bei 3 und 5 der Rest N(CH₃)₂.

Da Dr. Benedikt¹ für das von ihm durch Oxydation des Dinitroresorcins erhaltene Dinitroderivat die Stellungen



angenommen, so kommt, da eine vergleichende Untersuchung die Identität beider Verbindungen, trotz kleiner Verschiedenheiten ergeben hat, dieselbe Strukturformel unserem Dinitroderivate zu. Dr. Benedikt war so gefällig, uns eine hinreichende Menge seines Dinitroresorcins zur Verfügung zu stellen, und uns hiedurch die Arbeit zu erleichtern.

Der Schmelzpunkt beider Verbindungen differirt um 3° C. da das aus Resorcin dargestellte Präparat bei 142° C. schmilzt; ebenso zeigte dieses ein reine gelbe Farbe, während das unserige einen Stich grünlicher Färbung besitzt.

Die aus beiden Verbindungen dargestellten Baryum-, Kalium- und Silbersalze zeigten gleiches Aussehen und Eigenschaften; endlich entstand durch gemässigte Nitrirung ebenfalls aus unserer Säure Styphninsäure.

Baryumsalz. Durch Aufkochen mit CO₃Ba, Filtriren erhielten wir eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Dieselbe zeichnete sich durch Schwerlöslichkeit aus und gleicht vollkommen der von Benedikt beschriebenen.

0·171 Grm. gaben mit Schwefelsäure eingeengt geglüht 0·1172 Grm. Baryumsulfat.

Gefunden
Ba 40·29

Berechnet für:
C₆H₂(NO₂)₂BaO₂
40·89

¹ Berichte B. 16.

Kaliumsalz. Gelbe Nadeln in H_2O sehr leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. Die aus Weingeist umkrystallisirte, am Wasserbade getrocknete Verbindung wurde analysirt

0·153 Grm. gaben mit SO_4H_2 eingeeengt und geglüht 0·0937 Grm. Kaliumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2K_2O_2 + 1/2H_2O$
Ka. 27·4	27·3

Silbersalz. Hellrother Niederschlag, der nachdunkelt, in heissem Wasser schwer löslich, wird durch Zersetzung der Kaliumverbindung mit Silbernitrat erhalten.

0·224 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, lieferten, mit Salpetersäure ins Rohr eingeschlossen, auf 220—40° C. erhitzt 0·1479 Grm. AgCl.

Gefunden	Berechnet für: $C_6H_2(NO_2)_2 \left. \begin{array}{l} \text{Ag}_2 \\ \text{O}_2 + H_2O \end{array} \right\}$
Ag. 49·86	50·0

Da ferner Dinitroresorcin mit verdünnter Salpetersäure Styphninsäure geben soll, so wurde unsere Verbindung mit 1 Gew. Säure und 10 Gew. Wasser einige Zeit gekocht; nachdem die Flüssigkeit gelb geworden, scheidet sich bald eine citronengelbe Säure aus, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt identisch mit dem Trinitroresorcin gefunden wurde. Dieselbe schmolz bei 175° C., wurde aus einer kaltgesättigten wässrigen Lösung durch Säurezusatz als Krystallpulver gefällt.

Mit Zinn und HCl reducirt erhielt man das von Schreder¹ beschriebene Zinndoppelsalz der entsprechenden Amidoverbindung.

Nach Ausfällen des Zinns mit H_2S und entsprechender Einengung des Filtrats erhielten wir bei Zusatz von Eisenchlorid die so charakteristische Amidodiimidverbindung in der Form brauner blau glänzender Krystalle.

I. 0·1713 Grm. gaben nach Kupfer verbrannt 0·1841 Grm. CO_2 ; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

¹ Ann. 158 pag. 244.

II. 0·1791 Grm. gaben 0·1916 Grm. CO₂ und 0·0284 Grm. H₂O.

III. 0·135 Grm. gaben bei 15° C. 748 Mm. Barometerstand 20 CC N.

	Gefunden			Berechnet für C ₆ H ₃ N ₃ O ₈
	I.	II.	III.	
C.	29·3	29·17	—	29·3
H.	—	1·7	—	1·22
N.	—	—	17·2	17·1

Styphninsaures Baryum¹. Orangerothe rhombische Prismen, welche selbst in kochendem H₂O schwer löslich sind.

0·3259 Grm. gaben geglüht 0·1901 Bariumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ HBaN ₃ O ₈ +H ₂ O
Ba.	34·3	34·42

Styphninsaures Kalium. Orangerothe Nadeln, welche in kaltem H₂O schwer löslich, wurden bei 120° getrocknet wasserfrei² gefunden.

0·166 gaben mit SO₄H₂ eingeeengt, geglüht 0·091 Grm. Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ HKa ₂ N ₃ O ₈
Ka.	24·58	24·4

Wie aus dem Vorhergehenden folgt, ist das hier eben beschriebene Dinitrodimethylamidophenol als das Methylderivat eines Dinitroamidophenols zu betrachten. Da die gewöhnliche Pikraminsäure die Amidogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthält, so wäre durch Behandlung mit Alkalien ein Dinitroderivat des Brenzcatechins zu erwarten.

¹ Stenhouse fand im Baryumsalz 3 Molek. H₂O.

² Merz u. Zetter fanden, dass das Salz bei 120° C. noch 1/2 Molekül H₂O enthält. B. 12, 2088.