

Über einige neue Pikrate.

Von Alois Smolka.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. December 1885.)

Von pikrinsauren Salzen ist zwar eine grössere Anzahl solcher bekannt, in denen die Pikrinsäure an unorganische Basen gebunden ist, dagegen sind Pikrate mit organischen Basen verhältnissmässig nicht so zahlreich beschrieben, was wohl den Hauptgrund in der Thatsache haben dürfte, dass die Pikrinsäure mit vielen organischen Verbindungen, die nicht scharf ausgesprochenen basischen Charakter besitzen, nur schwierig Salze bildet, die noch überdies ziemlich leicht — z. B. beim Erwärmen mit Wasser — wieder in Säure und Basis zerfallen.

Da aber die pikrinsauren Salze in der Regel gut krystallisiren und sogar oft ausnehmend schöne Eigenschaften, wie Farbenschimmer u. dergl. zeigen, fühlte ich mich versucht, einige Pikrate mit organischen Basen zu studiren, welche bis jetzt noch nicht beschrieben wurden.

Die nachfolgenden Salze sind sämmtlich aus alkoholischen Lösungen krystallisirt, und zwar wurde hiezu Alkohol von 95 Gewichtsprocenten verwendet.

Pikrinsaures Äthylamin.

Zur Darstellung des Salzes wurde ein Strom von trockenem Äthylamin, (aus salzsaurem Äthylamin durch Erwärmen mit Ätzkali erzeugt), in eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure bis zum Verwalten des Amins eingeleitet und dann diese Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Das Pikrat schied sich dabei in schönen prismatischen Krystallen aus, die ohne besondere Schwierigkeiten zu bedeutenderer Grösse gezogen werden konnten. Aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure

getrocknet, hatte das pikrinsaure Äthylamin bei der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung ergeben:

1. 0·3320 Grm. Substanz gaben 0·4259 Grm. CO_2 , entsprechend 0·11615 Grm. C = 34·99% C und 0·1125 Grm. H_2O = 0·0125 Grm. oder 3·77% H.¹

2. 0·2025 Grm. Salz lieferten nach der Dumas'schen Methode verbrannt unter Anwendung des Zulkowsky'schen Apparates bei 726 Mm. Barometerstand und 19° C Temperatur 37·2 CC. N, entsprechend 0·04173 Grm. oder 20·61% N. Für das Äthylaminpikrat = $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ werden

	erfordert:	gefunden:
C_8 96	35·04%	34·99%
H_{10} 10	3·65 „	3·77 „
N_4 56	20·43 „	20·61 „

Aus Alkohol erhält man das Salz in gelben Krystallen von prismatischem Habitus, deren Endflächen roth sind.² Die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle stellen dünne, lange, gelbe Prismen vor, ohne rothe Endflächen; beim raschen Abkühlen einer concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich ein Gefilz von gelben, haarfeinen Nadeln aus und später schiessen die längeren dünnen Prismen an. Durch Behandeln mit heissem Wasser wird das pikrinsaure Äthylamin nicht zersetzt; denn beim Eindampfen der wässrigen Lösung am Wasserbade entwickelt sich keine Spur von Äthylamin und die verschiedenen Krystallisationen, welche man aus Wasser erhält, zeigen von Anfang bis zu Ende beim Erhitzen mit Ätzlauge denselben Amingehalt.

Löslichkeit in Alkohol von 95 Gew. %/0: 18·364 Grm. Lösung von 16° C. hinterliessen 0·580 Grm. Salz; 100 Theile

¹ Die Verbrennung geschah immer im Bajonnetrohr mit vorgelegtem Cu, die Stickstoffbestimmung stets nach Dumas unter Anwendung des Zulkowsky'schen Apparates.

² So weit ohne krystallographische Bestimmung zu entscheiden möglich, scheinen die Gestalten monoklin zu sein und zwar würden sie bei der Annahme, dass die Klinodiagonale parallel zu der einen grösseren Endfläche läuft, die wahrscheinliche Combination eines basischen Pinakoides mit dem positiven Hemiorthodoma abgeben, welche beiden Flächen ein Prisma begrenzen, dessen im klinodiagonalen Hauptschnitt gelegenen Kanten durch ein Orthopinakoid abgestumpft sind.

Alkohol lösen demnach 3·26 Theile Salz oder 1 Theil des letzteren löst sich bei 16° C in 30·7 Theilen Alkohol. Es löst sich also in Alkohol nicht schwierig auf; bedeutend schwieriger wird es von Wasser aufgenommen, wie folgende Löslichkeitsbestimmung zeigt: 16·653 Grm. der wässerigen Lösung von 16° C. hinterliessen beim Verdunsten 0·246 Grm. Salz; es lösen also 100 Theile Wasser 1·49 Theile Salz, oder was dasselbe ist: 1 Theil Salz löst sich bei 16° C. in 66·7 Theilen Wasser.

Das Äthylaminpikrat schmilzt bei 165° C. zu einer orangegelben Flüssigkeit, welche sich schon bei 169° unter Braunfärbung zersetzt.

Pikrinsaures Asparagin.

Asparagin löst sich bekanntlich in starkem Alkohol so gut wie gar nicht auf; wird es aber in heisse alkoholische Pikrinsäure eingetragen, so findet sofortige Lösung statt; nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Gruppen von schönen prismatischen Krystallen aus. Dieselben wurden einigemal aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schliesslich im Vacuum getrocknet.

Ihre Elementaranalyse zeigte, dass sie folgende Zusammensetzung besitzen:

1. 0·456 Grm. Salz lieferten bei der Verbrennung 0·5605 Grm. CO₂, entsprechend 0·15286 Grm. oder 33·52 % C. und 0·1290 Grm. H₂O, d. s. 0·01433 Grm. H = 3·14 % H.

2. 0·2223 Grm. Substanz gaben bei Verbrennung nach der Dumas'schen Methode und Messen des Gases im Zulkowsky'schen Apparat unter 727·5 Mm. Luftdruck und bei 18° C. 38·4 Cc. N = 0·04331 Grm. oder 19·48 % N.

Für das pikrinsaure Asparagin = C₄H₈N₂O₃·C₆H₂(NO₂)₃ OH wird

	verlangt;	gefunden:
C ₁₀ ..120....	33·24%	33·52%
H ₁₁ .. 11....	3·05	3·14
N ₅ .. 70....	19·39	19·48

Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in schönen, gelben Prismen, die einen sehr lebhaften Glanz besitzen und einen grünen und violetten Schiller zeigen; aus Wasser erhält man sie in feinen, gelben Nadeln. In kaltem Alkohol löst sich das Salz ziemlich

schwer auf, leichter in heissem. 18·4205 Grm. einer alkoholischen Lösung hielten bei 16·5° C. 0·405 Grm. Substanz, oder: 100 Theile Alkohol (95 Gew. %/%) lösen 2·248 Theile Salz, oder: 1 Theil Salz löst sich bei 16·5° C. in 44·48 Theilen Alkohol von der angegebenen Stärke. — 20·202 Grm. wässriger Lösung von 14·5° C. hinterliessen 0·244 Grm. Salz, d. h.: 100 Theile Wasser lösen 1·222 Theile Salz, oder: 1 Theil Salz bedarf zur Lösung 81·8 Theile Wasser von 14·5° C. In Wasser ist also die Löslichkeit noch bedeutend geringer wie in Alkohol.

Beim Erhitzen auf etwa 180° C. erfolgt Zersetzung, indem eine bei dieser Temperatur eintretende Braunfärbung die beginnende Zersetzung des pikrinsauren Asparagins anzeigt; zugleich sublimirt daraus Pikrinsäure, die sich an den kälteren Stellen des Röhrchens als Beschlag ansetzt. Ein Schmelzen findet aber bei dieser Temperatur und selbst bei 200° C. noch nicht statt.

Pikrinsaurer Harnstoff.

Hlasiwetz¹ hatte vor längerer Zeit über einige Salze des Harnstoffs mit organischen Säuren berichtet. In dieser Abhandlung steht pag. 209 und 210 wörtlich:

„...Sonderbarer Weise gibt aber auch die Nitrophenissäure keine Harnstoffverbindung, während die der Oxypikrinsäure sehr leicht zu erhalten ist. Löst man Nitrophenissäure und Harnstoff zu äquivalenten Mengen, so krystallisirt aus der Lösung sehr schnell die Säure wieder heraus, die gelb gefärbte Mutterlauge liefert wieder Harnstoff.“

„Löst man die Substanzen so, dass der Harnstoff im Überschuss sich befindet, so krystallisirt die Lauge erst nach längerer Zeit, die Krystalle aber sind Harnstoff, die Mutterlauge enthält die Säure, die zuletzt mit Harnstoff durchwachsen, anschießt. . .“

Lea² hat dagegen die Beobachtung gemacht, dass sich aus einer Lösung von Harnstoff in Pikrinsäure luftbeständige, fächerförmige Aggregate gelber Krystallnadeln ausscheiden; er unterzog sie indessen keiner weiteren Untersuchung.

¹ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Bd. XX., Jahrg. 1856, pag. 207.

² Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. Jahrg. 1858, pag. 414.

Ich versuchte nun dieses Salz durch Vermischen und Verdunsten von alkoholischen Lösungen, welche Harnstoff und Pikrinsäure in äquivalenten Mengen enthielten, darzustellen und bekam auf diese Weise gelbe Krystallnadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus 95⁰/₀igem Alkohol im Vacuum getrocknet wurden.

Die Analyse dieses Präparates führte zu folgenden Resultaten:

1. 0·4448 Grm. Substanz gaben 0·470 Grm. CO₂ = 0·12818 Grm. C und 0·106 Grm. H₂O = 0·01177 Grm. H, d. s. 28·82⁰/₀ C und 2·65⁰/₀ H.

2. 0·1538 Grm. Substanz gaben bei 21° C und 730·5 Mm. Barometerstand 33·8 CC. N, d. s. 0·03788 Grm. = 24·63⁰/₀ N.

Für das Carbamid-Pikrat = CO(NH₂)₂·C₆H₂(NO₂)₃OH.

	Berechnet:		Gefunden:
C ₇ 84	29·07 ⁰ / ₀	28·82 ⁰ / ₀
H ₇ 7	2·42	2·65
N ₅ 70	24·22	24·63

Es existirt also thatsächlich pikrinsaurer Harnstoff, nur muss man dieses Salz aus alkoholischer Lösung krystallisiren, denn aus Wasser erhält man die beiden Componenten wieder getrennt; für diesen Fall behält Hlasiwetz,¹ der offenbar unter diesen Umständen arbeitete, — aus der citirten Abhandlung ist das nämlich nicht ersichtlich — vollkommen Recht. Als ich einen Versuch anstellte, den pikrinsauren Harnstoff aus wässriger Lösung zu krystallisiren, trafen die von Hlasiwetz angeführten Momente genau ein und ich erhielt nicht das gewünschte Salz.

Der pikrinsaure Harnstoff stellt feine, gelbe, nadelförmige Krystalle dar, die, in Masse gesehen, einen seidenähnlichen Glanz und violetten Schimmer zeigen. In Alkohol ist das Salz leicht löslich, in Wasser schwieriger. 18·880 Grm. alkoholischer Lösung von 18° C. enthielten 1·086 Grm. Salz, oder: 100 Theile 95⁰/₀igen Alkohol lösen bei 18° C. 6·103 Theile pikrinsauren Harnstoff, oder: 1 Theil der Verbindung bedarf 16·385 Theile Alkohol zu seiner Lösung. — Von Wasser sind bei 18·5° C. 54 Theile

¹ L. c.

erforderlich, um 1 Theil des Salzes in Lösung zu bringen, aber beim Verdunsten der Lösung scheidet sich zuerst Pikrinsäure in gelben Nadeln aus, die zu federartigen Gebilden aggregirt sind, während später aus der Mutterlauge lange Krystalle von Harnstoff anschliessen. Durch Wasser wird die Verbindung also zersetzt. Auch von Äther wird der pikrinsaure Harnstoff aufgenommen, indessen findet die Auflösung nur schwierig statt.

Das Carbamid-Pikrat schmilzt bei 142° C. zu einer braunen Flüssigkeit und erleidet dabei eine Zersetzung. —

Einmal wurden auch 2 Äquivalente Pikrinsäure auf 1 Äquivalent Harnstoff in Alkohol aufgelöst und die Lösung verdunstet; darnach schieden sich zwei Krystallisationen aus; zuerst rein gelbe, zu federähnlichen Gebilden gruppirte Nadeln, die $18 \cdot 46\%$ N enthielten, daher Pikrinsäure waren; die zweite Krystallisation bestand aus feineren, violett schimmernden Nadeln mit $24 \cdot 62\%$ N und war sonach pikrinsaurer Harnstoff.

Pikrinsaures Anilin.

Über ein Pikrat des Anilins fand ich in der mir zugänglichen chemischen Literatur nirgends mit analytischen Daten belegte Angaben; bloss in Fehling's Neuem Handwörterbuch¹ steht eine Notiz, welche besagt, dass der citronengelbe Niederschlag, den eine überschüssige alkoholische Pikrinsäurelösung mit Anilin erzeugt, sich in kochendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten krystallisirt.

Ähnlich wurde bei der Darstellung des Anilinpikrates verfahren; nach dem Versetzen einer heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung mit etwas weniger Anilin, als der äquivalenten Menge entspricht, scheidet sich beim Stehen ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Wendet man einen Überschuss von Anilin an, so erhält man eine orange gefärbte Flüssigkeit, die erst nach bedeutender Concentration eine Krystallisation gibt; übrigens besitzen die auf beiderlei Art dargestellten Präparate einerlei Zusammensetzung.

Das im Vacuum getrocknete Salz hatte bei der Elementaranalyse folgende Resultate ergeben:

¹ I. Bd. pag. 579.

1. 0·3241 Grm. Substanz lieferten 0·5298 Grm. CO_2 , entsprechend 0·14459 Grm. oder 44·58 % C. und 0·0985 Grm. H_2O , entsprechend 0·01094 Grm. = 3·38 % H.

2. 0·206 Grm. Salz gaben, im Zulkowsky'schen Apparat gemessen, bei 735·5 Mm. Druck und 22·5° C. Temperatur 31·6 CC. N = 0·03558 Grm. oder 17·27 % N.

Das pikrinsaure Anilin = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

	Verlangt:	Gefunden:
C_{12} 144	44·72 %	44·58 %
H_{10} 10	3·11	3·38
N_4 56	17·39	17·27

Die Verbindung scheidet sich beim raschen Abkühlen einer concentrirten, etwas überschüssige Pikrinsäure enthaltenden, alkoholischen Lösung als gelbes Krystallmehl ab; nach dem Umkrystallisiren erhält man durchsichtige Krystalle, die im durchfallenden Licht gelb sind, im auffallenden aber eine braungelbe Farbe zeigen; es ist mit Schwierigkeit verbunden, solche grössere Krystalle zu ziehen, weil das pikrinsaure Anilin leicht übersättigte Lösungen bildet, die dann bei einer Erschütterung oder plötzlichen Abkühlung zu einem Magma von kleinen gelben Krystallen erstarren.

15·631 Grm. alkoholischer Lösung enthalten bei 15° C. 1·212 Grm. pikrinsaures Anilin; es lösen also 100 Theile 95 % igen Alkohols 8·405 Grm. Salz oder 1 Theil Salz bedarf 11·9 Theile Alkohol von der angegebenen Stärke und Temperatur zu seiner Lösung. In Wasser ist die Löslichkeit gering; 19·187 Grm. Lösung von 17·5° C. hinterliessen 0·086 Grm. Salz, oder: 100 Theile Wasser lösen 0·45 Theile Salz, oder: 1 Theil Salz löst sich in 222·1 Theilen Wasser von 17·5° C.

Wird die gekochte wässerige Lösung verdunstet, so hinterbleibt ein braun gefärbter, schmieriger Rückstand, woraus hervorgeht, dass die Verbindung durch kochendes Wasser zersetzt wird.

Bei 165° C. schwärzt sich das pikrinsaure Anilin unter Zersetzung.

Pikrinsaures Para-Toluidin.

Dieses Salz bietet hinsichtlich seiner Darstellung viel Ähnliches mit dem vorhergehenden; auch hier ist es zweckmässig,

die Krystalle aus Lösungen zu ziehen, die einen kleinen Überschuss von Pikrinsäure enthalten; aus äquivalenten Gemischen von Säure und Basis währt es lange Zeit, bis man Krystalle erzielt; in der Regel scheidet sich aus solchen concentrirten, genau neutralen Gemischen zum Schlusse ein Gefilz feiner Nadeln aus, die nur schwierig beim Umkrystallisiren grössere Individuen geben. Aus schwach saurer Lösung erhält man hingegen mit Leichtigkeit grössere Prismen.

Das im Vacuum getrocknete Salz ergab bei der Elementaranalyse Folgendes:

1. 0·341 Grm. Substanz lieferten 0·579 Grm. $\text{CO}_2 = 0·1579$ Grm. oder 46·31 % C. und 0·112 Grm. H_2O , d. s. 0·01244 Grm. oder 3·65 % H.

2. 0·226 Grm. Salz gaben im Zulkowsky'schen Apparat bei 732 Mm. Barometerstand und 21° C. Temperatur 33·8 CC. N, entsprechend 0·03797 Grm. oder 16·80 % N.

Das pikrinsaure Para-Toluidin = $\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

	Verlangt:	Gefunden:
C_{13}156.....	46·43 %	46·31 %
H_{12} 12.....	3·57	3·65
N_4 56.....	16·67	16·80

Aus Alkohol krystallisirt das Salz in langen, flachen, leicht zerbrechlichen Prismen, die eine lichtgelbe Farbe besitzen und einen schönen grünen und violetten Reflex zeigen; in Alkohol sind sie, wie aus nachfolgender Bestimmung hervorgeht, sehr leicht löslich. 14·465 Grm. einer Lösung von 18° C. in 95%igem Alkohol hielten 2·925 Grm. Salz, d. h. 100 Theile Alkohol lösen 23·325 Theile Salz oder 1 Theil Salz löst sich bei 18° C. in 4·29 Theilen Alkohol. Das pikrinsaure Para-Toluidin bildet mit noch grösserer Leichtigkeit wie das Anilinsalz übersättigte Lösungen, die durch eine äussere Veranlassung zum Erstarren gebracht, zu einem Filz von haarfeinen, gelben Nadeln gesteben; aus Lösungen, welche einen kleinen Überschuss von Pikrinsäure enthalten, lassen sich aber leicht grössere Krystalle bekommen.

In Wasser ist dieses Pikrat nur um ein wenig mehr löslich, als das vorige: 22·687 Grm. einer wässrigen Lösung von

18·5° C. hinterliessen 0·122 Grm. Substanz; es lösen also 100 Theile Wasser 0·54 Theile Salz, oder: 1 Theil Salz bedarf 185 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur zur Lösung. Übrigens verhält sich die wässerige Lösung des Salzes ganz ähnlich, wie beim Anilinpikrat angegeben ist; auch hier findet beim Kochen Zersetzung statt, die sich schon durch den Geruch des entweichenden Dampfes verräth.

Bei 169° C. schmilzt die Verbindung und färbt sich dabei, indem sie sich zerlegt, braun.

Pikrinsaures α -Naphthylamin.

Mischt man die warmen alkoholischen Lösungen von äquivalenten Mengen Pikrinsäure und Naphthylamin, so scheidet sich das Salz beim Erkalten des Gemisches als feines, grüngelbes Krystallpulver aus; dasselbe wurde wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schliesslich aus verdünnter Lösung nach dem theilweisen Verdunsten des Weingeistes in grösseren, büschelig angeordneten Prismen erhalten.

Das im Vacuum getrocknete Salz hatte nachstehende Zusammensetzung:

1. 0·266 Grm. Substanz gaben 0·5017 Grm. CO₂, entsprechend 0·13683 Grm. C. = 51·44 % C. und 0·0853 Grm. H₂O, d. s. 0·00948 Grm. oder 3·56 % H.

2. 0·2310 Grm. Salz gaben nach der Dumas'schen Methode verbrannt bei 738 Mm. Druck und 23° C. Temperatur im Zulkowsky'schen Apparat 31 CC. N = 0·03487 Grm. oder 15·20 % N.

Pikrinsaures Naphthylamin = C₁₀H₉N. C₆H₂(NO₂)₃HO

	Erfordert:	Gefunden:
C ₁₆192.....	51·61 %	51·44 %
H ₁₂ 12.....	3·23	3·56
N ₂ 56.....	15·05	15·20

Aus Alkohol krystallisirt das Salz in grüngelben, stark glänzenden Prismen, die zu Büscheln vereinigt sind; das zerriebene Pulver ist rein gelb. 16·635 Grm. einer Lösung in Alkohol (95 %) von 20° C. gaben 0·6443 Grm. Salz, — also lösen 100 Theile Alkohol 4·029 Grm. Salz, oder: 1 Theil pikrinsaures

Naphtylamin löst sich bei 20° C. in 24·82 Theilen Alkohol von 95 %. Auch in Wasser ist die Verbindung löslich aber nur sehr schwierig: 39·1568 Grm. wässriger Lösung von 20° C. hinterliessen 0·0351 Grm. Salz, d. h.: 100 Theile Wasser lösen 0·0897 Theile Salz oder 1 Theil des Pikrates löst sich in 1114·5 Theilen Wasser von 20° C. In heissem Wasser ist das pikrinsaure α -Naphtylamin viel leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in grüngelben, seidenglänzenden, sehr feinen Nadeln aus; eine Zersetzung erleidet es dabei nicht; denn eine Elementaranalyse des aus Wasser zweimal umkrystallisirten Salzes führte zu folgenden Zahlen:

0·3293 Grm. exsiccatorrockener Substanz gaben 0·6196 Grm. CO₂ = 0·16898 Grm. oder 51·32 % C. und 0·0965 Grm. H₂O, entsprechend 0·01072 Grm. = 3·26 % H. Diese Werthe stimmen mit den von der Theorie verlangten gut überein.

Erst bei lange anhaltendem Kochen mit Wasser macht sich ein schwacher Geruch nach Naphtylamin bemerkbar, woraus zu folgern ist, dass das Salz von Wasser erst in Siedhitze und auch dann nur sehr langsam zerlegt wird.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 161° C.

Als zwei Äquivalente Pikrinsäure auf ein Äquivalent Amin in alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden, resultirten in ähnlicher Weise, wie beim Harnstoff angeführt wurde, zwei Krystallisationen. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren gelbgrüne Prismen und gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode 15·26 % N. (0·247 Grm. Substanz · 33 CC, N bei 738 Mm. Druck und 18·5° C. Temperatur), sie waren daher pikrinsaures α -Naphtylamin. Die später auskrystallisirten gelben Nadeln enthielten 18·37 % N und bestanden somit aus Pikrinsäure.

In gleicher Weise wie bei den bisher beschriebenen Pikraten vorgehend, versuchte ich die Pikrinsäure noch mit Diphenylamin, Terpentiöl und Campher zu vereinigen.

Beim Verdunsten der Lösungen von Pikrinsäure und Diphenylamin erhielt ich zwar aus der schon sehr concentrirten Lauge dünne, rhombisch geformte, braunschwarze Tafeln, die

sich in Alkohol mit dunkelrothbrauer Farbe auflösen; zugleich schied sich aber neben diesen Tafeln immer Pikrinsäure und weisses Diphenylamin aus und die Krystalle konnten in Folge dessen nicht analysenrein erhalten werden. Das Diphenylamin-Pikrat wird also sogar von 95 %igem Alkohol theilweise zersetzt; dies erklärt sich übrigens aus der bekannten Thatsache, wonach das Diphenylamin eine so schwache Basis ist, dass ihre Salze beim Waschen mit Wasser alle Säure verlieren;¹ da nun in den concentrirten Laugen sich naturgemäss der Wassergehalt anreichert, so muss das Pikrat schon während seines Entstehens wieder theilweise zersetzt werden.

Die braunen Krystalle werden sogar beim Übergiessen mit kaltem Wasser sofort zersetzt, indem sich Pikrinsäure löst und das Diphenylamin in Form von weissen Schuppen auf der gelben Lösung schwimmt.

Zu ganz negativen Resultaten führte das Bestreben, die Pikrinsäure mit Terpentinöl oder Campher in krystallisirten Verbindungen zu erhalten; aus ersterer Lösung schieden sich zwar fedrige gelbe Krystalle aus, — sie waren aber nach einer ausgeführten Stickstoffbestimmung reine Pikrinsäure. Campher und Säure krystallisirten aus der alkoholischen Lösung getrennt.

Nach Schluss der Arbeit finde ich, dass es Lextreit² in neuester Zeit doch gelungen ist, die Pikrinsäure mit Terpentinöl zu vereinigen, — allerdings nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 150° C.

Das allgemeine Verhalten der beschriebenen Salze weicht von jenem der übrigen Pikrate nicht ab; beim langsamen Erhitzen zersetzen sie sich ruhig, beim raschen Erhitzen erfolgt die Zerlegung unter Verpuffung, am heftigsten beim pikrinsauren Äthylamin; dabei stossen sie einen dicken, gelben Rauch aus. Die Pikrate mit schwachen Basen werden durch Behandeln mit Wasser mehr oder minder leicht zersetzt, woraus sich die

¹ Beilstein. Handb. d. organ. Chem. p. 889.

² Chem. Zeitg. Jahrg. 1885 Nr. 88, p. 1580.

Nothwendigkeit ergibt, dieselben aus alkoholischen Lösungen darzustellen; dass sie durch Zusatz von Laugen unter Freiwerden der Basis zerlegt werden, ist nach dem Gesagten selbstverständlich.

Endlich wurden die alkoholischen Lösungen dieser Pikrate anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt; dies geschah in der Absicht, um sie durch eine derartige Behandlung in die correspondirenden Salze der Pikraminsäure überzuführen; indessen trat in keinem Falle die für die pikraminsauren Salze charakteristische Rothfärbung der Lösung ein. Nach Zusatz von Ammoniak zu der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung stellte sich allerdings die rothe Farbe sofort intensiv ein, aber sie rührte von pikraminsaurem Ammoniak her; denn als z. B. eine solche Lösung des Naphtylamin-Pikrats in gelinder Wärme verdunstet wurde, war neben dunklem pikraminsauren Ammoniak ausgeschiedenes lichtiges Naphtylamin sehr deutlich zu erkennen und verrieth sich schon durch seinen Geruch ganz sicher.
