

Einwirkung von Cyankalium auf Dinitroanilin.

Von E. Lippmann und F. Fleissner.

(Mittheilung aus dem III. Universitätslaboratorium im Convictgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1886.)

Das zu nachfolgenden Versuchen dienende Dinitroanilin war das assymetrische $\text{NH}_2\text{N}^1\text{O}_2\text{N}^2\text{O}_2$, dessen Darstellung nach Rudnew¹ aus Acetanilid am besten gelingt. Es wurden 10 Theile Acetanilid in ein Gemenge von 40 Theilen rauchender Schwefelsäure und 50 Theilen rauchender Salpetersäure langsam unter tüchtigem Schütteln eingetragen. Dann wird der Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen, das gebildete Dinitroacetanilid abfiltrirt, gewaschen und aus viel Wasser umkrystallisirt. Dasselbe zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt und wurde mit der theoretischen nöthigen Menge Ätzkali aufgeköcht bis zur Beendigung der Reaction, dann wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Dinitroanilin abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es dann in gelben monoklinen bei 180° C. schmelzenden Krystallen. Eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Dinitroanilin wird auf 60° C. erhitzt und hierauf eine alkoholische Cyankaliumlösung (1 Molekül) langsam zufließen gelassen.

Hierbei geräth die Flüssigkeit ins Kochen, färbt sich braunroth unter Entwicklung von Ammoniak und lässt nach längerem Stehen in der Kälte einen braunrothen Niederschlag fallen, der das unreine Kaliumsalz des Dinitroamidophenols ist. Derselbe wird, nachdem er mit Weingeist hinreichend gewaschen worden, in H_2O gelöst, mit HCl gefällt und auf reines Phenol verarbeitet.

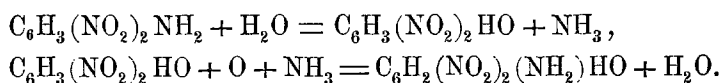
Man bringt zu diesem Zwecke die braunrothe Masse auf Thonplatten, lässt bei Zimmertemperatur sehr gut trocknen und extrahirt einige Stunden mit Chloroform am besten mit Hilfe eines mit einem Kührer in Verbindung stehenden Extractionsapparates.

¹ Zeitschrift für Chemie 1871.

Das Chloroform lässt beim Erkalten metallische glänzende braunrothe Krystalle fallen, die noch einmal aus demselben Mittel umkrystallisirt als analysenrein betrachtet werden können. Dieselben sind

Dinitroamidophenol,

dessen Bildung durch folgende Gleichungen erklärt werden kann:



Der Sauerstoff abgebende Körper ist hier entschieden Dinitroanilin, von dem ein bedeutender Theil unter Bildung brauner harziger Producte, zerstört wird, wie wir dies bereits früher hier¹ ausgeführt haben. Dass die Cyanwasserstoffsäure bei dieser Reaction polymerisirt wird, ist sehr wahrscheinlich, in Folge dessen steht dieselbe einer weiteren Oxydation nicht im Wege.

Das Dinitroamidophenol stellt braunrothe Krystalle vor, die bei 225° C. schmelzen, schönen Flächenschimmer zeigen, in H₂O Chloroform sehr schwer, in Alkohol, Äther leichter löslich sind. Die Substanz besitzt den Charakter einer ausgesprochenen Nitroverbindung. Sie wird durch Wasserstoff H₂S reducirt; ihre Salze, die meistens gelbrothe Farbe zeigen, verpuffen beim Erhitzen.

- I. 0.202 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt
0.2705 Grm. CO₂ und 0.0475 Grm. H₂O.
II. 0.1806 Grm. gaben 0.2413 Grm. CO₂ und 0.0453 Grm.
H₂O.
III. 0.1793 Grm. lieferten nach Dumas bei 12° C. und
746 Mm. Barometerstand 33 CC. Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$
	I	II	III	
C . . .	36.52	36.44	—	36.2
H . . .	2.61	2.78	—	2.5
N . . .	—	—	21.43	21.11.

¹ Diese Monatshefte 1885, Juli-Heft.

Baryumsalz. Gelbe seidenglänzende, asbestartige Nadeln werden beim Fällen des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum ausgeschieden. Da dieselben in kaltem Wasser schwer löslich sind, so können dieselben aus H_2O umkrystallisirt werden. Vor der Analyse wurden sie bei $150^\circ C.$ getrocknet.

0·165 Grm. gaben mit Schwefelsäure eingedampft geglüht 0·0712 Grm. Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_6O_{10}Ba$
Ba. . . . 25·38	25·7.

Kaliumsalz. Gelbrother Niederschlag, der entsteht, wenn zu einer alkoholischen Phenollösung alkoholische Kalilauge zugesetzt wird. Man saugt ab und krystallisirt aus Weingeist, in welchem das Salz schwer löslich ist.

0·2224 Grm. gaben mit Schwefelsäure eingedampft geglüht 0·0807 Grm. Kaliumsulfat.

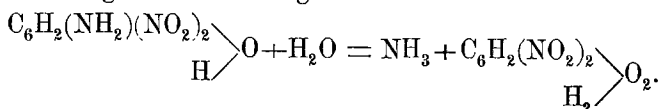
Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2$
Ka. . . . 16·28	$\left. \begin{array}{c} O \\ Ka \end{array} \right\} 16·45.$

Das Kalksalz stellt einen gelben in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag vor.

Das Quecksilbersalz ist ein rothbraunes in kaltem Wasser schwer lösliches Präcipitat, während das Silbersalz frisch gefällt hellrothe Farbe zeigt, die beim Erhitzen mit Wasser ins braunrothe übergeht, wobei das Salz krystallinische Structur annimmt. Das Salz enthält Krystallwasser, das theilweise bei $150^\circ C.$ vollständig bei $160^\circ C.$ verdampft, bei welcher letzterer Temperatur das Salz verpufft.

Verhalten gegen Alkalien.

Wird die wässrige alkalische Lösung des Dinitroamidophenols gekocht, so bildet sich unter Entweichen von Ammon, Dinitroresorcin und zwar erfolgt diese Reaction wie die reichliche Ausbeute an dem letzteren und wie die Ammonbestimmung lehren nach folgender Gleichung:



0·2024 Grm. Dinitroamidophenol lieferten mit verdünnter Kalilauge 10 Minuten gekocht 0·01475 Grm. Ammon.

Gefunden	Ber. nach der ob. Gleichung
$\text{NH}_3 \dots 7 \cdot 28$	$7 \cdot 18.$

Zur Gewinnung des Phenols wird die Lösung, nachdem sich kein Ammon mehr entwickelt, etwas eingeeengt, dann mit Salzsäure angesäuert, der herausgefallene Niederschlag abgesaugt, dann zweimal aus H_2O krystallisirt. Man erhält gelbe Blätter, die bei 145°C. schmelzen, in jeder Beziehung mit dem von Benedikt dargestellten Dinitroresorcin identisch sind.

0·1105 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·1466 Grm. CO_2 und 0·018 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}_2$
C . . . 36·18	36·00
H . . . 1·8	2·0
N . . . —	—

Auch das Baryumsalz dieses Resorcins erwies sich sowohl, was Aussehen wie Zusammensetzung betrifft, als identisch mit dem von Benedikt beschriebenen.

Zeigt das Dinitroresorcin nach Benedikt die Structurformel $\text{OH}^1\text{OH}^3\text{NO}_2^4\text{NO}_2^6$, so ergibt sich mit Nothwendigkeit für die Dinitroamidoverbindung $\text{OH}^1\text{NH}_2^3\text{NO}_2^4\text{NO}_2^6$.

Pikraminsäure, welcher bekanntlich folgende Structur zukommt $\text{OH}^1\text{NH}_2^2\text{NO}_2^4\text{NO}_2^6$, erwies sich beim Kochen mit Alkalien indifferent¹, was darauf hinzudeuten scheint, dass hier die Stellung der Amidogruppe von Bedeutung ist, während die Nitrogruppen dieselben Stellungen occupiren, wie in unserem Dinitroamidophenol.

¹ Erhitzt man die alcalische Lösung unter Druck auf 170°C. , so findet bei Zersetzung allerdings Ammonbildung statt.