

mit Schwefelsäure in bekannter Weise entzogen wurden; die aus diesem Theil isolirten 4.3 g kamen gemeinsam mit der aus der Lösung L gewonnenen Parthie (s. oben) zur Verarbeitung.

Zum Nachweis der bei der Oxydation von Benzaldoxim mit Caro's Reagens entstehenden salpetrigen Säure wurde ein besonderer Versuch ausgeführt, bei welchem 0.3 g Oxim eine Minute lang mit 12 ccm der Lösung (0.08 g activen Sauerstoff enthaltend) gekocht wurden; die wässrige, wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit zeigte die Reactionen der salpetrigen Säure, z. B. mit *m*-Phenylen-diamin, auf's Deutlichste.

Hrn. Th. Scheutz danke ich herzlich für seine hingebungsvolle und geschickte Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

284. R. Nietzki und Wilhelm Petri: Ueber die Constitution der Isopurpursäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Im Jahre 1859¹⁾ stellte Hlasiwetz durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure das Kaliumsalz einer eigentümlichen Säure dar, welcher er, in Folge einer zufälligen Uebereinstimmung ihrer Bruttozusammensetzung mit derjenigen der Harnpurpursäure, den Namen Isopurpursäure beilegte. Fast gleichzeitig wurde diese Säure, welche nur in Form ihrer Salze existenzfähig schien, von A. Baeyer untersucht. Die Resultate beider Untersuchungen stimmen bezüglich der gefundenen Zusammensetzung der Substanz überein; nur scheint, während Hlasiwetz für das Kaliumsalz die Formel $C_8H_2N_5O_5K + H_2O$ aufstellt, Baeyer dieses Salz wasserfrei erhalten zu haben. Später sind ähnliche Verbindungen mit Dinitrophenol sowie Dinitronaphtol dargestellt und untersucht worden. Trotz vielfacher Versuche konnte die Constitution dieser Körper bisher nicht ermittelt werden und in den Lehrbüchern fungiren nur Namen und Bruttoformeln, oder höchstens eine von Somaruga aufgestellte, vom heutigen Standpunkt der Chemie ziemlich unmögliche Constitutionsformel. Der Eine von uns hat deshalb vor mehreren Jahren die Untersuchung der Substanz in Gemeinschaft mit Hrn. Hans Hagenbach wieder aufgenommen. Hr. Hagenbach war durch andere Arbeiten verhindert, die Untersuchung zu Ende zu führen, und wir haben dieselbe dann vor einem Jahr wieder aufgenommen. Hrn. Hagenbach kommt das Verdienst zu, die unten beschriebene Diazo- oder Nitroso-Verbindung der Iso-

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 289.

purpursäure entdeckt und eine Reihe von Derivaten dieser Substanz dargestellt zu haben, deren Zusammensetzung aber damals noch im Unklaren lag. Wir verdanken Hrn. Hagenbach ferner die Ausarbeitung der von uns benutzten Darstellungsmethode für das Isopurpursäure-Kalium.

Diese Methode weicht von der von Hlasiwetz und Baeyer angewandten darin ab, dass die Reaction nicht wie hier in der Siedehitze, sondern bei mässiger Temperatur ausgeführt wird. 200 g fein gepulverte Pikrinsäure werden unter Rühren in eine Lösung von 400 g Cyankalium in $1\frac{1}{2}$ L Wasser langsam eingetragen. Es tritt Erwärmung ein, welche nicht über 35° steigen darf. Zu dem entstandenen Brei setzt man noch 4 L Wasser und rührt bei Einhaltung einer Temperatur von $25-30^{\circ}$ 4–5 Stunden lang. Dann wird abgesaugt und stark ausgepresst, der entstandene Presskuchen mit $1\frac{1}{2}$ L heissem Wasser angerührt und nochmals gepresst. Das so erhaltene Product ist (lufttrocken) für weitere Verwendung genügend rein. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie.

Die Salze der Isopurpursäure sind zur Genüge beschrieben, und die von Hlasiwetz aufgestellte Formel wurde auch von Hrn. Hagenbach bestätigt. Wie bekannt, zersetzen sich alle Salze beim Zusatz von Mineralsäure unter Entwicklung von höheren Oxyden des Stickstoffs, und es gelang zu Anfang nicht, irgend welche gut charakterisirte Zersetzungsproducte darzustellen. Später erhielt Hr. Hagenbach ein solches durch Behandlung des Kaliumsalzes mit wenig Salzsäure in Eisessiglösung.

Es wurden 50 g des lufttrocknen Salzes in 100 ccm Eisessig suspendirt und dem entstandenen Brei allmählich 35 ccm concentrirte (35-proc.) Salzsäure hinzugefügt; unter Erwärmen geht die Masse in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich gelbbraun gefärbte Krystalle aus, welche zunächst mit Wasser gewaschen wurden. Der ausgeschiedene Körper ist das saure Kaliumsalz einer neuen Säure. Man reinigt dasselbe am besten, indem man es wiederholt in verdünnter Pottaschelösung löst und mit verdünnter Salzsäure ausfällt. Es wird schliesslich in schön goldgelben Nadeln erhalten.

Von dem isopurpursäuren Kalium unterscheidet sich der Körper sowohl durch das Aussehen, als durch seine ausserordentliche Explosivität. Während Ersteres beim Anzünden schiesspulverartig verpufft, explodirt die kleinste Menge des neuen Körpers beim Entzünden, sowie durch Stoss und Schlag mit heftigem Knall. Der Körper lässt sich jedoch ohne Gefahr bei 100° trocknen und sein Explosionspunkt liegt bei etwa 210° . Die Analysen, welche begreiflicher Weise nicht ganz leicht ausführbar sind, ergaben die merkwürdige Thatsache, dass der Stickstoffgehalt sich mit Bezug auf die übrigen Bestandtheile erheblich vermehrt hatte. Da eine Behandlung mit Salzsäure und Essigsäure wenig

geeignet erscheint, Stickstoff in eine Substanz einzuführen, so wurden hier allerlei Möglichkeiten, wie die Umwandlung des Sechsrings in einen Fünfring unter Kohlenstoffabspaltung, in Betracht gezogen, ohne dass eine befriedigende Lösung gefunden schien.

So lagen die Thatsachen, als wir vor Jahresfrist die von Hrn. Hagenbach unterbrochene Arbeit wieder aufnahmen. Zunächst musste die Zusammensetzung des Körpers, dessen Analysen bisher sehr schwankende Resultate ergeben hatten, über allen Zweifel festgestellt werden. Die Natur der Substanz erforderte mancherlei besondere Vorsichtsmaassregeln¹⁾, so namentlich ein ausserordentlich feines Mischen mit Kupferoxyd bezw. Bleichromat und ungewöhnlich reichliche Kupferspiralen.

Es wurde ausser dem sauren Kaliumsalz noch das neutrale Salz, ferner das Natrium- und Baryum-Salz analysirt. Die Analysen stimmten am besten auf die Formel $C_8N_6O_6KH_3$. Zieht man aber in Betracht, dass der gefundene Wasserstoffgehalt fast dem für diese Formel berechneten theoretischen Werth entspricht, während bei derartigen stickstoffreichen Substanzen, namentlich wenn sorgfältig gemischt und viel Kupfer vorgelegt werden muss, ein starkes Plus zu erwarten ist, so wird die um zwei Wasserstoff ärmere Formel $C_8N_6O_6KH$ wahrscheinlicher. Auch aus theoretischen Gründen müssen wir der Letzteren den Vorzug geben.

Die Thatsache, dass der Stickstoffgehalt der Substanz sich von 5 auf 6 Atome im Molekül vermehrt hat, ist hier nun einmal nicht fortzuleugnen, sie wird aber erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dass die Ausbeute an dem neuen Körper kaum mehr als 25 pCt. beträgt und dass bei der Bildung der Letzteren stets salpetrige Säure als Nebenproduct auftritt. Es schien hier also, als ob ein Theil des isopurpursäuren Salzes unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt würde, und die Letztere auf den unveränderten Theil des Ausgangsproductes reagirt. Bestätigt wird diese Annahme durch den Umstand, dass ein directer Zusatz von Natriumnitrit die Ausbeute an dem gelben Kaliumsalz erheblich erhöht. Es wurden, bei Einhaltung der oben angegebenen Verhältnisse, vor Zusatz der Salzsäure 10 g Natriumnitrit hinzugefügt und durch passendes Kühlen dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 50° stieg und nicht unter 40° sank. Es wurde auf diesem Wege nicht nur eine grössere Ausbeute, sondern auch ein erheblich reineres Product erhalten, als ohne Nitritzusatz. Während durch Lösen in Pottasche und Fällen mit Säure

¹⁾ Wir besitzen einen Brief von dem Inhaber eines im Uebrigen wohlrenommirten analytischen Laboratoriums, in welchem derselbe die Zumuthung, derartige Substanzen zu analysiren, als ein Attentat auf Leben und Gesundheit, voll sittlicher Entrüstung zurückweist.

das saure Kaliumsalz erhalten wird, geht dieses bei wiederholtem Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Säure schliesslich in das sehr ähnliche Natriumsalz über.

Aus der Lösung in überschüssigem Kaliumcarbonat krystallisirt das neutrale Kaliumsalz, $C_8N_6O_6K_2$, in bräunlich-gelben Prismen. Es ist etwas weniger explosiv als das saure Salz.

Durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum entsteht ein schwer lösliches Baryumsalz.

Saures Kaliumsalz.

$C_8N_6O_6KH$.	Ber. C 30.38,	N 26.58.
	Gef. » 30.30, 29.68, 29.69, 30.62, » 26.39, 26.45.	
	Ber. K 12.34,	H 0.32.
	Gef. » 12.30, 12.58, 11.99, » 0.94, 1.09, 0.95, 1.21.	

Saures Natriumsalz.

Ber. C 32.00,	N 28.00,	Na 7.66.
Gef. » 31.79, 31.83, » 27.84, 28.25, 27.96, » 7.42, 7.60, 7.49.		
	Ber. H 0.32.	
	Gef. » 0.92, 0.80.	

Neutrales Kaliumsalz.

$C_8N_6O_6K_2$.	Ber. K 22.03,	N 23.74,	C 27.11, H 0.00.
	Gef. » 21.60, 21.76, » 23.90, 23.76, » 27.10, » 0.60.		

Neutrales Baryumsalz.

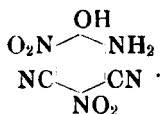
$C_8N_6O_6Ba + H_2O$.	Ber. Ba 30.51, N 18.70.
	Gef. » 30.10, » 19.47.

Die sauren Salze lösen sich in concentrirter Salpetersäure und nach kurzer Zeit krystallisirt die freie Säure in hellgelben Nadeln aus. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und lässt sich von anhaftender Salpetersäure nicht befreien. Die Analysen ergaben deshalb keine übereinstimmenden Resultate. Diese Säure ist wenig explosiv.

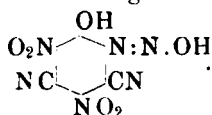
Versucht man mit Zugrundelegung der Formel $C_8H_3N_6O_5 + H_2O$ für die Isopurpursäure die Bruttoformel des gelben Körpers zu interpretiren, so sieht man, dass hier unter Austritt eines Wasserstoffatoms ein Stickstoff- und ein Sauerstoff-Atom eingetreten ist. Man muss hier wohl an die Ueberführung der Amidogruppe NH_2 in die Diazogruppe $N:N.OH$ denken, und in der That erinnern die Eigenschaften der Substanz an die einer Diazoverbindung.

Eine wichtige Eigenschaft dieser Körperklasse geht der Substanz ab: das Kuppeln mit Aminen und Phenolen. In dieser Hinsicht erinnert uns der Körper an das von Nietzki und Benckiser dargestellte Nitrodiazodioxychinon, eine Substanz, mit welcher er auch in seinen sonstigen Eigenschaften viel Aehnlichkeit zeigt. Vielleicht gehören beide zu den Isodiazokörpern oder zu den Nitrosaminen.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers und seiner Reductionsproducte¹⁾ hat sich für die Feststellung der Constitution der Isopurpursäure als folgenreich erwiesen. Sie hat gezeigt, dass die Isopurpursäure zwei Cyangruppen im Kern enthält und dass von den Nitrogruppen der Pikrinsäure die eine zur Amidogruppe reducirt ist. Danach muss die Isopurpursäure als Nitril der Dinitroamidooxyisophtalsäure oder als Dicyanpikraminsäure aufgefasst werden, und ihre Constitution entspricht der Formel



Die den gelben Salzen zu Grunde liegende Säure ist alsdann die sich davon ableitende Diazoverbindung von der Constitution



Wir können den Körper als

Oxydinitrodiazoisophtalsäurenitril oder Oxydinitrodicyandiazobenzol

bezeichnen.

Reductionsproducte des Oxydinitrodicyandiazobenzols.

Trägt man eines der oben beschriebenen Salze in eine nicht zu concentrirte Lösung von Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure ein, so geht es mit rother Farbe in Lösung, und nach einiger Zeit entsteht ein Brei von feinen, rothen Nadeln. Der entstehende Körper besitzt schwach saure Eigenschaften und löst sich in Alkalilauge mit blutrother Farbe, nicht ohne partielle Zersetzung. In indifferenten Lösungsmitteln ist er so gut wie unlöslich, konnte daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Analysen ergaben aus diesem Grunde nur annähernde Resultate, liessen aber vermuthen, dass die eine Nitrogruppe zur Amidogruppe, die Diazogruppe aber zur Hydrazingruppe reducirt war. Gleichwohl zeigte der Körper keine der charakteristischen Reactionen der Hydrazine. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper nur schwierig weiter reducirt.

Trägt man jedoch die Diazoverbindung in eine mässig erwärmte Lösung von Zinnchlorür in ziemlich concentrirter Salzsäure ein, so wird die Bildung des obigen Zwischenproductes vermieden. Der Körper geht farblos in Lösung, und bald scheiden sich nahezu unge-

¹⁾ Alle Versuche, die isopurpursäuren Salze zu reduciren, führten zu unerquicklichen Zersetzungsproducten.

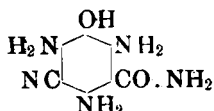
färbte, glänzende Nadeln aus. Man thut gut, dem Reductionsgemisch etwas metallisches Zinn hinzuzufügen.

Der entstandene neue Körper ist schwach basischer Natur. Aus saurer Lösung krystallisirt ein Chlorhydrat, welches beim Uebergiessen mit Wasser unter Zerfallen der Krystalle dissociirt. Die so in Freiheit gesetzte Base zeigt eine grosse Neigung, sich durch Oxydation an der Luft roth zu färben. Der Körper wurde deshalb aus mässig verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Zinnchlorür umkrystallisirt, eine Procedur, welche grosse Mengen von Flüssigkeit erforderte.

Die ausgeschiedenen Krystalle verloren schon beim Trocknen an der Luft alle Salzsäure. Da die Substanz grosse Neigung zur Oxydation zeigte, wurde sie im Kohlensäure- oder Wasserstoff-Strom bei 110° getrocknet.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_7N_5O_2$.

Die Reduction der gelben Diazokörper war also in der Weise verlaufen, dass hier, wie es bei Nitrosaminen meistens der Fall ist, ein Stickstoffatom abgespalten wurde. Es erklärt dies auch die Thatsache, dass die Substanz aus obigem partiellen Reductionsproduct nicht erhalten werden konnte, und dass Operationen, in denen dieses partielle Reductionsproduct gebildet war, verworfen werden mussten. Ausserdem hatte hier, neben Reduction der vorhandenen Nitrogruppen, die Verseifung einer Cyangruppe zur Säureamidgruppe stattgefunden. Das weiter beschriebene Verhalten der Substanz bestätigt diese Auffassung des Körpers als Amid einer Cyan-triamido-oxy-benzoëssäure von der Constitution:



$C_8H_7N_5O_2$. Ber. C 46.37, H 4.34, N 33.81.

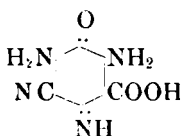
Gef. » 46.48, 45.73, » 4.14, 3.90, » 33.88, 33.81, 33.86.

Die leichte Oxydirbarkeit der Substanz erklärt hier die niedrigeren Wasserstoffzahlen. Von Alkalien, sogar von Natriumacetatlösung, wird der Körper leicht gelöst. An der Luft färben sich diese Lösungen schnell roth, und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali findet Ammoniakabspaltung statt. Diese Beobachtung führte zur Darstellung einer Anzahl von neuen Derivaten.

Diamidocyanbenzoëssäure-Chinonimid.

Kocht man die Substanz mit nicht zu verdünnter Pottaschelösung und fügt, wenn Alles gelöst ist, etwas Weldon-Braunstein hinzu, so scheiden sich nach dem Erkalten der filtrirten, intensiv rothen Lösung kupferrothe Krystalle eines Kaliumsalzes aus. Während des Kochens der Lösung entweicht Ammoniak.

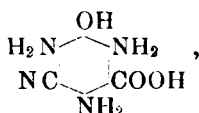
Die Analyse zeigte, dass hier die Säureamidgruppe verseift und gleichzeitig durch Oxydation ein Chinonimid entstanden war. Löst man das erhaltene Kaliumsalz in Wasser, so fällt durch Zusatz von Salzsäure die freie Säure zunächst als orangegelbe Gallerte aus, welche beim Stehen in dunkelgelbe Krystallnadeln übergeht. Die Substanz muss als Chinonimid der Cyandiamidbenzoëssäure von der Constitution



aufgefasst werden

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3$.	Ber. C 46.60, H 2.91, N 27.18.
	Gef. » 46.66, » 2.67, » 27.03.
K-Salz. $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{K}$.	Ber. C 39.34, H 2.04, N 22.94, K 15.98.
	Gef. » 38.64, » 2.00, » 23.44, » 15.18.
Na-Salz, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$.	Ber. C 42.12, H 2.19, N 24.56, Na 10.08.
	Gef. » 41.65, » 2.39, » 24.59, » 9.85.

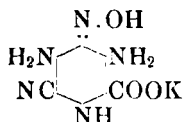
Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure geht das Chinonimid in die farblose Oxytriamidocyanbenzoëssäure,



über. Diese Substanz ist, wie ihr oben beschriebenes Amid, sehr leicht oxydirbar, lässt sich aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisiren. Es wurde deshalb das Triacetylderivat analysirt, welches am besten durch Behandeln obiger Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Zusatz von etwas Zinnchlorür erhalten wird.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$.	Ber. C 50.29, H 4.19, N 16.76.
	Gef. » 49.99, » 4.25, » 17.15, 17.27.

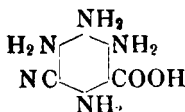
Wird das Kalium- oder Natrium-Salz des obigen Chinonimids mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht, so entsteht ein Oxim, welches sich in Form einer rothen Gallerte abscheidet. Durch wiederholtes Lösen in Pottasche und Fällen mit Salzsäure wird es schliesslich in dunkelrothen Krystallen erhalten. Es zeigt sich jedoch, dass hier nicht das freie Oxim, sondern ein Kaliumsalz von der Formel



vorliegt.

$C_8H_6N_5O_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 35.82, H 2.61, N 26.11, K 14.59.
 Gef. » 36.17, » 2.28, » 26.65, » 14.78.

Durch Reduction dieses Körpers wird eine Cyantetramido-benzoëssäure von der Constitution



erhalten.

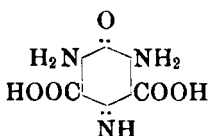
Diese Verbindung ist der oben beschriebenen Oxy-triamido-cyanbenzoëssäure sehr ähnlich, nicht viel stärker basisch als diese und zeigt ebenso grosse Neigung, sich durch Oxydation an der Luft roth zu färben. Für die Analyse musste sie daher im Wasserstoffstrom getrocknet werden.

$C_8H_9N_5O_2$. Ber. C 46.37, H 4.34, N 33.81.
 Gef. » 46.27, » 4.49, » 34.09.

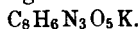
Triamido-Oxy-Isophthalsäure.

Die bisher beschriebenen Substanzen enthalten alle noch eine intacte Cyangruppe und sind Derivate der Metacyanbenzoëssäure. Alle Versuche, die zweite Cyangruppe zu verseifen, führten nicht zum Ziel, so lange wir dieses durch Schwefelsäure oder Salzsäure zu erreichen bemüht waren. In alkalischen Lösungen werden die Amidoverbindungen sofort zu Chinonimiden oxydirt, und diese bleiben bei weiterer Einwirkung von Alkalien scheinbar unverändert. Uebergiesst man das oben beschriebene Chinonimid der Cyandiamidobenzoëssäure (aus dem Reductionsproduct des Diazokörpers mit Alkalicarbonat erhalten) mit Kalilauge und erhitzt auf dem Wasserbade, so geht das Salz in Lösung, es tritt ein starker Ammoniakgeruch auf und nach einigen Stunden erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, auch wenn ein Eindampfen der Lauge verhindert wurde. Der ausgeschiedene Körper zeigt mit dem ursprünglichen Kaliumsalz so grosse Aehnlichkeit, dass wir anfangs die Ammoniakentwicklung einer theilweisen Zersetzung zugeschrieben haben. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass wir es mit einer anderen Substanz zu thun hatten und diese in der That durch Verseifen der zweiten Cyangruppe entstanden war. Das aus der Alkalilauge ausgeschiedene Kaliumsalz löst sich in reinem Wasser verhältnissmässig leicht mit blutrother Farbe. Salzsäure bewirkt einen krystallinischen ziegelrothen Niederschlag, der aber nicht wie bei dem Ausgangsmaterial, die freie Säure, sondern ein saures

Kaliumsalz ist. Die Analyse zeigte, dass hier ein Chinonimid der Diamidoisophtalsäure von der Constitution



vorliegt.



Ber. C 36.50, H 2.28, N 15.97, K 14.83.

Gef. » 36.50, 36.50, » 1.96, 1.92, » 16.52, 15.91, » 14.27, 14.52.

Auffallend sind hier die niedrigen Wasserstoffzahlen, welche fast für eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel sprechen würden. Da eine solche Dichinoylformel in obiger Stellung zwar wenig wahrscheinlich, aber im Fall einer etwa eingetretenen Verschiebung der Cyangruppen, nicht ausgeschlossen ist, so haben wir die Menge des Zinnchlorürs bestimmt, welche zur Ueberführung des Körpers in das unten beschriebene Reductionsproduct (Triamidooxyisophtalsäure) verbraucht wird.

Es stellte sich heraus, dass diese nur 1 Molekül und nicht 2 Moleküle betrug, und dadurch wird die oben aufgestellte Formel bestätigt. Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin entsteht leicht ein Monoanilid des Körpers.

Es gelang nicht, aus dem obigen Kaliumsalz die freie Säure abzuscheiden. In concentrirter Salzsäure löst sich das Salz beim Erwärmen auf und nach einiger Zeit scheiden sich rothgelbe Krystalle ab, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers zeigte, dass hier nicht die Säure, sondern ein inneres Anhydrid derselben von der Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ vorlag:

Ber. C 46.37, H 2.41, N 20.29.

Gef. » 46.30, » 2.05, » 20.87.

Der Körper könnte ein Analogon des Anthranils sein.

Durch Alkalien wird dieses Anhydrid in die Salze der Säure übergeführt.

Durch Reduction mit Zinnchlorür wird das Chinonimid leicht in die um zwei Wasserstoff reichere Triamido-oxy-isophtalsäure übergeführt. Dieselbe hat viel Aehnlichkeit mit ihrem weiter oben beschriebenen Nitril (der Oxytriamidocyanbenzoësäure), ist aber noch weit schwieriger löslich als dieses. Zur Reinigung wurde sie unter möglichstem Luftabschluss in Natriumbicarbonat gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Im Wasserstoffstrom getrocknet, ergab sie folgende Zahlen.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. C 42.28, H 3.96, N 18.50.

Gef. » 41.91, » 3.92, » 19.10.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird es in ein Tetraacetylderivat übergeführt.

$C_{16}H_{17}N_3O_9$. Ber. C 48.60, H 4.35, N 10.63.

Gef. » 48.83, » 4.61, » 10.54.

Die Verbindung schmilzt bei 208° . Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Anhydroverbindung.

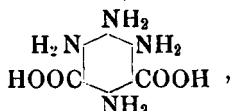
Das oben beschriebene Chinonimid der Diamido-oxy-isophtalsäure liefert, ebenso wie das entsprechende Nitril, ein Oxim. Dasselbe entsteht durch Erwärmen der entsprechenden Salze mit salzsaurem Hydroxylamin.

Es wurde das in gelben Blättchen krystallisierende saure Natriumsalz analysirt, welches aus Sodalösung durch verdünnte Salzsäure abgeschieden wird.

$C_8H_7O_5N_4Na$. Ber. C 36.54, H 2.67, N 21.37, Na 8.77.

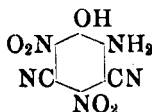
Gef. » 35.70, » 2.64, » 21.50, » 8.58.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Oxim leicht zu einer Tetramidoisophtalsäure,



reducirt. Auch diese ist der Oxytriamidophtalsäure sowie ihrem Nitril sehr ähnlich und zeigt Neigung, sich unter Rothfärbung zu oxydiren.

Wenn man voraussetzt, dass die beiden Cyangruppen an die einzigen freien Stellen der Pikrinsäure treten, so ist an obigen Constitutionsformeln nicht zu zweifeln. Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Nitrokörper sind aber wiederholt Platzverschiebungen beobachtet worden, und sie sind deshalb auch hier nicht ausgeschlossen. Die Constitutionsformel



erklärt übrigens die Eigenschaften der Isopurpursäure in befriedigender Weise. Jedenfalls ist der Charakter der zwischen beiden Cyangruppen stehenden Nitrogruppe ein sehr labiler, und diesem Umstand ist die Zersetzlichkeit der Substanz zuzuschreiben. Im Laufe der Untersuchung haben wir übrigens noch eine ganze Reihe von anderen Derivaten der Substanz dargestellt, deren Untersuchung wir uns vorbehalten. Dahin gehört namentlich ein bereits von Hrn. Hagenbach dargestelltes Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das isopurpursäure Kalium.

Basel, Nietzki's Laboratorium.