

der Rückstand neutralisirt, durch Bleiacetat das Bleisalz der Fumarsäure ausgefällt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die durch heisses Wasser vom Bleisulfid getrennte Säure erwies sich nach mehrfachem Umkrystallisiren als reine Fumarsäure mit allen Eigenschaften dieser Säure. Aus 24 g Glyoxylsäure wurden 3.5 g Fumarsäure erhalten.

0.1603 g Subst. (bei 115° getrocknet): 0.2415 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₄H₄O₄. Ber. C 41.38, H 3.44.

Gef. » 40.93, » 3.87.

Die maassanalytische Bestimmung des Silbersalzes der Säure ergab:

0.0865 g des Silbersalzes verbrauchten 5.48 ccm Rhodanammoniumlösung vom Factor 0.0959 = 0.525532 Normal-ccm = 0.0567574 g Ag = 65.61 pCt. Ag.

C₄H₂O₄Ag₂. Ber. Ag 65.45.

Die Einwirkung der Glyoxylsäure auf Glykolsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure in Gegenwart von Pyridin ergab negative Resultate.

Hrn. Dr. S. Gärtner bin ich zu bestem Dank für die bei vorstehenden Versuchen mir gewährte Unterstützung verpflichtet.

9. R. Nietzki und Richard Dietschy:

Ueber Tetranitrobenzol, Dinitrosodinitrobenzol und Trinitrophenylhydroxylamin.

(Eingeg. am 8. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hr. W. Marckwald.)

Im Jahre 1887 liessen Michael und Brown¹⁾ Pikrylchlorid auf Hydroxylamin einwirken und beschreiben als Einwirkungsproduct eine Substanz, die sie als Dipikrylhydroxylamin bezeichnen.

Die vorliegende Untersuchung hat nun gelehrt, dass diese Reaction, je nach den Bedingungen, in sehr verschiedener Weise verläuft. Sie macht es ferner zweifelhaft, dass die oben genannten Forscher eine einheitliche Substanz in Händen hatten, um so mehr als die von uns erhaltenen Körper in ihrer procentischen Zusammensetzung dem Dipikrylhydroxylamin sehr nahe stehen.

Dinitrodinitrosobenzol²⁾.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 100 g Pikrylchlorid in 250 ccm Alkohol warm gelöst und eine gleichfalls alkoholische

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 35, 358.

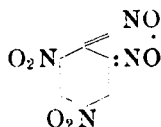
²⁾ Dieser Körper wurde im Jahre 1896 von meinem verstorbenen Assistenten P. Schröter dargestellt. 1897 habe ich auf der schweizerischen Naturforscherversammlung darüber referirt, und das Referat ist in die Verhandlungen der schweiz. naturforschenden Gesellschaft übergegangen.

R. Nietzki.

Lösung von 28 g salzsaurem Hydroxylamin hinzugefügt. Man erhitzt mässig auf dem Wasserbade und fügt allmählich in kleinen Portionen 33 g fein gepulvertes, trocknes Natriumacetat hinzu. Die Reaction vollzieht sich beim Eintragen des Acetats unter Wärmeentwicklung, und nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Productes in goldglänzenden Blättchen aus.

Der Körper ist in kaltem Wasser wenig, in heissem, sowie in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 133°.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Dinitrodinitrosobenzol vorliegt, welchem nach Analogie der Dinitrosobenzole die Constitution:



zukommen dürfte.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. C 31.85, H 0.88, N 24.77.

Gef. » 31.59, » 1.26, » 24.81.

Der Körper theilt mit den bisher bekannten Dinitrosobenzolen (Ortho- und Para-) die relativ grosse Beständigkeit.

Mit Bezug auf die Bildung der Substanz lag die Vermuthung nahe, dass hier in erster Phase ein Trinitrophenylhydroxylamin entstünde, und dass zwischen dem Hydroxylaminrest und der benachbarten Nitrogruppe eine Anhydrisation eintrete. Da aber das weiter unten beschriebene Trinitrophenylhydroxylamin keine Neigung zu einer solchen Anhydrisation zeigt, verliert diese Annahme an Wahrscheinlichkeit.

Asymmetrisches Tetranitrobenzol.

Wie Nietzki und Kehrman gezeigt haben, lässt sich das *p*-Dinitrosobenzol verhältnissmässig leicht zu *p*-Dinitrobenzol oxydiren. Das Dinitrosodinitrobenzol zeigte sich gegen die oxydirende Wirkung von Salpetersäure aller Concentrationen sehr hartnäckig. Es wird zunächst unverändert gelöst, beim Erhitzen seiner Lösung in Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht geht die Oxydation grösstentheils zu weit, und wenn alles Dinitrodinitrosobenzol verändert ist, ist auch schon der bei weitem grösste Theil verbrannt.

Zur Erhaltung des Oxydationsproductes verfährt man am besten folgendermaassen:

20 g der Dinitrosoverbindung werden in 50 g Salpetersäuremonohydrat allmählich eingetragen; wenn Alles gelöst ist, wird langsam bis zum Sieden erhitzt. Man kocht 2½–3 Stunden, lässt erkalten und giesst auf Eis. Der entstandene Körper löst sich leicht

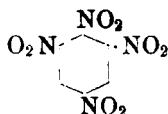
in Alkohol, Aether und Eisessig und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus ersterem Lösungsmittel den constanten Schmelzpunkt von 116° . Er bildet feine, gelbe Nadeln.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tetranitrobenzols.

$C_6H_2N_4O_8$. Ber. C 27.99, H 0.77, N 21.70.

Gef. » 27.85, » 0.91, » 21.82.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das von Nietzki und Hagenbach beschriebene asymmetrische Tetraamidobenzol, welches durch das bei 245° schmelzende Acetylderivat identificirt wurde. Es liegt hier aber somit das asymmetrische Tetranitrobenzol von der Constitution:



vor.

Mit Anilin verbindet sich das Tetranitrobenzol analog dem Trinitrobenzol zu einer eigenthümlichen molekularen Verbindung. Dieselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, rothe, bei 180° schmelzende Nadeln. Durch verdünnte Salzsäure wird dieselbe in Anilin und Tetraamidobenzol gespalten.

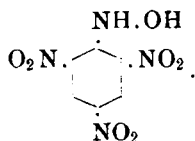
Da der Körper schon beim Trocknen Anilin verliert, konnte er nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Trinitrophenylhydroxylamin.

Während bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Pikrylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat das Dinitrodinitrobenzol als ausschliessliches Product entsteht, verläuft die Reaction ganz anders, wenn man das Natriumacetat fortlässt. Es hat sich herausgestellt, dass hier, allerdings in weniger glatter Reaction, Trinitrophenylhydroxylamin entsteht. Zur Darstellung dieser Substanz werden 50 g Pikrylchlorid mit 17 g salzsaurem Hydroxylamin und 200 ccm Alkohol 4–5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es beginnt nach dieser Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, und heftiges Stossen der Flüssigkeit macht bald ein weiteres Erhitzen unmöglich.

Vom Dinitrosodinitrobenzol unterscheidet sich der ausgeschiedene Körper durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Er löst sich, wenngleich schwieriger, in Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus Ersterem in feinen, gelben Nadeln, welche bei 174° schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Trinitrophenylhydroxylamins, welchem seiner Entstehung nach die nachstehende Constitution zukommen muss:



$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. C 29.50, H 1.63, N 22.95.
 Gef. » 29.43, » 1.85, » 23.35

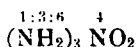
Michael und Brown haben als Pikrylhydroxylamin einen Körper beschrieben, welchen sie durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pikrinsäureäthylester erhielten. Den Schmelzpunkt desselben gaben sie auf 99—100° an, bringen jedoch für die Zusammensetzung keine analytischen Belege.

Mit Anilin bildet das Trinitrophenylhydroxylamin ein leicht zersetzliches Additionsproduct. Durch Reduction mit Zinnchlorür geht Trinitrophenylhydroxylamin in unsymmetrisches Tetraamidobenzol über.

Durch Schwefelammonium lässt sich eine partielle Reduction ausführen.

Dieselbe ergab ein bei 240° schmelzendes Diamidodinitrobenzol, welches sich als identisch mit einem von Nietzki und Hagenbach aus Pikramid dargestellten Körper gleicher Zusammensetzung erwies.

Demselben kommt die Stellung



zu.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr wird das Trinitrophenylhydroxylamin in Tetranitrobenzol übergeführt.

Isopikrinsäure.

Sehr merkwürdig ist die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trinitrophenylhydroxylamin.

Zu einer Lösung von 10 g des Körpers in 250 ccm Alkohol setzt man tropfenweise eine Lösung von 3 g Kalihydrat in Alkohol. Die Flüssigkeit nimmt eine dunkelbraune Farbe an und nach einiger Zeit scheiden sich braunrothe Krystalle eines Kaliumsalzes aus. Durch Salzsäure wird aus der wässrigen Lösung desselben die freie Säure abgeschieden, welche aus Wasser und Alkohol in dunkelgelben, bei 117—118° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Trinitrophenols; von der Pikrinsäure war dasselbe jedoch in jeder Hinsicht verschieden.

Obwohl die Differenz des Schmelzpunktes nur etwa 4—5° beträgt (Pikrinsäure 122°), zeigt sich eine auffallende Verschiedenheit

im Verhalten der Salze. Kaliumpikrat bildet schwefelgelbe, sehr schwer lösliche Nadeln. Das Kaliumsalz der isomeren Säure krystallisirt in braunen Blättchen, welche einen stark violetten Flächenschimmer zeigen. Seine Löslichkeit in Wasser ist etwa dreimal so gross als die des Kaliumpikrats.

Die Analyse der Isopikrinsäure und ihres Kaliumsalzes ergab folgende Zahlen:

$C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 31.44, H 1.30, N 18.34.

Gef. » 31.34, » 1.76, » 18.66.

$C_6H_2N_3O_7K$. Ber. K 14.60. Gef. K 14.49.

Die Bildung eines von der Pikrinsäure verschiedenen Trinitrophenols ist hier nicht ganz leicht verständlich¹⁾. Der Hydroxylaminrest sollte an der Stelle des Chloratoms des Pikrylchlorids stehen, und durch Verseifen mit Alkalihydrat müsste dann Pikrinsäure gebildet werden. Es muss demnach schon bei der Bildung des Trinitrophenylhydroxylamins oder bei der Alkalibehandlung eine Platzverschiebung stattfinden. Wir vermuthen das Letztere. Wie aus den Untersuchungen von Bamberger ersichtlich, erleidet das Phenylhydroxylamin äusserst leicht Umlagerungen. So entsteht daraus bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure *p*-Amidophenol, bei der Einwirkung von Alkali Azo-, Azoxy- und Nitro-Benzol. Hier muss wohl angenommen werden, dass durch die Einwirkung von Alkali eine Nitrogruppe eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt wird, während die austretende salpetrige Säure den Hydroxylaminrest zur Nitrogruppe oxydirt.

Trinitro-Nitrosobenzol.

Oxydirt man das Trinitrophenylhydroxylamin in Eisessiglösung mit Chromsäure, so geht es in einen neuen Körper über, dessen Analysen auf die Bildung eines wasserstoffärmeren Körpers schliessen lassen. Derselbe besitzt die Zusammensetzung eines Trinitronitrosobenzols von der Formel $C_6H_2(NO_2)_3NO$.

$C_6H_2O_7N_4$. Ber. C 29.75, H 0.82, N 23.14.

Gef. » 29.46, » 1.11, » 23.32.

Diese Substanz krystallisirt aus Eisessig in grünlich-gelben, bei 198° schmelzenden Blättchen. Da hier zu Anfang eine Azoxyverbindung vermuthet wurde, führten wir eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzollösung aus, welche jedoch das obige einfache Molekulargewicht bestätigte. In zwei Bestimmungen wurden die Zahlen 230 und 229 erhalten, während das Molekül des Trinitronitrosobenzols 242 beträgt.

¹⁾ Eine nähere Untersuchung der Isopikrinsäure hat Hr. Kärger übernommen.

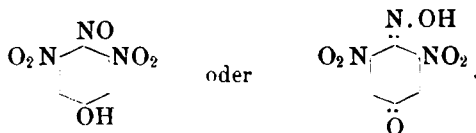
Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Substanz gegen concentrirte Salpetersäure. Hier wäre die Bildung von Tetranitrobenzol zu erwarten gewesen, doch zeigte es sich, dass die Reaction wesentlich anders verlief als beim Trinitrohydroxylamin und dem Dinitrodinitrobenzol. Durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht entsteht eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 110°.

Die Analyse der Substanz zeigte, dass hier ein Stickstoffatom ausgetreten war. Sie führte zu der Formel $C_6H_3N_3O_6$.

$C_6H_3N_3O_6$. Ber. C 33.80, H 1.40, N 19.71.

Gef. » 33.68, » 1.82, » 19.72.

Die Substanz wurde vor der Analyse geschmolzen und kurze Zeit auf 125° erhitzt. Die Formel entspricht der Bruttozusammensetzung eines Trinitrobenzols. Da das symmetrische und das unsymmetrische Trinitrobenzol bekannt sind, und die Eigenschaften des Körpers in keiner Weise mit einem dieser Körper übereinstimmen, so bliebe noch das benachbarte Trinitrobenzol übrig. Abgesehen davon, dass die Bildung eines Trinitrobenzols hier sehr wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, lassen sich die Eigenschaften der vorliegenden Substanz kaum mit der Annahme eines solchen vereinigen. Der Körper zeigt u. a. einen ausgeprägten Säurecharakter, löst sich in Alkalicarbonaten und fällt mit Säuren wieder aus. Diese Thatsachen sprechen vielmehr dafür, dass ein Dinitronitrosophenol oder Dinitrochinonoxim von nachstehender Constitution vorliegt:



Der Körper wäre dann durch einfachen Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl entstanden.

Da das Material sehr schwierig zu beschaffen ist, mussten wir von einer weiteren Untersuchung der Substanz vorläufig absehen.

Basel. Nietzki's Laboratorium.