

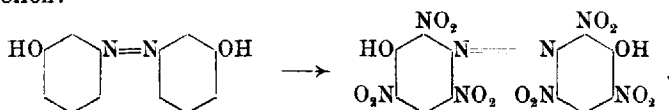
**Über Azopikrinsäure**  
(2,2',4,4',6,6'-Hexanitro-5,5'-dioxyazobenzol).

Von

**K. Elbs und Fr. Schliephake.**

(Eingegangen am 19. August 1922.)

Die bequeme Darstellung von m-Diaminoazobenzol durch die elektrochemische Reduktion des m-Nitranilins<sup>1)</sup> und die glatte Umwandlung desselben in m-Azophenol<sup>2)</sup> eröffnete einen Weg zur Gewinnung der lange gesuchten Azopikrinsäure. Zunächst aber wurden in der Hauptsache sowohl durch Nitrierung von m-Azoanilin wie von m-Azophenol andere, kompliziertere Stoffe erhalten<sup>3)</sup>, worüber später berichtet werden soll. Nunmehr ist es gelungen, durch Nitrierung des m-Azophenols mit Kalisalpeter und Schwefelsäure die Azopikrinsäure darzustellen:



4 g m-Azophenol werden unter Eiskühlung und starkem Schütteln in eine Mischung von 12 g Salpeter und 60 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure allmählich eingetragen. Das Gemisch färbt sich unter Lösung des Azophenols dunkelrot, scheidet einen Teil des Nitroproduktes aus, wird nach zwei- bis dreistündigem Stehen bei Zimmerwärme unter guter Wasserkühlung in einen Liter Wasser eingegossen und diese Lösung mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der durch Destillation auf etwa 400 ccm eingengten Benzollösung krystallisiert nach einigen Stunden die Benzolverbindung der Azopikrinsäure in

<sup>1)</sup> K. Elbs u. O. Kopp, Z. f. Elektrochem. 5, 110 (1898/99).

<sup>2)</sup> K. Elbs u. W. Kirsch, dies. Journ. [2] 67, 266 (1903).

<sup>3)</sup> H. Fromandi, Diss. Gießen 1920.

gut ausgebildeten, flachen, tief blutroten Prismen aus. Durch Trocknen bei 80—90° geben diese Krystalle das Benzol ab und zerfallen in ein gelbrotes Pulver von reiner Azopikrinsäure; die Ausbeute beträgt etwa 60% der berechneten Menge.

Azopikrinsäure schmilzt bei vorsichtigem Erwärmen unter Zersetzung bei 238—239°, verpufft heftig bei raschem Erhitzen und ist in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich, gut löslich in Benzol unter Bildung einer Benzolverbindung, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und konzentrierter Salzsäure. Sie ist eine starke Säure und bildet durchweg tief gefärbte, lösliche Salze; auch das verhältnismäßig schwer lösliche Kaliumsalz ist weit löslicher als pikrinsaures Kalium. Alle Salze verpuffen bei rascher Erhitzung sehr kräftig. Die wäßrige Lösung der Säure färbt Wolle waschecht blutrot und schmeckt nicht bitter wie Pikrinsäure, sondern zusammenziehend wie Styphninsäure.

Zur Verbrennung nach Dennstedt wurde die Substanz mit sehr viel Quarzsand, zur Stickstoffbestimmung nach Dumas mit viel Kupferoxyd gemischt und äußerst vorsichtig erhitzt.

0,0847 g gaben 0,012 g CO<sub>2</sub> und 0,012 g H<sub>2</sub>O, entspr. 29,37 % C und 1,57 % H.

0,0474 g gaben 10,0 ccm N bei 24,5° und 751 mm, entsprechend 23,21 % N.

Berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>4</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>:

C	29,75
H	0,83
O	46,28
N	23,14

Gefunden:

29,37 %
1,57 „
(45,85) „
23,21 „ .

Azopikrinsäure verbindet sich in gleicher Weise wie die Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen. Die bereits erwähnte, schön krystallisierende Benzolverbindung enthält auf 1 Mol. Azopikrinsäure 2 Mol. Benzol, die bei Zimmerwärme langsam, bei 90° rasch an freier Luft abgegeben werden.

I. 0,2009 g gaben 0,0259 g = 24,39 % Benzol.

II. 0,3450 g „ 0,0840 g = 24,35 % Benzol.

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>4</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub> . 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 24,38 % C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Die rotbraun bis schwarzviolett gefärbten Salze der Azopikrinsäure sind sämtlich in Wasser löslich, ausgezeichnet

# 284 K. Elbs u. Fr. Schliephake: Azopikrinsäure.

durch vorzügliche Krystallisationsfähigkeit, und verpuffen heftig beim Erhitzen.

Azopikrinsaures Kalium, gewonnen durch Neutralisation der wäßrigen Lösung der Säure mit einer Pottaschelösung, scheidet sich beim Abkühlen in roten Blättchen ohne Krystallwasser aus und ist in kaltem Wasser nur mäßig löslich.

0,1785 g gaben 0,0560 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 14,09 % K.

Berechnet für  $C_{12}H_2O_{14}N_8K_2$ : 13,97 % K.

Azopikrinsaures Barium, aus gelöster Azopikrinsäure und Bariumcarbonat hergestellt, ist in Wasser mäßig löslich und krystallisiert in dunkelroten Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser, die es bei 100—110° vollständig verliert.

0,8944 g Bariumsalz verloren bei 110° 0,1004 g Wasser, entsprechend 11,23 %.

Berechnet für  $C_{12}H_2O_{14}N_8Ba \cdot 4H_2O$ : 11,62 %  $H_2O$ .

I. 0,2062 g Bariumsalz gaben 0,0768 g  $BaSO_4$  = 21,92 % Ba.  
II. 0,2773 g „ „ 0,0810 g  $BaSO_4$  = 21,94 % Ba.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{12}H_2O_{14}N_8Ba$ :	I.	II.
Ba	22,18	21,92	21,94 %.

Gießen, Chemisches Univ.-Labor., 12. August 1922.