



Bijdrage tot de kennis van het tetranitrophenylmethyl- en tetranitrophenylaethylnitramine

<https://hdl.handle.net/1874/257819>

4¹⁰ 192

Phys 11 Jul 1913

**Bijdrage tot de kennis van het
Tetranitrophenylmethyl- en
Tetranitrophenylaethylnitramine**



J. H. SCHEPERS

s.
cht

Bijdrage tot de kennis van het
Tetranitrophenylmethyl- en
Tetranitrophenylaethylnitramine

Diss. Utrecht 1913

**Bijdrage tot de kennis van het
Tetranitrophenylmethyl- en
Tetranitrophenylaethylnitramine**

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Scheikunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. C. EIJKMAN

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 11 Juli 1913 des namiddags te 3 uur precies

DOOR

JOHAN HEINRICH SCHEPERS

geboren te ARNHEM

UTRECHT

DRUKKERIJ SCHRIJVER

1913



Aan mijne Ouders.

Bij het beeindigen van mijn academische loopbaan, gevoel ik mij gedrongen, U, Hoogleeraren der Philosophische Faculteit, te danken, voor hetgeen Gij tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

In de eerste plaats betuig ik U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeachte Promotor, mijn innigen dank voor de niet genoeg te waardeeren steun, dien ik bij de bewerking van mijn proefschrift van U heb mogen ondervinden. U ben ik onuitsprekelijk veel verplicht, meer dan ik hier in woorden kan uitdrukken.

Ook denk ik met dankbaarheid aan het vele, dat ik van U, Hooggeleerde COHEN, heb mogen leeren.

Tevens vermeld ik gaarne, dat de Heer J. W. LE HEUX mij steeds met raad en daad heeft bijgestaan,

Verder aan alle studiegenooten mijn hartelijke dank voor de hulp en vriendschap, die ik van hen heb mogen ondervinden, in het bijzonder mijn vriend JANSEN.

INLEIDING.

In 1889 verscheen van de hand van v. ROMBURGH ¹⁾ eene verhandeling over het tetranitrophenylmethylnitramine. Deze stof was het eerste aromatische nitramine met vier nitrogroepen in de kern, waarvan er drie vicinaal geplaatst waren, hetgeen een bijzondere beweeglijkheid van één dier groepen meebracht. Zoo werd aangetoond, dat water, alkohol en aminen reeds bij de gewone, of bij een weinig verhoogde temperatuur er gemakkelijk op inwerken.

Daar er sinds de publicatie van bovenaangehaalde verhandeling over dit nitramine niets meer, dan hoogstens terloops een enkele opmerking, gepubliceerd is, scheen het mij niet ongewenscht toe, het onderzoek ervan in verschillende richtingen uit te breiden. Het was mijn voornemen, daaraan tevens een overzicht van de litteratuur over den regel van LAUBENHEIMER, alsmede over die der aromatische nitraminen vast te knopen. Het verschijnen intusschen van de voortreffelijke monographie over de nitraminen van DR. BACKER ²⁾, die reeds in zijn dissertatie ³⁾ over deze verbindingen een uitvoerig overzicht gegeven had, maakte dit gedeelte van mijn werkplan overbodig, zoodat ik mij tot een slechts korte uiteenzetting beperk.

¹⁾ Rec. 8, 282 (1889).

²⁾ Samml. chem. u. chem-techn. Vorträge. Bd. 18, 359 (1912).

³⁾ Leiden 1911.

Reeds in 1877 verkreeg MERTENS ¹⁾ bij het nitreeren van dimethylaniline een verbinding, waarvan v. ROMBURGH ²⁾ de structuur vaststelde als 2. 4. 6. trinitrophenylmethylnitramine, eerste vertegenwoordiger van een nieuwe klasse van verbindingen. Door verhitting met kaliloog ontstond uit dit nitramine pikrinezuur en methylamine. Niet alleen door afbreking, maar ook door synthese ³⁾ n.l. door de inwerking van methylnitraminenatrium op pikrylchloride bewees hij de structuur.

Sinds werd door v. ROMBURGH een aantal aromatische nitraminen gemaakt, en eindelijk het 2. 3. 4. 6. tetranitrophenylmethylnitramine verkregen.

Door zijne, nog niet gepubliceerde, waarneming, dat 2. 3. 4. 6. tetranitrophenylmethylnitramine van 2. 4. 6. trinitrophenylmethylnitramine door middel van sterk zwavelzuur te scheiden is, wanneer beide in salpeterzuur opgelost zijn, is eerstgenoemde stof uitermate gemakkelijk toegankelijk geworden.

De structuur van het 2. 3. 4. 6. tetranitrophenylmethylnitramine werd door v. ROMBURGH bewezen door de inwerking van kaliumcarbonaat-oplossing, waardoor methylamine ontweek, geheel analoog aan de reactie van alkaliën op het trinitrophenylmethylnitramine. Verder door de inwerking van geconcentreerde methylamineoplossing, waardoor een bekend derivaat van metaphenyleendiamine, n.l. 2. 4. 6. trinitrodimethylmetaphenyleendiamine, ontstond.

Ten overvloede diene hier nog medegedeeld, dat

1) Diss. Leiden (1877).

2) Rec. 2, 115 (1883).

3) Rec. 8, 215 (1889).

BLANKSMA ¹⁾ het nitramine verkreeg uit metanitriline met salpeterzuur S. G. 1,51.

Thans wil ik er toe overgaan den regel van LAUBENHEIMER te bespreken, die zoo'n belangrijke rol in dit proefschrift speelt.

DE REGEL VAN LAUBENHEIMER.

LAUBENHEIMER ²⁾ vond in 1876, dat chloor 3. 4 dinitrobenzol, met natronloog gekookt, een 5 chloor 2 nitrophenol gaf. Met aniline ontstond reeds in de koude een 5 chloor 2 nitrodiphenylamine en met ammoniak onder dezelfde omstandigheden een 3 chloor 6 nitriline ³⁾. Reeds vóór LAUBENHEIMER was deze eigenaardige eigenschap van twee ortho staande nitrogroepen in enkele gevallen aangetoond.

Zoo vond KÖRNER in 1874, dat broom 3. 4 dinitrobenzol met alcoholischen ammoniak een 3 broom 6 nitriline en β dinitroparadichloorbenzol een dichloornitriline gaf (3. 6. 1. 2 of 3. 6. 1. 4).

AUSTEN ⁴⁾ had ook reeds in 1876 gevonden, dat α dinitroparadibroombenzol met alcoholischen ammoniak een broomdinitraniline gaf. De gemakkelijke vervangbaarheid van een der beide nitrogroepen in deze verbindingen schreef LAUBENHEIMER aan de orthoplaatsing ervan toe, zoodat het hem van belang toescheen het gedrag van orthodinitro-

1) Rec. 21, 265 (1902).

2) B. 9, 768 (1876).

3) B. 9, 1826 (1876).

4) Gazz. chim. ital. 4, 349, 353 (1874).

5) B. 9, 622 (1876).

benzol tegenover natronloog en tegenover ammoniak te onderzoeken.

Hij vond nu ¹⁾, dat orthodinitrobenzol met natronloog het orthonitrophenol gaf en met ammoniak orthonitraniline ²⁾, zoodat hij het besluit meende te mogen trekken, dat alle orthodinitroverbindingen zich op analoge wijze zullen gedragen. Later toonde hij aan, dat natriumsulfiet eveneens met orthodinitroderivaten reageert. Met natriumsulfiet gaf chloor 3. 4 dinitrobenzol het natriumzout van het 4 chloor 1 nitrobenzol 2 sulfonzuur ³⁾. Uit zijne proeven nu valt af te leiden, dat invoering van chloor op de plaats meta ten opzichte van een der nitrogroepen, deze meer bewegelijk maakt. Zou nu ook wellicht in het tetranitrophenylmethylnitramine de nitrogroep, die tusschen twee andere staat en bovendien meta ten opzichte van de nitraminogroep daardoor eveneens nog bewegelijker geworden zijn?

NIETZKI ⁴⁾ vond, dat de trinitrodiaethylaether van hydrochinon met ammoniak een 3. 5 dinitro 2. 4 diaminophenetol gaf.

NÖLTING en COLLIN ⁵⁾ hebben de structuurformules van styphninezuur, die HENRIQUES ⁶⁾ en BANTLIN ⁷⁾ opstelden, als onjuist gekenmerkt en de tegenwoordig gangbare vastgesteld, op grond van het uitblijven der reactie van

1) B. 9, 1829 (1876).

2) B. 11, 1155 (1878).

3) B. 15, 597 (1882).

4) B. 11, 1448 (1878).

5) Ann. 215, 340 (1882).

6) B. 11, 2107 (1878).

7) B. 17, 206 (1884).

LAUBENHEIMER. v. ROMBURGH ¹⁾ kwam langs geheel anderen weg tot dezelfde formule.

Een trinitrophenol, door HENRIQUES ²⁾ gemaakt, en waarin hij drie nitrogroepen vicinaal geplaatst aanneemt, geeft met ammoniak een dinitramidophenol.

HEPP ³⁾, die zich met de studie der trinitrobenzolen en trinitrotoluolen bezighield, vond, dat 1. 2. 4 trinitrobenzol met ammoniak 2. 4 dinitraniline en met aniline het dinitrodiphenylamine gaf. Met natronloog gekookt, ontstond het analoge dinitrophenol.

Met ammoniak geeft 3. 4. 6 trinitrotoluol een 4. 6 dinitro 3 toluidine en met aniline een 4. 6 dinitro 3 tolylphenylamine; β trinitrotolnol gaf een β dinitrotoluidine. β en γ trinitrotoluol waren uit metanitrotoluol verkregen; beiden hadden dus twee nitrogroepen ortho ten opzichte van elkander staande.

LOBRY DE BRUYN ⁴⁾ behandelt den regel van LAUBENHEIMER in enkele uitvoerige verhandelingen. In het 1. 2. 4 trinitrobenzol geeft natriummethylalkoholaat vervanging van één nitrogroep door OCH_3 (dinitroanisol) en natriummaethylalkoholaat substitutie door OC_2H_5 (dinitrophenetol). Met soda ontstond een dinitrophenol (1. 2. 4); met cyaan-kalium, in methylalkoholische oplossing, wordt één der nitrogroepen vervangen door OCH_3 . Zelfs met methylalkohol en water alleen, bij verhitting in toegesmolten buizen,

1) Rec. 7, 10 (1888).

2) Ann. 215, 334 (1882).

3) Ann 215, 344—380 (1882).

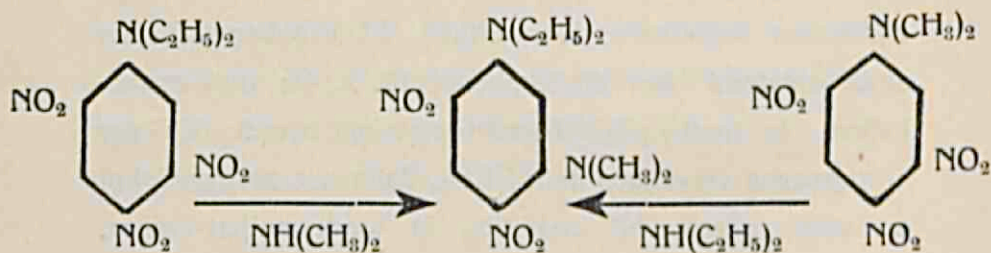
4) Rec. 9, 313 (1905).

Rec. 13, 101—155 (1894).

respectievelijk op 120° en 150°, werd een der nitrogroepen aangetast en vervangen door OCH_3 of OH .

ZÄNKER ¹⁾ liet op het 3. 4. 6 chloortrinitrobenzol ammoniak en aminen inwerken, waardoor de nitrogroep op de plaats 3 door NH_2 , respectievelijk een aminorest, vervangen werd. De nitrogroep werd dus gemakkelijker aangetast dan het chloor.

V. ROMBURGH kon de structuur van 3. 4 dinitrodimethylaniline ²⁾ en van 3. 4 dinitrodiaethylaniline ³⁾ gemakkelijk bepalen met ammoniak en met aminen, door dat hij vond, dat daar de nitrogroep op de plaats 3 gemakkelijk te vervangen was. Ook de structuur van de trinitrodimethylanilinen en van de trinitrodiaethylanilinen werd door hem met de reactie van LAUBENHEIMER vastgelegd; 3. 4. 6 trinitrodiaethylaniline geeft met dimethylamine hetzelfde inwerkingsproduct als 3. 4. 6 trinitrodimethylaniline met diaethylamine. In beide gevallen ontstaat een 4. 6 dinitrodimethyldiaethylmetaphenyleendiamine.



1) Diss. Basel. (1903).

B 36, 3953 (1903).

2) Verslagen Kon. Akad. Amsterdam 1895, 257.

3) Id. id. 1909, 288.

KONWALT ¹⁾ vond, dat in 1.2. dinitro 3.4 dichloorbenzol de nitrogroep niet aangetast werd. In 1.2 dinitro 4.5 dichloorbenzol daarentegen, werd de nitrogroep op de plaats 1 door NH_2 , respectievelijk aminoresten, vervangen. Bij het 1.2 dinitro 3.4 dichloorbenzol werd slechts een chlooratoom aangetast.

Ook BLANKSMA ²⁾ heeft in tal van gevallen de reactie van LAUBENHEIMER toegepast. Chloor 3.4 dinitrobenzol geeft met methylamine en aethylamine vervanging van de nitrogroep op de plaats 3 door NHCH_3 , NHC_2H_5 .

Zoowel voor het verkrijgen van tetranitrophenylmethyl-nitramine als van het tetranitrophenol en het pentanitrophenol, moet bij de bereiding met salpeterzuur en zwavelzuur genitreerd worden, daar anders licht nitrogroepen door OH worden vervangen en uit beide laatsten trinitroresorcine, respectievelijk trinitrophenylglucine zouden ontstaan. Tevens kan men in het tetranitrophenol één, in het pentanitrophenol gemakkelijk twee nitrogroepen substitueeren door OH, OCH_3 , OC_2H_5 , NH_2 , NHC_6H_5 . De nitrogroep is dan ook bewegelijker dan het chlooratoom in het pikrylchloride.

NIETZKI heeft, gedeeltelijk langs indirekten weg, door oxydatie van oximen, een tetranitrophenol ³⁾ en een tetranitrobenzol ⁴⁾ gemaakt; het eerste door oxydatie van een trioxim

1) Diss. Basel (1903).

B. 37, 3892 (1904).

2) Rec. 21, 254—292 (1902).

Id 321—339 (1902).

Id 413—433 (1902).

3) B. 30, 181 (1897).

4) B. 34, 55 (1901).

(hierbij treedt dus ook een nitrogroep op), het tweede door oxydatie van een dinitrodinitrosobenzel; waarschijnlijk hebben ook deze lichamen bewegelijke nitrogroepen.

HUENDNER ¹⁾ bestudeerde de halogeendinitropseudocumolen.

In het trinitropseudocumol is de nitrogroep op de plaats 6 gemakkelijk te vervangen door OCH_3 met natrium-methylalkoholaat en door NH_2 met alcoholischen ammoniak, gevend een dinitropseudocumidine, evenzoo ontstaat met methylamine een 6 methylamino 3. 5 dinitropseudocumol.

SOMNER ²⁾ heeft op 2. 3. 6 trinitro 4 tolylmethylnitramine verschillende aminen laten inwerken, waardoor de nitrogroep op de plaats 3 werd vervangen; evenzoo bij 2. 3. 6 trinitroparatoluidine.

MELDOLA ³⁾ vond, dat 2. 3. 5 trinitro 4 acetylamino-phenol een bewegelijke nitrogroep op de plaats 3 had. Primaire aminen werkten er op in, terwijl iminoazolen ontstonden.

LOBRY DE BRUYN en BLANKSMA ⁴⁾ vergeleken de inwerking van natriumsulfide op de drie verschillende dinitrobenzolen. Reeds eenigen tijd te voren hadden BEILSTEIN en KURBATOW ⁵⁾ gevonden, dat chloor 3. 4 dinitrobenzol met ammoniumsulfide vervanging der bewegelijke nitrogroep door SH geeft. Orthodinitrobenzol gaf nu al naargelang van de genomen hoeveelheid natriumsulfide een orthonitrothiophenol of een o. o. dinitrodiphenylsulfuur;

1) Diss. Amsterdam (1912).

2) J. f. Pr. Ch. **67**, 513 (1903).

3) Journ. Chem. Soc. Trans. **93**, 1659 (1908).

4) Rec. **20**, 115 (1901).

5) Ann. **197**, 75 (1879).

meta- en paradinitrobenzol werden gereduceerd en gaven azoxyverbindingen.

Soms wordt tevens de groep SH geoxydeerd tot SO_2OH door de orthostandige nitrogroep, terwijl deze tot NH_2 gereduceerd wordt.

MAYER ¹⁾ vond, dat trinitropseudocumol met ammoniumsulfide een 3 nitropseudocumidine 6 sulfonzuur vormt. 2. 3. 5 trinitroparaxylol geeft volgens BLANKSMA ²⁾ analoog een 6 nitroparaxylidine 3 sulfonzuur. Uit 2. 3. 5 trinitroparaxylol ontstaat met natriummethylalkoholaat een 2 oxymethyl 3. 5 dinitroparaxylol; dit laatste genitreerd, geeft een 2 oxymethyl 3. 5. 6 trinitroparaxylol, dat met ammoniumsulfide analoog reageert en een 2 oxymethyl 6 nitroparaxylidine 3 sulfonzuur geeft. Evenzoo ³⁾ geeft 2. 3 dinitroparaxylol met ammoniumsulfide een paraxylidine 3 sulfonzuur.

Op tal van aromatische nitrolichamen liet BLANKSMA ⁴⁾ natriumdisulfide inwerken, hetwelk analoog aan natriumsulfide werkte. Natriumdisulfide reageert òf reduceerend, òf substitueerend ⁵⁾; op een bewegelijke nitrogroep werkt het substitueerend, de groep NO_2 wordt vervangen door S_2 . Indien de nitrogroep niet bewegelijk was, werd ze gereduceerd tot de aminogroep, terwijl tevens azoxyverbindingen onstonden. Zoo gaf orthodinitrobenzol een

1) B. 20, 966 (1887).

2) Rec. 24, 49 (1905).

3) Chem. Weekbl. 7, 730 (1905).

4) Rec. 20, 121 (1901).

5) Rec. 28, 105 (1909).

o.o. dinitrodiphenyldisulfuur; chloor 3. 4 dinitrobenzol een dichloordinitrodiphenyldisulfuur. Meta-¹⁾ en paradinitrobenzol werden gereduceerd en gaven azoxyverbindingen.

Met natriumtri- en tetrasulfide gaf o. dinitrobenzol²⁾ analoge verbindingen.

In den laatsten tijd heeft BLANKSMA tal van lichamen in handen gehad met één of meer bewegelijke nitrogroepen. 1. 3 dibroom 4. 5 dinitrobenzol³⁾ heeft op de plaats 4 een bewegelijke nitrogroep, die door NH_2 , OH , OCH_3 , NHCH_3 , NHC_6H_5 te vervangen is, met natriumsulfide door S, met natriumdisulfide door S_2 .

Evenzoo is in 1. 3 dichloor 4. 5 dinitrobenzol de nitrogroep op de plaats 4 bewegelijk.

In tetranitroresorcine⁴⁾ en tetranitrometakresol is de nitrogroep 5 te vervangen door OH. De monomethylaether van tetranitroresorcine geeft met ammoniak het 3. 5 diamino 2. 4. 6 trinitrophenol en met aniline een analoge verbinding. In 3 chloor- en 3 broom 2. 4. 5. 6 tetranitrophenol is de nitrogroep 5 te vervangen door OH, NH_2 , NHC_6H_5 .

In 4. 4. 6 trinitro-, 2. 5. 6 trinitro- en 4 chloor 2. 5. 6 trinitrometaxylol verving BLANKSMA⁵⁾ een nitrogroep door amino en methylamino. 5. 6 dinitrometaxylol geeft met ammoniak het 5 nitro 6 aminometaxylol.

1) Rec. 20, 141 (1901).

2) Rec. 20, 144 (1901).

3) Rec. 27, 42 (1908).

4) Rec. 27, 35 (1908).

5) Rec. 25, 165 (1906).

Rec. 28, 92 (1909).

In 2 oxymethyl 3. 4. 5 trinitrotoluol kon hij ¹⁾ een nitrogroep door amino en methylamino vervangen; bij verhitting wordt ook de oxymethylgroep aangetast.

2. 3. 5 trinitroparaxylol ²⁾ geeft met alcoholischen ammoniak een 3. 5 dinitroparaxylidine.

In 2. 3. 5 trinitroanisol en 2. 3. 5 trinitrophenetol is de nitrogroep 2 volgens BLANKSMA ³⁾ beweeglijk en te vervangen door OCH_3 , NH_2 , NHCH_3 , NHC_6H_5 . Met natriumsulfide ontstaat een dioxymethyltetranitrodiphenylsulfuur. In 2. 3. 5. 6 tetranitroanisol en 2. 3. 5. 6 tetranitrophenetol zijn twee beweeglijke nitrogroepen (3 en 5).

In 3. 4. 5 trinitroveratrol is de nitrogroep op de plaats 4 volgens denzelfden ⁴⁾ beweeglijk; met ammoniak ontstaat 3. 5 dinitro 2. 4 diaminoanisol.

In 2. 3. 4 trinitroanisol en 2. 3. 4 trinitrophenetol kon BLANKSMA ⁵⁾ de nitrogroep 3, vervangen door OH , OCH_3 , OC_2H_5 , NH_2 , NHCH_3 , NHC_6H_5 . In 2. 3 dinitroanisol en 2. 3 dinitrophenetol is de nitrogroep 2 eveneens ⁶⁾ beweeglijk.

VERMEULEN ⁷⁾, die de eigenschappen der zes isomeere dinitroanisolen vergeleek, vond, dat in 3. 4 en 2. 3 dinitroanisol een nitrogroep met natriummethylalkoholaat door

1) Rec. 29, 410 (1910).

2) Chem. Weekbl. 7, 728 (1910).

3) Rec. 23, 111 (1904.)

Rec. 24, 40 (1905).

4) Rec. 24, 313 (1905).

5) Chem. Weekbl. 6, 85 (1909).

Rec. 27, 49 (1908).

6) Chem. Weekbl. 5, 789 (1908).

7) Rec. 25, 12 (1906).

OCH_3 vervangen wordt en wel respectievelijk op de plaats 3 en 2.

VERMEULEN ¹⁾ vergeleek ook de eigenschappen der trinitranisolen. Behalve de reeds door BLANKSMA onderzochte 2. 3. 5- en 2. 3. 4 trinitroanisolen, maakte hij het 3. 4. 6- en het 3. 4. 5 trinitroanisol. Met natriummethylalkoholaat werd in beide de nitrogroep 3 door OCH_3 gesubstitueerd.

Toch komt de reactie van LAUBENHEIMER niet uitsluitend aan twee orthostandige nitrogroepen toe.

LOBRY DE BRUYN bewees, dat niet alleen ortho-, maar in sommige gevallen ook paradinitroverbindingen de reactie vertoonen.

Terwijl, zooals gezegd, orthodinitrobenzol met natronloog een orthonitrophenol geeft, ontstaat uit paradinitrobenzol met een 20% sodaoplossing, dinitroazoxybenzol (1. 4, 1. 4) met een 5% oplossing 1. 4 dinitrophenol.

Met natriummethylalkoholaat geeft orthodinitrobenzol 1. 2. nitroanisol, reeds vroeger door LOBRY DE BRUYN ²⁾ beschreven, en analoog met natriumaethylalkoholaat 1. 2 nitrophenethol.

1. 4 dinitrobenzol geeft evenzeer gemakkelijk respectievelijk ³⁾ paranitroanisol en paranitrophenetol.

Op ammoniak werkt 1. 3 dinitrobenzol niet in, terwijl 1. 4 dinitrobenzol echter, eerst bij veel hogere temperatuur, een 1. 4 nitraniline geeft; evenwel wordt het

1) Rec. 31, 101 (1902).

2) Rec. 2, 236 (1883).

3) Rec. 13, 130 (1894).

grootste gedeelte in methylalkoholische oplossing in paranitroanisol en in aethylalkoholische oplossing in paranitrophenetol omgezet. Bij het 1. 2 dinitrobenzol neemt de methylalkohol of aethylalkohol geen deel aan de inwerking.

Verder vond LOBRY DE BRUYN¹⁾, dat 1. 3. 5 trinitrobenzol met natriummethylalkoholaat een dinitroanisol gaf. Op 1. 3. 5 trinitrobenzol werkte, evenals bij 1. 2. 4 trinitrobenzol, natriumcarbonaat beter in dan natronloog en gaf behalve een tetranitrazoxybenzol, symmetrisch dinitrophenol.

In symmetrisch dinitrochloorbenzol wordt volgens DE KOCK²⁾ met natriummethylalcoholaat een nitrogroep door OCH_3 vervangen.

VERMEULEN³⁾ toonde aan, dat door de inwerking van natriummethylalkoholaat op 3. 6 dinitroanisol eveneens een nitrogroep door OCH_3 wordt vervangen.

1) Rec. 9, 184 (1890). Rec. 13, 148 (1894).

2) Rec. 20, 111 (1901).

3) Rec. 25, 22 (1906).

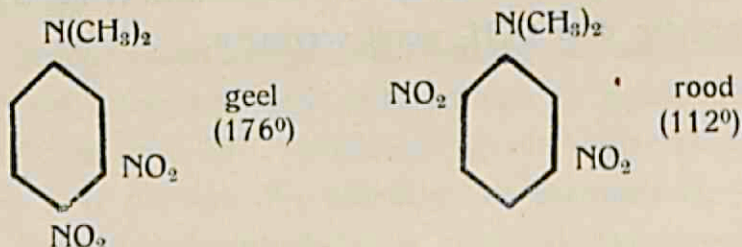
EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

HET TETRANITROPHENYLMETHYLNITRAMINE.

BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN.

a. *Bereiding uit 1. 3. 4 en 1. 3. 6 dinitrodimeethylaniline.*

Dimethylaniline in de twintigvoudige hoeveelheid zwavelzuur opgelost en in de koude met twee mol. salpeterzuur genitreerd, geeft volgens v. ROMBURGH ¹⁾ als hoofdproduct twee dinitrodimeethylanilinen:



Ik werkte als volgt:

50 gram dimethylaniline werden in 1000 gram zwavelzuur (S.G. 1.84) opgelost, waarbij de temperatuur tot 45° stijgt, en afgekoeld. Vervolgens werd de voor een dinitroderivaat berekende hoeveelheid salpeterzuur, 60 gram (S.G. 1.49,) opgelost in 300 gram geconcentreerd zwavelzuur, toegedruppeld. Door afkoelen met ijs en zout werd de temperatuur op 0° gehouden. In het begin had bij de toedruppeling een sterke warmteontwikkeling plaats, maar,

1) Verslag Kon. Akad. Amsterdam, 23 Februari 1895 en 24 Jan. 1900.

nadat de helft van het nitratiezuur toegevoegd was, steeg de temperatuur niet noemenswaard meer. Soms zet zich bij het afkoelen een kristal massa af; dan daalt, noch stijgt de temperatuur bij het toedruppelen, voor dat alles gesmolten is.

Bij het toedruppelen kleurt de oplossing zich oranje. Men giet na een half uur in $2\frac{1}{2}$ K.G. ijswater (gelijke deelen ijs en water) uit ¹⁾, de roode verbinding, die beter in verdunde zuren oplost dan de gele, blijft opgelost, maar komt uit de, van de gele verbinding afgefiltreerde oplossing, te voorschijn, door deze te neutraliseeren met soda. Het gevormde natriumsulfaat wordt met water van 33° weggewasschen. De gele, zoowel als de roode verbinding, werden beide tweemaal uit alcohol omgekristalliseerd. Zoo verkreeg ik 32 gram 3. 4 dinitrodimethylaniline en 8 gram 3.6 dinitrodimethylaniline. Voor het smeltpunt van de roode verbinding werd 114° gevonden, van de gele 176°.

Uit deze twee verbindingen werd nu in de eerste plaats het tetranitrophenylmethylnitramine bereid.

Reeds v. ROMBURGH ²⁾ heeft het tetranitrophenylmethylnitramine gemaakt uit 3. 4. 6 trinitrodimethylaniline, smeltpunt 196°, en uit 2. 3. 4 trinitrodimethylaniline, smeltpunt 154°, door ze te nitreeren met salpeterzuur van S.G. 1.5.

1) Eenmaal werd niet een half uur, maar drie weken gewacht met het in ijswater uitgieten. Er scheidde zich toen alleen een donkerbruin kleverig product af; de zure vloeistof gaf met soda geen neerslag en werd met natronloog bruin.

2) Rec. 8, 274 (1889).

Tevens stipt dezelfde vluchtig in een latere verhandeling¹⁾ aan, dat al deze nitrolichamen, die hij te voren beschrijft, dus metanitrodimethylaniline, 3. 4 dinitro-, 3. 6 dinitro-, 3. 4. 6 trinitro- en 2. 3. 4 trinitrodimethylaniline, alle een zelfde eindproduct geven.

Ook BLANKSMA²⁾ maakte door direkte nitratie van metanitromethylaniline, door dit met salpeterzuur van S.G. 1,5 te nitreeren, het tetranitrophenylmethylnitramine.

5 gram 3. 4 dinitrodimethylaniline werden bij gedeelten in 50 cc salpeterzuur, (S.G. 1,51) gebracht; 10 cc zwavelzuur werd toegevoegd, teneinde de nitrogroep op de plaats 3 tegen het bij de reactie gevormde water te beschermen. De vloeistof kleurt zich donker en verwarmt zich vanzelf. Indien niet gekoeld wordt, treedt soms bij ongeveer 67° een heftige reactie, waarbij roode dampen ontwijken, in, die gematigd wordt door koelen.

Een korte poos wordt naverwarmd op een waterbad. Niet raadzaam is het minder salpeterzuur te nemen, daar dan groote kans bestaat, dat de vloeistof uit het vat geslingerd wordt, als de reactie intreedt. Vervolgens worden, na bekoelen, bij kleine hoeveelheden 40 cc zwavelzuur toegevoegd, voorzichtig, opdat het tetranitrophenylmethylnitramine er niet colloïdaal uitkomt. Na afzuigen op glaswol en wasschen met sterk zwavelzuur, wordt het afgefiltereerde produkt in water fijn gewreven, opnieuw afgezogen en gewasschen met water, totdat het filtraat geen reactie met chloorbarium meer geeft.

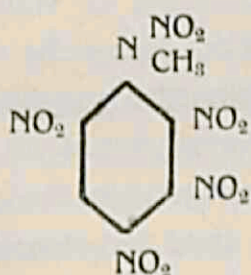
1) Verslagen Kon. Akad. Amsterdam 1895, 295.

2) Rec. 21, 265 (1902).

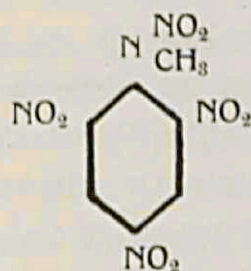
Men lost het product nog eens in salpeterzuur op en slaat met sterk zwavelzuur het gevormde tetranitrophenylmethylnitramine voorzichtig neer. Opbrengst 6 gram. Smeltpunt 146—147°.

Geen bijproducten ontstaan er, indien men van chemisch zuiver 3. 4 dinitrodimethylaniline uitgaat. Indien echter het 3. 4 dinitrodimethylaniline met het 2. 4 isomeer verontreinigd mocht zijn, is dit geen bezwaar, daar er dan bij de eindnitreering twee nitraminen ontstaan, die met zwavelzuur gescheiden kunnen worden.

Mogelijk gevormd trinitrophenylmethylnitramine met het smeltpunt 127° namelijk kan, volgens een mededeeling van PROF. V. ROMBURGH, met zwavelzuur verwijderd worden, daar het tetranitrophenylmethylnitramine in een mengsel van gelijke volumina salpeterzuur (S. G. 1,5) en sterk zwavelzuur onoplosbaar is, terwijl het trinitrophenylmethylnitramine in salpeterzuur (S. G. 1,5) opgelost, door sterk zwavelzuur niet neergeslagen wordt.



onoplosbaar.



oplosbaar.

Ook uit 3. 6 dinitrodimethylaniline werd het tetranitrophenylmethylnitramine gemaakt. Ik werkte op dezelfde wijze en met dezelfde hoeveelheden als bij de gele verbinding. Nu heeft echter in het geheel geen heftige reactie bij het inbrengen plaats. Terwijl het 3. 4 dinitrodimethyl-

aniline onder sissen, plaatselijk donkerbruinkleuring der oplossing ee temperatuursstijging in oplossing gaat, blijft hier de oplossing nagenoeg ongekleurd en de temperatuur stijgt niet. Echter treedt er altijd een heftige reactie in bij ongeveer 67° , zeer plotseling, terwijl men er in het minst niet op verdacht is. Minder zuur nemen is hier nog gevaarlijker dan bij het 3.4 dinitrodimethylaniline, daar dan de vloeistof door te heftige plaatselijke reactie weggeslingerd wordt. Bruine dampen ontwijken. Zoodra de reactie begon, werd terstond afgekoeld, daar anders de temperatuur te hoog wordt en er kans op ontleding is. Weer sloeg ik met zwavelzuur het nitramine neer.

Na omkristalliseeren uit salpeterzuur en neerslaan met zwavelzuur werd hetzelfde product, het tetranitrophenylmethylnitramine, smeltpunt $146-147^{\circ}$ verkregen. v. ROMBURGH geeft $145-146^{\circ}$ op, BLANKSMA 145° . Opbrengst nu 5 gram.

b. *Bereiding rechtstreeks uit dimethylaniline.*

De methode van v. ROMBURGH, door welke men in staat is, het trinitrophenylmethylnitramine van het tetranitrophenylmethylnitramine te scheiden, bracht mij op de gedachte van dimethylaniline zelf uit te gaan. En wel met dubbel gunstig gevolg, eensdeels werd de opbrengst aan tetranitrophenylmethylnitramine ongeveer tweemaal zoo groot, anderdeels kon men sneller werken.

Tal van proeven, zoowel met als zonder verhitting van de zure oplossing, werden genomen, ten einde de opbrengst aan tetranitrophenylmethylnitramine zoo hoog mogelijk op te voeren. De volgende methode kan ik ten zeerste aanraden:

10 gram dimethylaniline werden in 200 cc sterk zwavelzuur opgelost en afgekoeld (de temperatuur stijgt tot 45°). Ter zelfder tijd werden 60 gram sterk zwavelzuur en 12 gram salpeterzuur S. G. 1,51 (S. G. 1,49 kan ook) gemengd en afgekoeld. De inhoud van het tweede kolfje voegt men druppelsgewijze door middel van een scheidtrechter onder flink roeren bij den inhoud van het eerste kolfje, terwijl met ijs en zout gekoeld wordt, waardoor de temperatuur op -2° gehouden wordt. Vooral in het begin stijgt de temperatuur sterk bij elken druppel, dien men toevoegt. De vloeistof neemt weldra een oranjeachtige kleur aan. Is de eerste helft toegevoegd, dan kan de tweede helft sneller toegevoegd worden, daar de temperatuur niet meer stijgt. Na een half uur staan in het mengsel van ijs en zout worden 100 cc salpeterzuur (1,51) toegevoegd, waarna de vloeistof een week bij gewone temperatuur aan zich zelf overgelaten werd. Wegens de dadelijk te vermelden reactiewarmte werd den eersten dag in ijs of water afgekoeld.

Reeds na een à twee dagen staan is de vloeistof gestold tot een dikke brij van kristallen. Voortdurend heeft ontwikkeling van koolzuurgas plaats, waarbij echter geen bruine dampen ontwijken. Na een week staan worden de kristallen op glaswol afgezogen en met sterk zwavelzuur gewasschen ten einde het trinitrophenylmethylnitramine te verwijderen. De moederloog werd in ijswater uitgegoten en leverde 2. 4. 6 trinitrophenylmethylnitramine.

De afgezogen tetranitrophenylmethylnitramine-kristallen worden bij kleine hoeveelheden in ijswater gebracht, fijn gewreven, teneinde ingesloten zuur te verwijderen, afgezogen en met water nagewasschen totdat het filtraat geen reactie met chloorbarium geeft. Bij het wasschen met water moet

het product bij gedeelten er in gebracht worden om te sterke warmteontwikkeling te vermijden, daar anders de nitrogroep op de plaats 3 door OH zou kunnen vervangen worden. Dit product, een smeltpunt hebbende van $140-146^{\circ}$, is voor de meeste doeleinden zuiver genoeg, kan echter verder gezuiverd worden door het in salpeterzuur (S. G. 1,5) op te lossen, eenig sterk zwavelzuur toe te voegen, ten einde de nitrogroep op de plaats 3 te beschermen, op een waterbad tot 70° te verhitten en na afkoelen voorzichtig met een overmaat sterk zwavelzuur neer te slaan. Dan wordt, na bekoelen, na een dag op glaswol afgezogen en met zwavelzuur nagewasschen. Vervolgens brengt men de kristallen, bij kleine hoeveelheden, in water en handelt overigens zooals boven vermeld. Het tetranitrophenylmethylnitramine is nu volkomen zuiver en smelt van $146-147^{\circ}$. Opbrengst 18 gram.

Uit de moederloog werd 6 gram 2. 4. 6 trinitrophenylmethylnitramine verkregen, dat na in salpeterzuur (S.G. 1,5) opgelost en op een waterbad tot 70° verhit te zijn, na afkoeling in ijswater uitgegoten, bij 127° smolt.

Indien het tetranitrophenylmethylnitramine te laag smelt, is een enkele omkristalliseering uit sterk salpeterzuur met een weinig zwavelzuur en neerslaan met zwavelzuur de beste zuivering, daar er dan geen product verloren gaat. Omkristalliseeren uit de gewone oplosmiddelen is af te raden, daar vele, zooals alcohol, aceton, enz. er op inwerken. Ook benzol, overigens hier een indifferent oplosmiddel, is minder geschikt, daar het geen gemakkelijke scheiding tusschen trinitrophenylmethylnitramine en tetranitrophenylmethylnitramine geeft. Hetzelfde wat voor benzol gezegd is

geldt ook voor toluol. In beide lost het met een gele kleur op.

Één enkele maal ben ik, om te zien of de opbrengst gunstiger zou zijn, van reëel salpeterzuur uitgegaan. Dimethylaniline werd van te voren gefractionneerd, de fractie van kookpunt 190° gebruikte ik.

Ik werkte weer volgens de methode, die te voren uitvoerig beschreven is. Nu werd eerst met 12 gram reëel salpeterzuur genitreerd bij -2° en later 90 gram reëel salpeterzuur toegevoegd. Een week liet ik het mengsel staan, waarbij een dikke brij van kristallen zich afzette. Na omkristalliseeren uit salpeterzuur en neerslaan met zwavelzuur bleek uit 10 gram dimethylaniline eveneens 18 gram hoofproduct ontstaan te zijn, dat na drogen in vacuo bij $146-147^{\circ}$ smolt. Uit de moederloogen, die niet noemenswaard van bovengenoemd nitramine bevatten, kreeg ik 6,4 gram bijproduct.

Het gebruik van reëel salpeterzuur biedt dus in dit geval geen voordeelen aan.

Aanvankelijk heb ik, bij het bereiden van tetranitrophenylmethylnitramine, de nitreeringsvloeistof verhit, nadat aan de, het metanitrodimeethylaniline bevattende, nitreeringsvloeistof 100 cc salpeterzuur toegevoegd was geworden.

Wanneer men op een waterbad verhit, begint bij 67° een heftige reactie, waarbij bruine dampen ontwijken. Indien men deze niet terstond matigt door koelen, vermindert de opbrengst zeer sterk, terwijl ook het ontstane product veel geler ziet en een lager smeltpunt heeft. Minder zuur nemen bij het nitreeren is ook niet raadzaam, daar dan groote

kans bestaat, dat de vloeistof uit het glas geslingerd wordt.

Bij niet afkoelen van de nitreeringsvloeistof liep de temperatuur van zelf op, indien zij eerst ongeveer $18-20^{\circ}$ was. Zij steeg dan zeer langzaam zelfs tot 70° , terwijl tevens gasontwikkeling plaats vond.

De opbruising, die ik voortdurend opmerkte in de buurt van 70° , deed bij mij 't vermoeden ontstaan, dat er misschien methylnitraat, van kookpunt 67° , bij de reactie ontstaan kon zijn. Bij de vorming van het tetranitrophenylmethylnitramine in de koude zou dan aan het eind der reactie methylnitraat in de nitratievloeistof aanwezig moeten zijn.

Teneinde tevens naar methylnitriet te zoeken, ving ik de gassen op, die bij de nitratie in de koude ontstonden; ze bleken kooldioxyde te zijn. Na twee dagen werd het ontstane nitramine afgefiltreerd en de vloeistof vervolgens gedestilleerd. Beneden 70° ging geen spoor vloeistof over. De weinige druppels, die van $70-95^{\circ}$ overgingen en donkergroen gekleurd waren, gaven noch met kaliloog, noch met kaliumcarbonaat een laag; ze hadden alleen een benzolachtigen reuk.

Zooals wij zagen vormt zich dus uit dimethylaniline, wanneer eerst op de plaats 3 een nitrogroep is ingevoerd, het nitramine reeds bij gewone temperatuur.

Door deze bereidingswijze is dus het tetranitrophenylmethylnitramine gemakkelijk toegankelijk geworden.

Tegen het licht beschut is het geheel wit, evenals het later te bespreken trinitromethylnitraminophenol. Hieruit blijkt weer, dat de nitrogroep, die in het nitramine vijfmaal voor-

komt, geen kleurend vermogen bezit. Wel is de aminogroep auxochroom, maar de basisiteit is verzwakt door het intreden der nitrogroep daarin, evenals bij de geel of rood gekleurde nitranilinen de zoutzure zouten kleurloze verbindingen zijn.

Alvorens van de bereidingsmethoden afscheid te nemen, nog een enkel woord over de inwerking van sterk zwavelzuur op aromatische nitraminen, die door REVERDIN¹⁾ is bestudeerd geworden. Hij vond, dat zij daardoor o. a. overgingen in nitrosaminen. Onder de omstandigheden, waaronder ik werkte, n.l. in tegenwoordigheid van veel salpeterzuur, heeft het zwavelzuur blijkbaar geen ongunstige werking van beteekenis uitgeoefend.

¹ Diss. LIEBL. Genève (1912).

J. f. Pr. Ch. 81, 177 (1910).

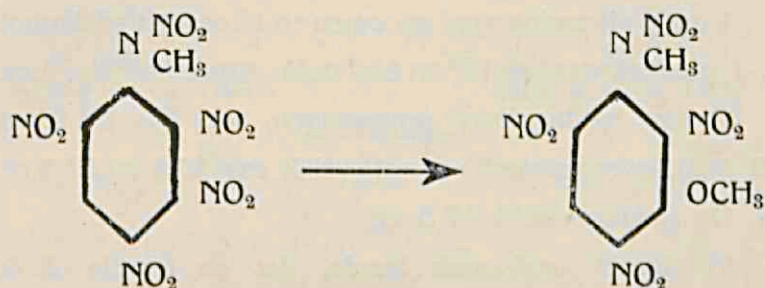
Id. 83, 161 (1911).

INWERKING VAN ALKOHOLEN OP TETRANITROPHENYLMETHYLNITRAMINE.

Het reeds door v. ROMBURGH ¹⁾ vermelde feit, dat tetranitrophenylmethylnitramine door kokenden methyl- en aethylalkohol aangetast wordt, waarbij de reuk van salpeterigzure esters optreedt noodigde tot een nader onderzoek uit. In de eerste plaats ware het mogelijk, dat behalve salpeterigzure esters ook nitrokooolwaterstoffen ontstonden en verder scheen het gewenscht de reactie, behalve tot nog eenige andere primaire, ook tot secundaire en tertiaire alcoholen uit te breiden. Zooals aanstonds blijken zal, vormen propylalkohol, isobutylalkohol en gistingsamylalkohol aethers, terwijl allylalkohol, benzylalkohol, isopropylalkohol, en secundaire butylalkohol, alsmede tertiaire amylalkohol, met welke voorzorgen ook gedroogd, geen aethers geven, maar slechts het trinitromethylnitraminophenol, benevens het met den alkohol corresponderende nitriet, behalve bij benzylalkohol.

1) Rec. 8, 277 (1889).

INWERKING VAN METHYLALKOHOL.



Het tetranitrophenylmethylnitramine lost in de koude niet noemenswaard op in methylalkohol, die ongekleurd blijft. 11 gram tetranitrophenylmethylnitramine worden met 20 cc. methylalkohol overgoten en aan de kook gebracht. In de hitte heeft de omzetting snel plaats, de alcohol kleurt zich lichtgeel, terwijl het nitramine oplost. Er ontwijkt een gas, dat door afkoeling met vloeibaren ammoniak tot een vloeistof verdicht kan worden; waarschijnlijk dus methylnitriet, dat bij -12° kookt.

Nitromethaan kon onder de reactieproducten niet aangetoond worden.

Men kan het ontwikkelde gas, zij het ook niet quantitatief, boven water opvangen. Het blijkt dan brandbaar te zijn met de eigenaardig vaalgele vlam, waarmede alkylnitrieten verbranden. Schudt men een weinig van het gas met water, dan is daarin gemakkelijk de aanwezigheid van salpeterigzuur aan te toonen, daar de oplossing, aangezuurd, joodkaliumstijfselpapier blauw maakt.

Bij een quantitatieve bepaling werd het gas boven kwik opgevangen. De lucht was uit de fractionneerkolf, die ik van een opstijgenden koeler voorzien had, teneinde methylalkohol-dampen tegen te houden, verdreven door

koolzuurgas. Boven het kwik was een weinig sterke kaliloog gebracht, waarin het gas slecht oplost.

1 gram nitramine werd genomen en 15 cc. methylalkohol. Bij 2 proeven werd bij 18° en 650 m.M. respectievelijk 73 cc. en 72 cc. methylnitriet opgevangen, wat dus bij 0° en 760 m.M. overeenkomt respectievelijk met 58,6 en 57,8 cc. gas. De theorie eischt 67,5 cc.

Voortgezet onderzoek leerde, dat de reactie bij de gewone temperatuur reeds met zeer merkbare snelheid verloopt. Het toestel werd daarom eenigszins anders ingericht en wel zoo, dat de lucht door koolzuurgas te verdringen was, voordat de methylalkohol bij het nitramine gebracht werd.

1 gram nitramine met 5 cc. drogen methylalkohol ontwikkelde onder deze omstandigheden in een dag 65 cc. methylnitriet bij 23° en 762 m.M., overeenkomende bij 0° en 760 m.M. met 60,7 cc. methylnitriet.

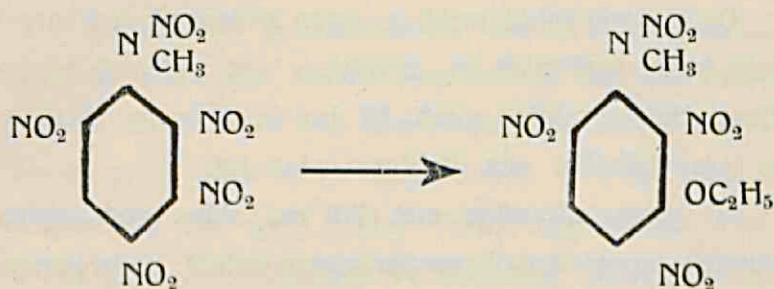
Bij een tweede proef, waarbij de koolzuurstroom sneller was, werd in 4 uren bij gewone temperatuur 64,5 cc. gas bij 19° en 761,5 m.M. opgevangen, overeenkomend bij 0° en 760 m.M. met 60,6 cc.

Het te kort schuilt waarschijnlijk in 't feit, dat tevens eenig trinitromethylnitraminophenol ontstaat.

Het ontstaan van het methylnitriet is daardoor te verklaren, dat de methylalkohol met het vrijkomende salpeterig-zuur reageert.

Na tweemaal omkristalliseeren uit methylalkohol, ten-einde mogelijk onaangetast nitramine in den aether over te voeren, kreeg ik een bij 98° smeltend, bijna kleurloos product, dat door het licht zich geel kleurt. Door salpeter-zuur (S.G. 1,5) wordt het niet aangetast.

INWERKING VAN AETHYLALKOHOL.



Evenmin als in methylalkohol lost, het nitramine in de koude noemenswaard in absoluten aethylalkohol op. Ik nam 14 gram nitramine en 20 cc. absoluten aethylalkohol. Bij verhitting neemt de alkohol een lichtgele kleur aan. Er ontwijken dampen, die, in ijs en zout afgekoeld, zich tot een gele vloeistof condenseeren, welke zich niet met water mengt. Bij fractionneeren van de gedroogde gele vloeistof werd als kookpunt 16° gevonden.

Nitroaethaan (kookpunt 113°) kon onder de reactieproducten niet aangetoond worden.

Na schudden van eenige druppels der gele vloeistof met water, kon daarin weder gemakkelijk nitriet aange-toond worden. Door inwerking op een azijnzure oplossing van pineen, werd onder den invloed van geconcentreerd zoutzuur, pineennitrosylchloride, smeltpunt 105° , verkregen.

Hier ontstaat dus door de inwerking van het vrijkomende salpeterigzuur op den aethylalkohol, aethylnitriet, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$.

Na tweemaal omkristalliseeren uit aethylalkohol kreeg ik uit het reactieproduct 7 gram van den gevormden aethylaether met het smeltpunt 98° .

Door salperzuur (S.G. 1,5) wordt de aethylaether niet aangetast, door het licht kleurt hij zich geel.

INWERKING VAN NORMALEN PROPYLALKOHOL.

De propylalkohol werd te voren gedroogd met uitge-
gloeid kaliumcarbonaat en vervolgens met watervrij koper-
sulfaat. Het nitramine geeft bij het in oplossing gaan in
den propylalkohol een lichtgele vloeistof.

10 gram nitramine met 20 cc. aldus gedroogden
normalen propylalkohol werden samen verhit; na tweemaal
omkristalliseeren uit propylalkohol, kreeg ik den propyl-
aether van het phenol in bijna kleurlooze kristallen, smelt-
punt 118° . Aan het licht kleurt hij zich bruin.

Een stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

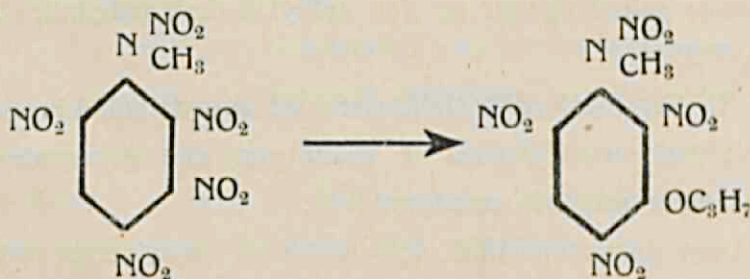
0,1844 gram stof gaven 32,8 cc. stikstof bij $14^{\circ},6$ en
753,3 m.M.

Gevonden: $20,58\% \text{ N.}$

Berekend voor: $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OC}_3\text{H}_7 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} : 20,30\% \text{ N.}$

Bij het in oplossing gaan van het nitramine in den
warmen propylalkohol, ontweek een vluchtig product, dat
in een met ijs en zout afgekoeld kolfje opgevangen werd.
Een gele, in water onoplosbare, vloeistof, het propylnitriet,
werd verkregen, welke na fractionneeren bij 57° kookte.
Nitropropaan is niet gevormd.

De inwerking van normalen propylalkohol is dus als
volgt:



INWERKING VAN ISOBUTYLALKOHOL.

De gebruikte isobutylalkohol was te voren gedroogd. 22 gram nitramine werden met 22 cc. van den alkohol in een destilleerkolf in een waterbad verwarmd. Een thermometer was zoo aangebracht, dat hij tot aan den bodem der kolf reikte. Onder opschuimen van de massa gaat het nitramine in oplossing en er destilleert, terwijl de thermometer 85° aanwijst, een lichtgeel gekleurde vloeistof over. Vervolgens wordt het apparaat geëvacueerd en in het kokend waterbad verder verhit. Hetgeen daarbij overkwam ging bij een herdestillatie bij gewonen druk tot den laatsten druppel beneden 108° over, bevatte dus geen nitroisobutaan, waarvan het kookpunt bij 138° ligt.

De bij het opschuimen overgedestilleerde vloeistof gaf, bij fractionneering, eene bij ongeveer 65° kokende hoofdfractie, die, na eenige dagen met gesmolten chloorcalcium in aanraking geweest te zijn, bij 65° kookte en de eigenschappen van isobutylnitriet vertoonde.

Een deel van de in de kolf achtergebleven gele massa werd uit isobutylalkohol ongekristalliseerd, de rest uit aethylalkohol. Uit beide oplosmiddelen werd een bijna kleurloos, voor het licht zeer gevoelig, gekristalliseerd product verkregen, dat bij 95° smelt.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

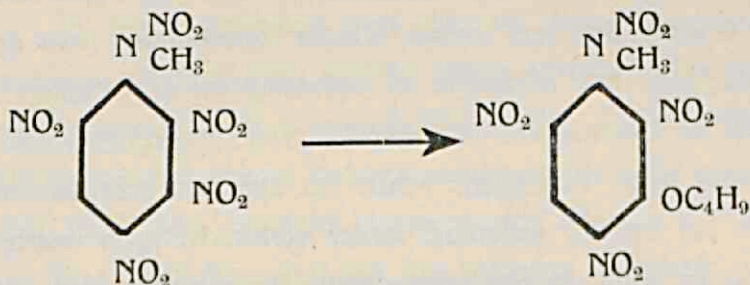
- I 0,1958 gram stof gaven 32,8 cc. stikstof bij $14^{\circ},75$ en 768 m.M.
- II 0,1981 gram stof gaven 33,7 cc. stikstof bij 16° en 763 m.M.

Gevonden: I $19,85\%$ N. II $19,92\%$ N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3$. OC_4H_9 . $N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$: $19,55\%$ N.

De isobutylaether van het trinitromethylnitraminophenol is dus gevormd en de reactie is verlopen op geheel analoge wijze als bij de reeds onderzochte primaire alcoholen.

De inwerking van isobutylalkohol is dus als volgt:



INWERKING VAN GISTINGS-AMYLALKOHOL.

14 gram g.-amylalkohol (die in een buis van 10 c.M. —1° draaide) werden met 14 gram nitramine in het waterbad verwarmd. Er destilleerde eene kleine hoeveelheid van eene lichtgele vloeistof over. Daarna werd het grootste gedeelte van den inhoud van de kolf in vacuo afgedestilleerd. Uit het destillaat kon nog een weinig beneden 100° kokend product afgescheiden worden, dat met het eerst overgegane vereenigd werd. Na drogen met kaliumcarbonaat, kookte deze vloeistof bijna geheel bij 96°; zij bestond dus uit amynitriet.

Uit het vloeibare, bruin gekleurde, residu in de kolf kristalliseerde, na toevoeging van aethylalkohol, eene lichtgele verbinding, die bij 83° smelt. Dit smeltpunt veranderde niet na omkristalliseeren.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

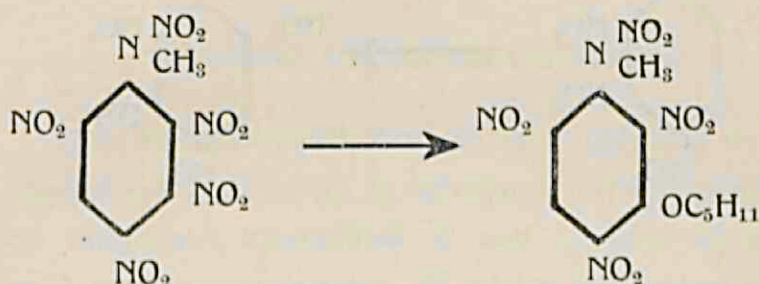
0,1911 gram stof gaven 3,08 cc. stikstof bij 16°,5 en 766 m.M.

Gevonden: 18,89% N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3 \cdot OC_5H_{11} \cdot N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ 18,76% N.

Er is dus een amylaether van het trinitromethylnitraminophenol gevormd en de reactie heeft blijkbaar hetzelfde verloop gehad als bij de andere primaire alkoholen. Alleen was het reactieproduct donkerder gekleurd dan anders, terwijl er bovendien ook, naar het schijnt, meer trinitromethylaminophenol was ontstaan.

De inwerking van gistings-amylalkohol is dus als volgt:



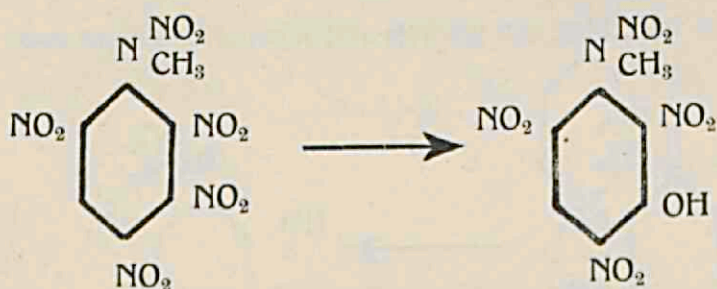
INWERKING VAN ALLYLALKOHOL.

Als verder voorbeeld van de werking van primaire alkoholen, werd nog de allylalkohol genomen. Na eerst over uitgegloeid kaliumcarbonaat en vervolgens over anhydrisch kopersulfaat gedroogd te zijn, destilleerde hij van 94—96° over. Ik nam 2 gram allylalkohol en 3 gram nitramine. In de warmte lost het nitramine onder bruinkleuring in den allylalkohol op. Na afdestilleeren van den allylalkohol in vacuo in een waterbad, hield ik ruim 2 gram stof over; deze lost in zeer verdunde loog (S.G. 1,01) op en wordt met zoutzuur neergeslagen. Smeltpunt 180°. Geen verlaging met het trinitromethylnitraminophenol.

Bij een andere proef met 30 gram nitramine en 17 gram, over bariumoxyde gedroogden, allylalkohol, die genomen werd teneinde het allylnitriet aan te toonen, wat mij de eerste maal niet gelukte, bemerkte ik, bij ongeveer

70°, opschuiming. Een gele vloeistof werd o.a. opgevangen, waaruit, na fractionneeren, het allylnitriet van kookpunt 43°,5 verkregen werd.

De inwerking van allylalkohol is als volgt:



Een zeer kleine hoeveelheid stof loste niet in verdunde loog op, maar werd niet verder onderzocht.

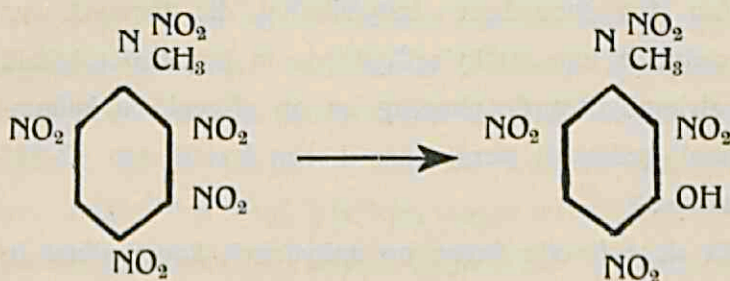
INWERKING VAN BENZYLALKOHOL.

Als laatste voorbeeld aan een primairen alkohol werd benzylalkohol gekozen.

10 gram nitramine gaven met 10 gram benzylalkohol in het waterbad een heftige reactie, waarbij rijkelijk bruine dampen ontweken, terwijl een in de reageerende massa geplaatste thermometer tot 120° steeg. Er destilleerden enkele druppels van een vloeistof met sterken reuk naar benzaldehyde. In de kolf bleef een gele kristallijne stof, die bij 180° smolt, in verdunde loog oploste en trinitromethylnitraminophenol geen verlaging gaf.

Er is dus in dit geval geen aether van trinitromethylnitraminophenol gevormd, maar dit phenol zelve.

De inwerking is dus als volgt:

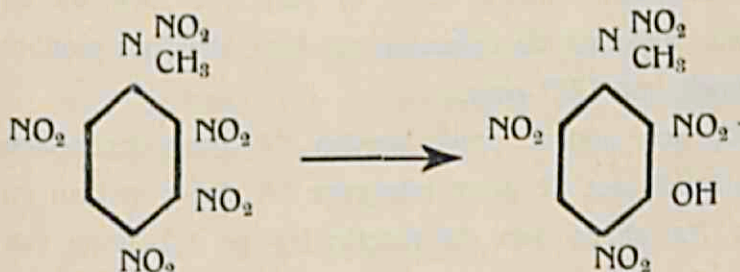


INWERKING VAN ISOPROPYLALKOHOL.

De isopropylalkohol werd te voren gedroogd op uitgegloeid kalium carbonaat en vervolgens, na fractionneering, op anhydrisch kopersulfaat. Ik nam 2,3 gram nitramine en 2 gram isopropylalkohol. Bij gewone temperatuur heeft, evenals bij de andere alkoholen, geen merkbare omzetting plaats; bij verwarmen gaat het nitramine in oplossing, terwijl de vloeistof zich donkerbruin kleurt. Dit is, zooals mij bleek, een aanwijzing voor de vorming van het trinitromethylnitraminophenol, daar bij methylalkohol, aethylalkohol en propylalkohol hoogstens geelkleuring plaats vindt.

De dampen, die ontweken, bleken te zijn isopropyl-nitriet, kookpunt 39-40°, een met water niet mengbare, gele vloeistof.

De inwerking is dus als volgt:



INWERKING VAN SECUNDAIREN BUTYLALKOHOL.

Van den secundairen butylalkohol, die gemaakt was door reductie van methylaethylketon in tegenwoordigheid van natriumhydroxydeoplossing en op uitgegloeid kaliumcarbonaat gedroogd werd, nam ik een fractie van 92-98° overgaande.

Na deze fractie dagen op anhydrisch kopersulfaat te hebben laten staan, dat wit bleef, kreeg ik een fractie, die van 95-98° overdestilleerde.

Ik nam 5 gram aldus kokenden secundairen butylalkohol en 5 gram nitramine. In de koude had geen zichtbare omzetting plaats. Verwarmden wij een weinig dan ging het nitramine in oplossing en trad donkerbruinkleuring op, terwijl er een geel product overdestilleerde, dat in water onoplosbaar was. Gefractionneerd kookte het bij 64°, bij volgende fractionneering bij 67°,5.

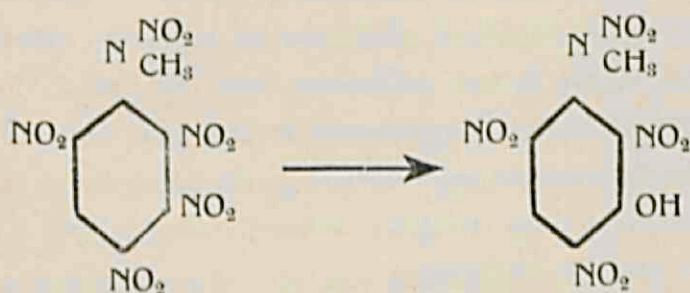
Uit de reactievloeistof, die zich donkerbruin gekleurd had, was den volgenden dag nog niets afgezet, in tegenstelling met de primaire alcoholen. Ik deed er water bij, waardoor 2 lagen ontstonden.

De onderste laag, met zoutzuur in aanraking gebracht, werd vast. Na afzuiging kreeg ik een donkerbruine massa, die bij 174° smolt en met het trinitromethylnitraminophenol geen verlaging gaf. De oplossing in water reageerde zuur. De donkerbruine massa loste in verdunde loog op en zoutzuur sloeg uit de oplossing een bijna kleurloos product van smeltpunt 178° neer.

Bij een andere proef werden 11 gram secundaire butylalkohol met 12 gram nitramine bij elkaar gedaan en verhit. Na afloop van de reactie lag er 1,2 gram van een donkergele stof op den bodem, die met verdunnen

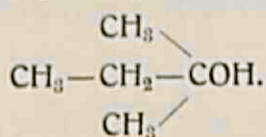
ammoniak een oplossing gaf, waaruit zoutzuur het phenol neersloeg. Bij de roode vloeistof, die van het vaste product afgeschonken was, werd water gevoegd. 5,3 gram stof sloeg neer, die bijna geheel in zeer verdunde loog (S.G. 1,01) oploste. Alleen een zeer kleine hoeveelheid stof, zelfs in een mortier met verdunde loog opgewreven, loste niet op; daarentegen was zij uiterst gemakkelijk in secundairen butylalkohol, als ook in aethylalkohol oplosbaar. De secundaire butylaether van het phenol zal het wel niet geweest zijn, daar deze waarschijnlijk niet gemakkelijk in de koude in secundairen butylalkohol zou oplossen. Het trinitromethylnitraminophenol zelf genomen, loste uiterst gemakkelijk daarin op en komt er in de koude niet uit. Wat met water niet neersloeg, sloeg ik met zoutzuur neer; het neerslag bleek ook phenol te zijn, daar het in verdunde loog weer oploste (4,3 gram).

De secundaire butylalkohol werkt dus bijna uitsluitend als volgt:



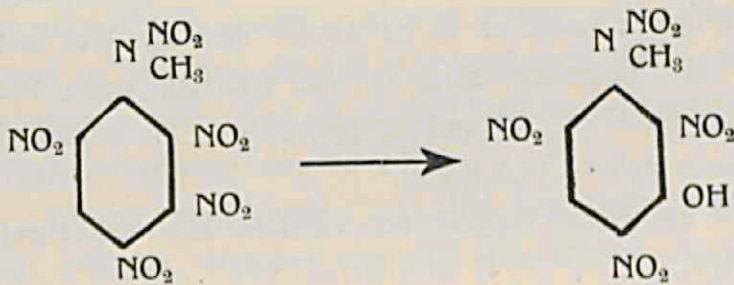
INWERKING VAN TERTIAIREN AMYLALKOHOL.

Als voorbeeld van de inwerking van een tertiairen alkohol, koos ik amyleenhydraat



10 gram op watervrij kopersulfaat gedroogd amyleenhydraat werden met 10 gram nitramine in een waterbad verwarmd. Een groen gekleurde vloeistof ging over, waaruit, behalve eenig nitriet, ook amyleen afgescheiden kon worden. Het in de kolf achtergebleven product bestond uit trinitromethylaminophenol, benevens uit een geringe hoeveelheid van een in kaliumcarbonaat onoplosbare stof, waaruit ik tot nu toe geen goed definieerbare verbinding heb kunnen afscheiden.

De inwerking van tertiairen amylalkohol is dus grootendeels als volgt:



INWERKING VAN AMMONIAK EN AMINEN.

Zooals uit de reeds meermalen aangehaalde verhandeling van v. ROMBURGH blijkt, geeft de inwerking van methylamine, afhankelijk van de omstandigheden, waaronder de proef genomen wordt, aanleiding tot verschillende uitkomsten. Het gelukt n.l. om niet slechts één nitrogroep van de kern, maar ook, behalve deze, de methylnitramino-groep te substitueeren. Het scheen mij nu niet zonder belang toe, deze reacties, behalve met ammoniak, ook met eenige andere aminen — zoowel aliphatische als aromatische — uit te voeren. Alvorens de verkregen resultaten mede te deelen, wil ik in het kort vermelden, wat ik verder nog in de litteratuur vond over de inwerking van ammoniak en aminen op de alkylnitramino-groep van aromatische nitraminen.

Pikrylmethylnitramine reageert met ammoniak, met aliphatische zoowel als met aromatische aminen — zooals aniline, paratoluidine, enz. — volgens v ROMBURGH en MAURENBRECHER ¹⁾ zoodanig, dat naast pikramide, resp. gesubstitueerd pikramide, methylnitramine ontstaat.

In 2. 4. 6 trinitrometaphenyleendimethylnitramine wor-

1) Verslagen Kon. Akad. Amsterdam 1907, 707.

den met paratoluidine, op analoge wijze, beide methyl-nitraminogroepen gesubstitueerd.

SOMMER¹⁾ liet op 2. 3. 6 trinitro 4 tolylmethylnitramine, ammoniak en verschillende aminen — zoowel aliphatische als aromatische — inwerken, waardoor de nitrogroep op de plaats 3 gesubstitueerd werd. Methylamine werkte tevens op de nitraminogroep in. Bij ammoniak, methyl- en dimethylamine was het noodzakelijk bij 100° onder druk te werken, daar bij gewone temperatuur geen inwerking plaats vond.

Toen ik ammoniak en verschillende aliphatische aminen op het tetranitrophenylmethylnitramine liet reageeren kreeg ik reacties analoog met de inwerking van methylamine. Alleen werkte ammoniak, als zwakke base, langzamer in dan de aminen.

Een uitzondering maakte het diisopropylamine, onder welks invloed de nitrogroep op de plaats 3 vervangen wordt door OH. Het geeft dan met dit phenol het diisopropylaminezout.

De aromatische aminen, aniline en paratoluidine werkten alleen op de bewegelijke nitrogroep in, zelfs bij verhitting.

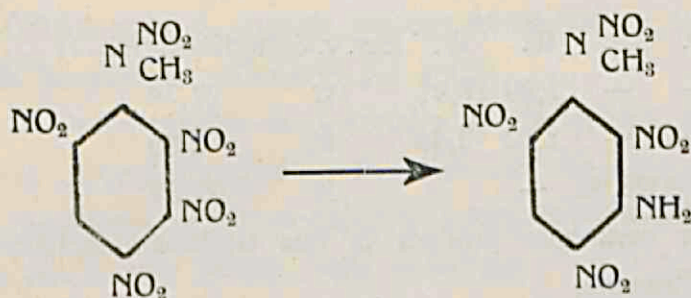
Ook piperidine werkte abnormaal, het piperidinezout van het trinitromethylnitraminophenol ontstond.

Hoogst eigenaardig was de inwerking van pyridine en chinoline, die, hoe ook gedroogd, zouten van het trinitromethylnitraminophenol gaven, terwijl tegelijkertijd gasontwikkeling optrad.

1) J. f. Pr. Ch. 67, 513 (1903).

INWERKING VAN AMMONIAK.

Leidt men gasvormige ammoniak over het tetranitrophenylmethylnitramine, dan treden vuurverschijnselen op.



2 gram nitramine bracht ik in 10 cc. waterige ammoniakoplossing van S.G. 0,890, waarbij de temperatuur tot 30° stijgt. Terwijl het nitramine in water niet oplost, doet het dit in deze sterke ammoniakoplossing terstond en bij de eerste hoeveelheid, hoe klein ook genomen, neemt de vloeistof een bloedroode kleur aan. De vloeistof werd nu nog eenigen tijd op ongeveer 40—50° verwarmd.

1,8 gram roodbruin product sloeg neer, hetwelk in kouden, zoowel als in kokenden alcohol, slecht oploste. De roodbruine kleur kon ik verwijderen, door het product eenige malen met alcohol op te koken; er bleef een geel product achter. Door de oplossing in aceton, waarin het zeer sterk oplost, voorzichtig in de hitte met alcohol te behandelen, kan men het product in fraaie kristallen afscheiden. Smeltpunt 181,5° onder ontleding.

Een ander maal gebruikte ik ammoniakoplossing van S.G. 0,903 en wel 25 cc. daarvan op 2 gram nitramine.

Het verkregen product werd uit kokend azijnzuur omgekristalliseerd. Smeltpunt 181,5°.

De analyse gaf het volgende resultaat:

- I. 0,2014 gr. gaven 47,6 cc. stikstof bij 10,5° en 759,5 m.M.
 II. 0,1931 „ „ 45,6 „ „ „ 13° „ 767,4 „ „
 III. 0,1925 „ „ 0,1976 gram CO₂ en 0,044 gram H₂O
 IV. 0,2042 „ „ 0,2090 „ „ „ 0,0456 „ „

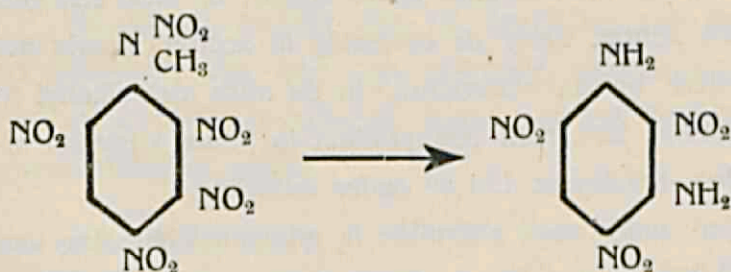
Gev.	I.	II.	III.	IV.	Ber. v.	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$
—	—	27,99	27,91	C	27,79	
—	—	2,53	2,49	H	2,00	
28,09	28,05	—	—	N	27,87	

Het verkregen product is dus trinitroaminophenyl-methylnitramine.

Zeer mooie kristallen kan men ook verkrijgen door omkristalliseeren uit aethylacetaat. In alcohol en aether lost het slecht op, zelfs bij kookhitte. Goed oplosbaar, vooral bij verwarming, in benzol, ijsazijn en aceton.

Ammoniak hier heeft dus geheel analoog aan verdunde methylamineoplossing op het nitramine ingewerkt en alleen de nitrogroep is direkt gesubstitueerd geworden.

Eerst bij lang staan wordt bij gewone temperatuur de nitraminogroep aangetast.



Daarvan is de volgende proef het bewijs:

2 gram nitramine bracht ik in een waterige ammoniak-oplossing. Daarna leidde ik, tot bijna verzadiging, ammoniak in, waardoor alles in oplossing blijft, terwijl de vloeistof bloed-rood gekleurd is. Na eenige dagen staan, begint zich een groen-bruin aanslag in de kolf af te zetten.

Dit is in de meeste gewone oplosmiddelen zoo goed als onoplosbaar. (Gewicht 2,1 gram).

Om mogelijke onzuiverheden te verwijderen, werd het met alcohol opgekookt, waardoor een bruingeel product achterbleef, dat nog niet bij 270° smolt. In kokend azijnzuur is het in zeer geringe mate oplosbaar.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0,2084 gram stof gaven 52,1 cc. stikstof bij $21,5^{\circ}$ en 769,5 m.M.

Gevonden: $28,62\%$ N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3 \cdot (NH_2)_2$ $28,81\%$ N.

Dat het trinitrometaphenyleendiamine ontstond, is reeds hoogstwaarschijnlijk, naar analogie met de inwerking van methylamine op het tetranitrophenylmethylnitramine ¹⁾.

De stof vertoont alle eigenschappen van het trinitrometaphenyleendiamine van NÖLTING en COLLIN ²⁾ en van BARR ³⁾; deze hebben het gemaakt door op den diaethylaether van het trinitroresorcine ammoniak te laten inwerken.

Ter vergelijking met het door mij verkregen product, heb ik trinitrometaphenyleendiamine uit den dimethylaether van trinitroresorcine bereid.

Voor het bereiden van dezen dimethyl aether, werd het

1) Rec. 8, 279 (1889).

2) B. 17, 259 (1884).

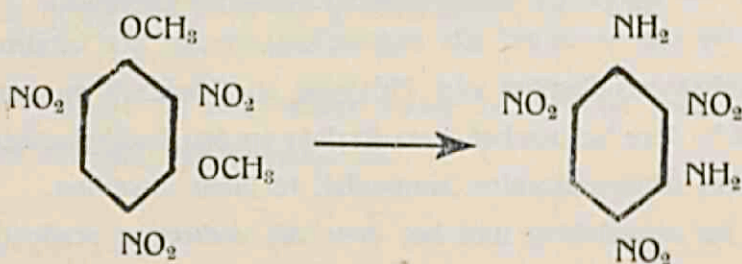
3) B. 21, 1546 (1888).

voorschrift van HÖNIG¹⁾, echter eenigszins gewijzigd, gevolgd.

Aan 2 gram dimethylresorcine, in 30 gram geconcentreerd zwavelzuur opgelost, werd een nitreeringsmengsel van 10 gram salpeterzuur 1,49 en 20 gram geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Dadelijk ontstond als neerslag een groene massa. Bij het in ijswater uitgieten verkreeg ik een lichtgeel gekleurd product, dat slecht oplost in kouden alcohol, goed in kokenden. Zoo werd na omkristalliseeren uit alcohol, 2 gram van smeltpunt 119—125° verkregen. HÖNIG vond 123°—124°.

Het verkregen product kan gezuiverd worden, door het nogmaals te behandelen met een mengsel van salpeterzuur-zwavelzuur en uit alcohol om te kristalliseeren; het heeft dan het smeltpunt 125—126°.

Dit werd direct op trinitrometaphenyleendiamine verwerkt.



Het werd met ammoniak overgoten, waarin het oplost. De vloeistof kleurde zich eerst rood, vervolgens geel; ik kookte den ammoniak weg en kreeg het trinitrometaphenyleendiamine als een bruingeel product.

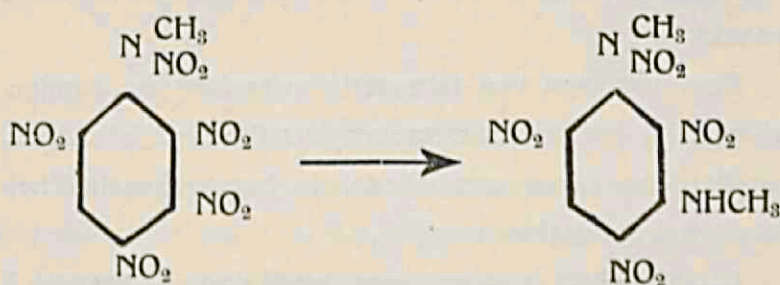
1) B. II, 1042 (1878).

Trinitrometaphenyleendiamine geeft, met verdunde loog gekookt, ammoniakontwikkeling, terwijl het in oplossing gaat met een roodbruine kleur (natriumzout van het styphinezuur); uit deze oplossing slaan sterke zuren het styphinezuur van smeltpunt 172° meer.

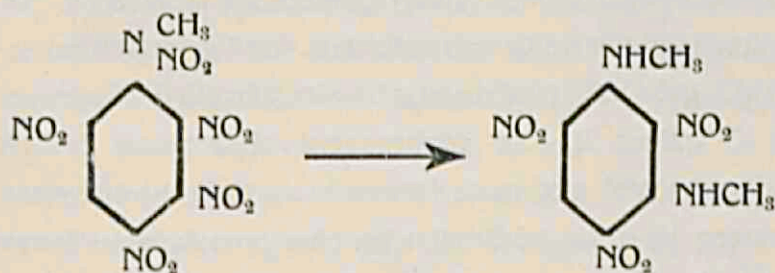
Het door mij uit het nitramine verkregen product, vertoonde dezelfde eigenschappen als dat uit dimethylstyphnaat.

INWERKING VAN METHYLAMINE.

I.



II.



Zooals reeds eerder is medegedeeld, heeft v. ROMBURGH methylamine op het tetranitrophenylmethyl nitramine laten inwerken. Hij kreeg twee verschillende producten, al naar gelang van den duur der inwerking en van de concentratie der methylamineoplossing.

Bij gebruik van een verdunde methylamineoplossing, speelde zich reactie I af; met een sterke oplossing, bij verwarming, reactie II.

Met salpeterzuur gaven de twee verschillende inwerkingsproducten, het trinitromethylnitraminophenylmethylnitramine en het trinitrometaphenyleendimethyldinitramine, hetzelfde nitramine.

Daar deze verbindingen ook langs geheel andere wegen verkregen zijn, staat de structuur ervan wel degelijk vast.

Door langdurige inwerking van methylamine op den diaethylaether van 2. 4. 6 trinitroresorcine werd door v. ROMBURGH ¹⁾ het 2. 4. 6 trinitrodimethylphenyleendiamine gemaakt.

Door nitreeren van tetramethylmetaphenyleendiamine, verkreeg hij het trinitrometaphenyleendimethyldinitramine, hetwelk door koken met phenol in het trinitrodimethylmetaphenyleendiamine overging.

Langs geheel anderen weg werd door BLANKSMA ²⁾ later hetzelfde lichaam gemaakt en wel uit 4,6 dichloor 1,3 dinitrobenzol met methylamine; het verkregen 4,6 dinitrodimethylmetaphenyleendiamine, met salpeterzuur gekookt, gaf het trinitrometaphenyleendimethyldinitramine. Uit 3 chloor 2. 4. 6 trinitroanisol of 3 chloor 2. 4. 6 trinitrophenetol met methylamine in alcoholische oplossing, verkreeg hij ³⁾ het trinitrodimethylphenyleendiamine. Verder heeft BLANKSMA ⁴⁾, door een 3 chloor-, resp. 3 broom

1) Rec. 7, 7 (1888).

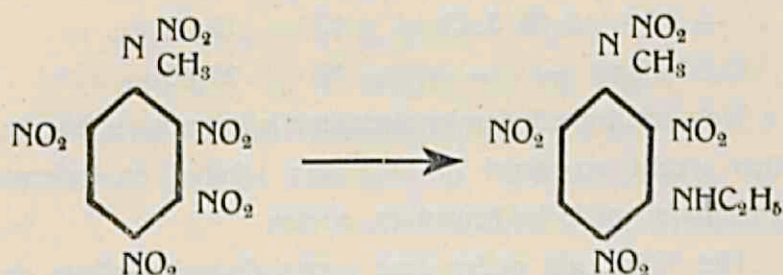
2) Rec. 21, 290 (1902).

3) Rec. 21, 324 (1902).

4) Rec. 21, 278 (1902).

2. 4. 6 trinitrophenylmethylnitramine, met methylamine te behandelen, het reeds eerder door v. ROMBURGH gemaakte 2. 4. 6 trinitro 3 methylaminomethylnitraminobenzol verkregen, smeltpunt 190° 1).

INWERKING VAN AETHYLAMINE.



Eerst heb ik getracht aethylamine alleen op de bewegelijke nitrogroep te laten inwerken. Na tal van proeven bleek een 16% oplossing daarvoor zeer geschikt.

2 gram fijn gepoederd nitramine, werden in 10 cc. 16% aethylamineoplossing gebracht. Na de bloedroode vloeistof een half uur aan zich zelf te hebben overgelaten, waarbij een reuk naar carbylamine optreedt, zijn 1,5 gram product neergeslagen. Dit wiesch ik met alcohol na en kristalliseerde het uit alcohol en ijsazijn, waarin het bij verwarming goed oplost, om. Van 1,5 gram stof blijft bij iedere omkristallisatie, 't zij uit alcohol, 't zij uit ijsazijn, ongeveer 0,1 gram in de moederloog. Smeltpunt 131° .

1) v. ROMBURGH geeft als smeltpunt 192° op.

De analyse gaf het volgende resultaat:

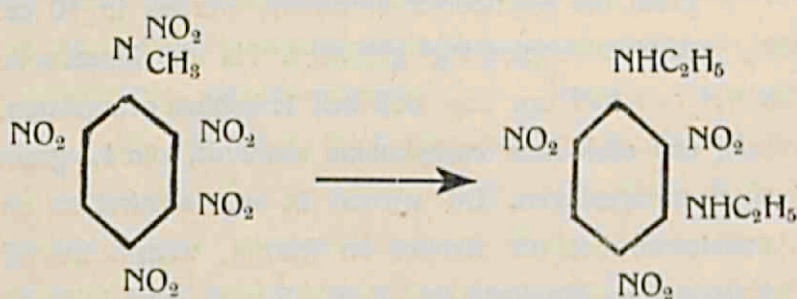
- I. 0,2449 gr. gaven 52,15 cc. stikstof bij 12° en 774,5 m.M.
 II. 0,1532 „ „ 33,00 „ „ „ 14° „ 774,0 „
 III. 0,1794 „ „ 0,0564 gr. H₂O en 0,2161 gr. CO₂.
 IV. 0,2083 „ „ 0,0644 „ H₂O.

Gev.	I.	II.	III.	IV.	Ber. v. C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ .NHC ₂ H ₅ .N ^{NO₂} _{CH₃} .
	—	—	32,85	—	C 32,71
	—	—	3,49	3,43	H 3,09
	25,64	25,69	—	—	N 25,46

Het trinitroaethylaminophenylmethylnitramine lost in aether slecht op, goed in kokenden alkohol en kokend azijnzuur, alsmede in benzol en aceton.

Het blijkt, dat onder deze omstandigheden alleen de nitrogroep aan de kern is gesubstitueerd.

Vervolgens werd getracht ook de nitraminogroep door aethylamine te vervangen en wel met gunstig gevolg.



2 gram nitramine, goed fijn gewreven, worden in 12 cc. 33% waterige aethylamineoplossing gebracht. Al het nitramine lost onder warmteontwikkeling op. Terwijl de aethylamineoplossing, op zich zelf verhit, niet naar carbylamine rook, werd nu duidelijk bij het inbrengen van

het nitramine daarin, een carbylamine-achtige reuk waargenomen. Een kwartier verhitte ik de oplossing nog op een waterbad en liet vervolgens de bloedroode vloeistof twee dagen aan zich zelf over. De roodachtig gekleurde kristallen, die zich afgescheiden hadden, wiesch ik met alcohol na, waardoor zij een gele kleur aannamen. Opbrengst 0,7 gram. De moederloog, met zoutzuur aangezuurd, gaf nog eenig product (0,3 gram).

Na omkristalliseeren uit ijsazijn: smeltpunt 143° .

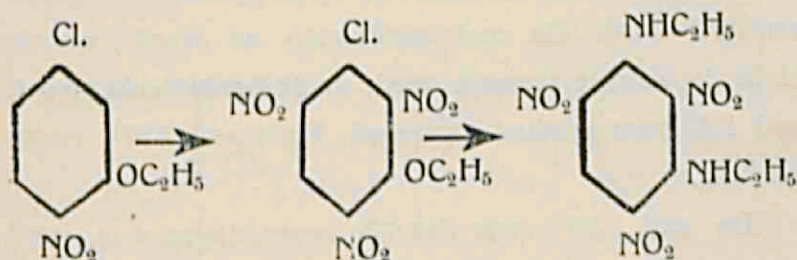
Het resultaat van de analyse was als volgt:

I.	0,201 gr.	stof gaven	40,8 cc.	stikstof bij	$14,5^{\circ}$	en	760,8 m.M.
II.	0,1524 gr.	„ „	31,0 „ „	„ „	$15^{\circ},5$ „	„	761,6 „
Gev.	I.	II.	Ber. v. $C_6H(NO_2)_3 \cdot (NHC_2H_5)_2$				
	23,74	23,70	N		23,42		

De verkregen stof is dus een trinitrodiaethylmetaphenyleendiamine; door het aethylamine is dus en de nitro-groep en de nitraminogroep gesubstitueerd.

Langs geheel anderen weg was deze stof, reeds vroeger door BLANKSMA ¹⁾ gemaakt.

Het chloordinitrobenzol, hetwelk volgens den regel van LAUBENHEIMER een bewegelijke nitrogroep heeft, geeft 2 oxyaethyl 4 chloornitrobenzol, hetwelk genitreerd

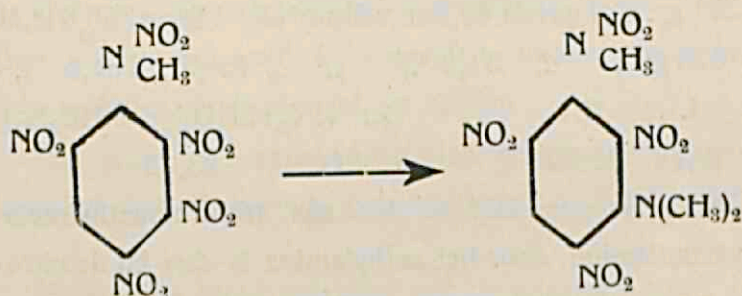


1) Rec. 21, 325 (1902).

en met aethylamine behandeld, het 2. 4. 6 trinitrodiaethylmetaphenyleendiamine opleverde.

Door mijn bij 143° smeltend product in salpeterzuur (S.G. 1,5) op te lossen, de oplossing een poos te koken en in ijswater uit te gieten, verkreeg ik een lichtgele stof, die nogmaals met salpeterzuur behandeld, volkomen wit werd. Het smeltpunt van het aldus gereinigde nitramine hetwelk reeds door BLANKSMA¹⁾ gemaakt is, was 166°.

INWERKING VAN DIMETHYLAMINE.



Ik bracht 3 gram nitramine, fijn gepoederd, in 20 cc. 25% dimethylamineoplossing. Het loste er onder donkerroodkleuring in op, terwijl een kleine hoeveelheid van een gele stof zich afzette. Bij de oplossing werd zoutzuur gevoegd, waardoor een geel product neersloeg, dat door opkoken met alcohol, waarin het niet oploste, eenigszins gezuiverd werd. Na omkristalliseeren uit ijsazijn, waarin het in de warmte tamelijk goed, in de koude slecht oplost, werd 1,3 gram product verkregen. Smeltpunt 187°, onder ontleding.

De stof, die reeds dadelijk neergeslagen was, werd

1 Rec. 21, 325 (1902).

met alcohol gewasschen, uit ijsazijn omgekristalliseerd en vervolgens met alcohol nagewasschen. Smeltpunt 177° . Hiervan werden 300 m.G. verkregen.

Een mengsel van beide stoffen smolt bij een temperatuur van omstreeks 180° .

De analyse gaf het volgende resultaat :

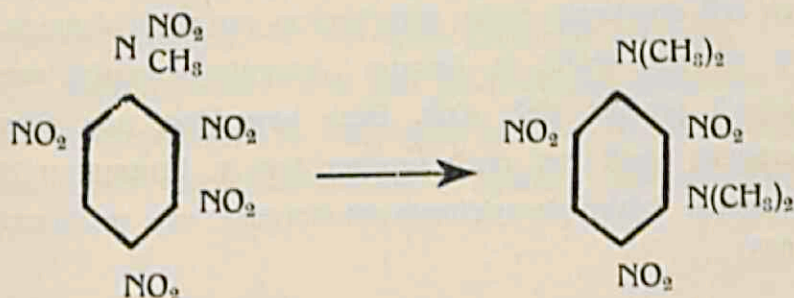
- I. 0,1985 gr. gaven 42,4 cc. stikstof bij $11,5^{\circ}$ en 771 m.M.
 II. 0,2018 „ „ 42,8 „ „ „ $12,8^{\circ}$ „ 771 „
 III. 0,1989 „ „ 0,2398 gr. CO_2 en 0,060 H_2O .

Gev.	I.	II.	III.	Ber. v.	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}^{\text{NO}_2}_{\text{CH}_3}$
—	—	32,88		C	32,71
—	—	3,33		H	3,03
25,66	25,31	—		N	25,46

Het trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine lost in kokenden alcohol slecht op, evenzoo in aether, goed in aceton, azijnzuur en benzol.

Het blijkt, dat slechts de nitrogroep uit de kern door de methylaminogroep is vervangen.

Vervolgens werd getracht ook de nitraminogroep door de dimethylaminogroep te vervangen.



Hiertoe werd 2 gram nitramine met 7 cc. waterige 33% dimethylamineoplossing gedurende 3 uren op $60-70^{\circ}$

verhit. De helder donkerroode oplossing werd vervolgens een nacht aan zichzelf overgelaten. Na aanzuren met zoutzuur werd, na eenige malen omkristalliseeren uit alcohol, een bij 141° smeltend product verkregen.

Hetzelfde product ontstond door 1 gram dimethylester van styphninezuur in 16 cc. waterige 33% dimethylamine-oplossing op te lossen. Na aanzuren met zoutzuur en herhaaldelijk omkristalliseeren uit alcohol, verkreeg ik een bij 141° smeltend product, dat met de op de vorige wijze bereide stof, geen verlaging gaf.

Na vervolgens omkristalliseeren uit ijsazijn, steeg het smeltpunt tot 145° .

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0,2004 gr. stof gaven 40,5 cc. stikstof bij 21° en 769,8 m.M.

Gevonden: 23,20% N.

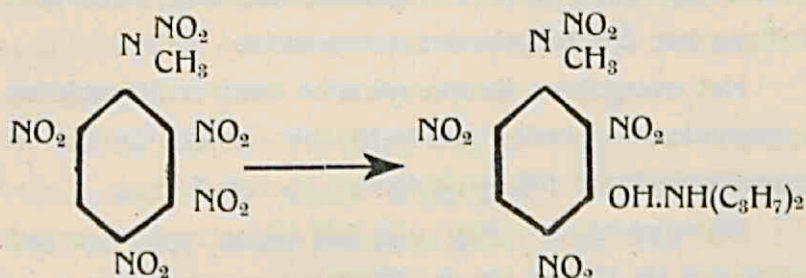
Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3 \cdot [N(CH_3)_2]_2$ 23,42% N.

Het trinitrotetramethylmetaphenyleendiamine lost goed in alcohol op, in tegenstelling met het trinitrodimethylaminophenylmethylnitramine; in de meeste gewone oplosmiddelen is het goed oplosbaar, vooral bij verwarming.

In salpeterzuur (S.G. 1,5) lost het op. De roode oplossing wordt bij verwarmen kleurloos, terwijl de vloeistof van zelf doorkookt onder ontwikkeling van roode dampen. Na afkoelen wordt in ijswater uitgegoten, waarbij een geel-wit product zich afzet. Deze bewerking, nog eens herhaald, geeft het reeds vroeger door v. ROMBURGH ¹⁾ gevonden trinitrophenyldimethyldinitramine van smeltpunt 205° .

1) Rec. 7, 7 (1888).

INWERKING VAN DIISOPROPYLAMINE.



Het voor de bereiding van het diisopropylamine benodigde isopropyljodide werd gemaakt volgens MARKOWNIKOFF ¹⁾, onder toepassing van de door A. MULDER ²⁾ hierin aangebrachte verbeteringen. Uit het toestel werd de lucht door koolzuurgas verdreven. Tevens is het wenschelijk een ruime retort te nemen en niet te spoedig met verhitten te beginnen, daar anders groote kans bestaat, dat de vloeistof overschuimt.

Van het bereide isopropyljodide werd de fractie 88—90° op diisopropylamine verwerkt. Het isopropyljodide gemengd met 96% alcohol, die bij 18° met ammoniak verzadigd is, geeft temperatuursverlaging (van 15 op 7°). In hoofdzaak werden de dissertaties van v. D. ZANDE ³⁾ en DE LEEUW ⁴⁾ voor de bereiding van het diisopropylamine gevolgd.

Isopropyljodide wordt met alcoholischen ammoniak in toegesmolten buizen op 100° verhit en het ontstane mengsel van mono- en diisopropylamine opnieuw met isopropyl-

1) Ann. 138, 364 (1866).

2) Diss. A. MULDER Utrecht 1905.

3) Diss. Leiden 1889.

4) Diss. Leiden 1911.

jodide in toegesmolten buizen verhit. De buizen zijn dan geheel met witte kristallen gevuld; uit deze wordt met kaliloog het diisopropylamine vrijgemaakt.

Het overgegene diisopropylamine wordt nu in zoutzuur opgenomen en verder gezuiverd, om isopropylamine en mogelijk gevormd triisopropylamine te verwijderen.

De verdere zuivering van het diisopropylamine had volgens v. D. ZANDE plaats. Hiertoe wordt een geconcentreerde oplossing van natriumnitriet toegevoegd, waardoor het nitriet van het diisopropylamine ontstaat, hetwelk in het nitrosamine van het diisopropylamine overgevoerd wordt door de oplossing aan een terugvloeiakoeler te verhitten.

Dit nitrosamine wordt nu door koken met sterk zoutzuur ontleed, waardoor het zoutzure zout van zuiver diisopropylamine ontstaat. Dit laatste, ingedampt op een waterbad, geeft met kaliloog het diisopropylamine van kookpunt 81—83°.

Het diisopropylamine heeft de eigenaardigheid, niet in alle verhoudingen met water mengbaar te zijn, zelfs niet bij gewone temperatuur, gelijk v. D. ZANDE ¹⁾ zegt. Met water gemengd, vertoont het een gedrag, dat herinnert aan dat van trimethylamine, resp. phenol en water.

Dit zoo gezuiverde diisopropylamine liet ik op het tetranitrophenylmethylnitramine inwerken. Nu gedraagt zich diisopropylamine vaak afwijkend van andere aminen. De inwerking er van op pikrylchloride bijv. verloopt quantitatief geheel anders, volgens v. ROMBURGH ²⁾, dan andere, door

1) Diss. Leiden 1889.

2) Rec. 2, 103 (1883).

hem onderzochte aminen. Terwijl deze met pikrylchloride gesubstitueerde pikramiden geven, geeft het diisopropylamine, in alcoholische oplossing, bijna uitsluitend den aethylester van het pikrinezuur.

V. D. ZANDE ¹⁾ vond bij de bereiding van asymmetrische dialkylurea, volgens de synthese van WÖHLER, met dimethylamine, diaethylamine en dinormaalpropylamine een bijna theoretische, met het diisopropylamine slechts 10% opbrengst aan diisopropylureum.

A. MULDER ²⁾ bereidde eenige 2. 4 dinitroalkylanilinen volgens de methode van CLEMM ³⁾ uit broom 2. 4 dinitrobenzol, maar kon met diisopropylamine niet het 2. 4 dinitro-diisopropylaniline verkrijgen.

Ook ik vond bij inwerking van diisopropylamine op het tetranitrophenylmethylnitramine een, van de andere besproken aminen geheel afwijkend, verloop. Niet trinitro-diisopropylaminophenylmethylnitramine, maar het diisopropylaminezout van het trinitrophenylmethylnitraminophenol ontstond.

Ik bracht 2 gram nitramine bij kleine hoeveelheden in een oplossing van 4 cc. diisopropylamine en 5 cc. water.

Het nitramine lost er in op en er treedt, zooals met de andere aminen ook het geval is, roodkleuring op. Men neemt aan de oppervlakte van de vloeistof witte

1) Rec. 8, 222 (1889).

2) Diss. A. MULDER, Utrecht 1905.

3) J. f. Pr. Ch. 3, 320 (1869).

1, 170 (1870).

nevelen waar, terwijl er een nitrosamineachtige reuk optreedt.

Als al het nitramine toegevoegd is, heeft weldra afscheiding van twee lagen plaats; de grootste, bovenste, is bijna ongekleurd, de kleinste, onderste, is bruinrood gekleurd.

Door met ijs en zout af te koelen, trachtte ik de onderste laag te doen vastworden, hetgeen niet gelukte. Vervolgens liet ik de twee lagen tot den volgenden dag staan.

Daarop werd de onderste, nadat zij met water een paar malen uitgetrokken was, teneinde mogelijk gevormd nitriet van diisopropylamine te verwijderen, overgestoomd. Een kleine hoeveelheid gekristalliseerd product ging met den waterdamp over. Dit had een smeltpunt van $45-46^{\circ}$, dus hetzelfde als het nitrosamine van het diisopropylamine. De overblijvende, donkerroode, olieachtige vloeistof wordt na afkoeling vast tot een koek; deze wordt met water fijn gewreven en uitgetrokken. De kleur is dan bruingeel. De stof lost zoo gemakkelijk op in alcohol en in geconcentreerd azijnzuur, dat men deze vloeistoffen niet als omkristalliseeringsmiddel gebruiken kan. Uit verdunnen alcohol en uit verdund azijnzuur, laat zij zich goed omkristalliseeren.

Smeltpunt 144° (gemengd met tetranitrophenylmethyl-nitramine, dat bij 146° smelt, smolt het mengsel reeds bij 114°).

Nog beter omkristalliseeringsmiddel bleek kokend water, waardoor het smeltpunt $147,5^{\circ}$ wordt en de bruine onzuiverheden verdwijnen, zoodat er een mooi geel product achterblijft.

Indien men aan de waterige oplossing zoutzuur toevoegt, ontstaat er een bijna kleurloze stof, van smeltpunt

180°, die identisch bleek te zijn met trinitromethylnitraminophenol.

Het vermoeden lag dus voor de hand, dat ik de diisopropylamineverbinding van dat phenol onder handen had. Een stikstofbepaling bevestigde dit:

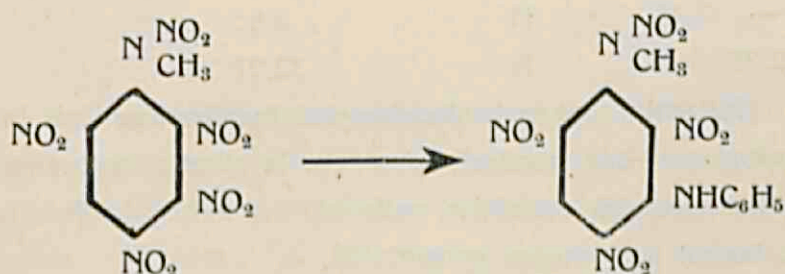
0,2040 gr. stof gaven 37 cc. stikstof bij 18,7° en 767 m.M.

Gevonden: 20,97% N.

Ber. voor: $C_6H(NO_2)_3 \cdot OH \cdot NH(C_3H_7)_2 \cdot N_{CH_3}^{NO_2}$ 20,80% N.

Het diisopropylamine in waterige oplossing, werkt dus hier als HOH of KOH en het diisopropylaminezout van het trinitrophenylmethylnitraminophenol wordt gevormd, terwijl het gevormde salpeterigzuur op het diisopropylamine inwerkt.

INWERKING VAN ANILINE.



Brengt men aniline op een schaalte in aanraking met het nitramine dan treden er vuurverschijnselen op, welk feit ook reeds door v. ROMBURGH ¹⁾ geconstateerd was. Om de inwerking te matigen, werkte ik dus in benzolische oplossing.

1) Rec. 8, 281 (1889).

Bij 5 gram versch gedestilleerd aniline, in 20 cc. absoluten benzol opgelost, voegde ik langzaam bij porties 3 gram nitramine. Direkt bij de eerste toevoeging, hoe gering ook, komt er roodkleuring, terwijl de temperatuur stijgt. Een poos wordt naverwarmd op een waterbad. Bij afkoelen, slaat uit de helderroode oplossing een vuurrood product neer (3.3 gram), dat door koken met alcohol in een gele verbinding overgaat. Deze werd verder gezuiverd door ze eerst driemaal met alcohol op te koken, dan in aceton op te lossen en met alcohol neer te slaan (1,8 gram). Smeltpunt 183° , het kleurt zich bij ongeveer 160° oranje.

De analyse gaf het volgende resultaat:

I. 0,2076 gr. stof gaven 38,8 cc. stikstof bij $11,5^{\circ}$ en 765 m.M.

II. 0,2254 „ „ „ 0,3438 gr. CO_2 en 0,0691 gr. H_2O .

I	II	Berekend voor: $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}$ CH_3	
—	41,55	C	41,23
—	3,43	H	2,68
22,28	—	N	22,27

Het trinitrophenylaminophenylmethylnitramine lost in aceton met een roodgele kleur op. In alcohol en aether is het moeilijk oplosbaar, zelfs bij kookhitte; in ijsazijn en benzol daarentegen gemakkelijk.

Het schijnt dus, dat alleen de nitrogroep door NHC_6H_5 is vervangen. Zelfs bij kookhitte gaat de inwerking niet verder, maar ontstaat weer het vuurroode product, hetgeen een verbinding van de gele stof met één molekuul aniline bleek te zijn, die door aether, kokenden alcohol, kokend verdund zoutzuur in zijne componenten gesplitst wordt. De roode verbinding smelt bij 114° . Zij kan ook verkregen worden door in geconcentreerde alcoholische aniline de gele verbinding op te lossen.

De analyse gaf het volgend resultaat:

- I. 0,8322 gram roode verbinding gaven bij afwasschen met warm verdund zoutzuur, 0,6722 gram gele verbinding.

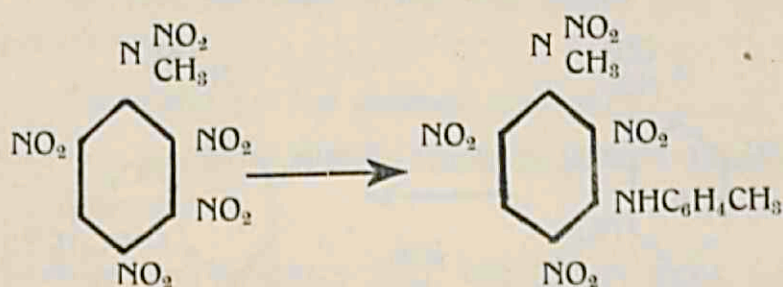
Theorie eischt: 0,668 gram.

- II. 0,6784 gram stof gaven bij afwassching met warm verdund zoutzuur 0,5364 gram.

Theorie eischt: 0,544 gram.

De gele verbinding, die na behandeling met zuur achterbleef, smolt bij 183° .

INWERKING VAN PARATOLUÏDINE.



3 gram nitramine bracht ik in een oplossing van 1,2 gram paratoluïdine in 20 cc. alkohol, waar ze in oplossen. Er treedt weder roodkleuring op, maar zwakker dan bij aniline. Een kwartier verhitte ik het mengsel op een waterbad. Een vuurrood poeder ontstond, dat goed in ijsazijn oploste, waaruit het omgekristalliseerd werd. Na nog éénmaal omkristalliseeren uit ijsazijn en éénmaal uit alkohol, bleek het smeltpunt van het vuurroode product 141° te zijn.

De analyse gaf de navolgende uitkomsten:

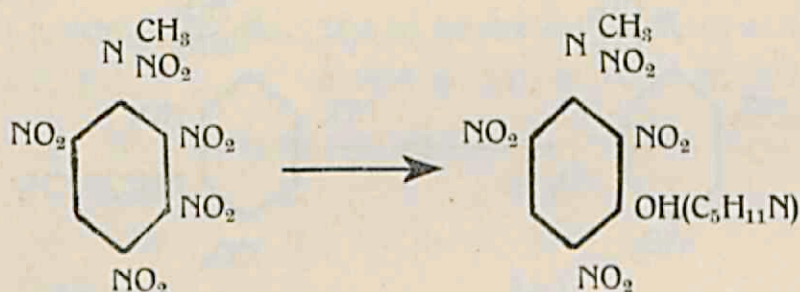
- I. 0,184 gr. stof gaven 33,3 cc. stikstof bij $13,3^{\circ}$ en 773,7 m.M.
 II. 0,1227 „ „ „ 22,4 „ „ „ $15,6^{\circ}$ „ 774,6 „
 III. 0,1982 „ „ „ 0,3143 gr. CO_2 en 0,0614 gr. H_2O .

Gev. I	II	III	Ber. v. $C_6H(NO_2)_3 \cdot NHC_6H_4CH_3 \cdot N$	$\begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$
—	—	43,25	C	42,84.
—	—	3,44	H	3,08.
21,64	21,63	—	N	21,43.

Het trinitrotolylaminophenylmethylnitramine is in alkohol en aether moeielijk oplosbaar, tamelijk in ijswater en aceton; door kokend zoutzuur wordt het niet aangetast.

De inwerking van het paratoluïdine heeft zich dus tot de substitutie van één nitrogroep bepaald.

INWERKING VAN PIPERIDINE.



Piperidine ¹⁾ werkt, echter niet zoo als verwacht kon worden, op het nitramine In. Het geeft n.l. niet het trinitromethylaminopiperidinobenzol, maar het piperidinezout van het trinitromethylnitraminophenol.

Bij 3,32 gram nitramine in 50 cc. benzol opgelost, voegde ik 1,72 gram op pijpjes kali gedroogde piperidine,

1) Tijdens het afdrukken verscheen te Genève een dissertatie van FÜRSTENBERG over genitreeerde derivaten van paraphenetidine. Op 2. 3. 5 trinitroparaphenetidine, dat een bewegelijke nitrogroep op de plaats 2 heeft, werkt piperidine normaal in, gevend een 3.5 dinitro 2 piperidinoparaphenetidine.

dus iets meer dan de berekende hoeveelheid, met 5 cc. benzol verdund. Onder sissen valt elke benzolische piperidine-druppel in de oplossing van het nitramine. De temperatuur stijgt tot 35°, terwijl witte nevelen ontwijken. Is al het piperidine toegevoegd, dan ontstaan er twee lagen, een lichtrood gekleurde boven, een donkerrood gekleurde, die na eenige dagen vast wordt, beneden. Dit zich afscheiden in twee lagen, deed bij mij sterk het vermoeden rijzen, dat een zout van het phenol ontstaan was. Dit werd door afwasschen met alcohol lichtgeel van kleur.

De gele stof loste in kokenden alcohol goed op en smolt bij 172°.

De analyse gaf het volgende resultaat:

0,1994 gr. stof gaven 36,6 cc. stikstof bij 14° en 771,6 m.M.

Gevonden: 21,81 N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3 N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix} OH. C_5H_{11}N. 21,66 \quad N.$

Zij gaf geen verlaging met het product, verkregen door de inwerking van piperidine op het trinitromethyl-nitraminophenol. Met zoutzuur ontstond het phenol, smeltpunt 180°.

Eene gasontwikkeling treedt bij de inwerking der beide stoffen op elkaar *niet* op.

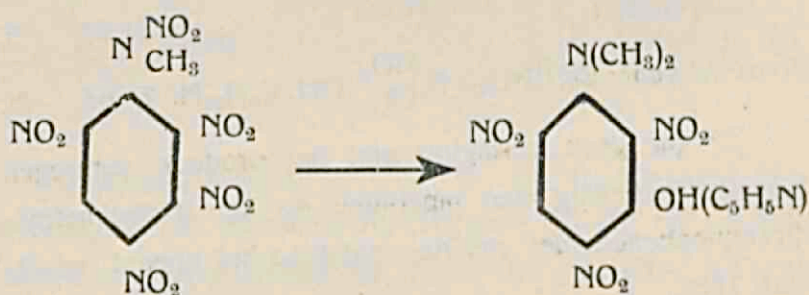
Dit bleek uit de volgende proef:

Piperidine werd op pijpjes kali gezet en na weken staan overgehaald. Bij 3,32 gram nitramine, opgelost in totuol, werd 1,72 gram piperidine, eveneens opgelost in toluol, die over phosphorpentoxyde gedroogd was, gedruppeld. De gassen werden vervolgens in een azotometer boven kwik en kaliloog opgevangen, terwijl met zwavelzuur gedroogd koolzuurgas diende om de lucht uit

het toestel te verwijderen. Niet noemenswaard was de hoeveelheid gas, die opgevangen werd. Bij het toevoegen der piperidine wordt de oplossing troebel; na eenige dagen lagen in de roode oplossing kristallen op den bodem, die het smeltpunt 168° hadden en het reeds meer genoemde piperidinezout van het phenol bleken te zijn. De afgedecanteerde toluoloplossing, bij 50° in een waterbad onder verminderden druk gedestilleerd, liet geen noemenswaardige rest achter.

In al de oplossingen, waarbij het piperidine toegevoegd was, werd een eigenaardige geur waargenomen, die geheel overeenkwam met een praeparaat nitroso-piperidine.

INWERKING VAN PYRIDINE.



Volgens eene mondelinge mededeeling van PROF. VAN ROMBURGH, ontstaat er bij inwerking van pyridine op het nitramine eene, bij 145° smeltende, verbinding, waarvan de stikstofbepaling ($22,1\%$) uitkomsten gaf, die wezen op de vorming van het pyridinezout van trinitromethylnitramine-phenol. Dit onverwachte resultaat maakte een nader onderzoek dezer reactie gewenscht. Ik bracht daarom in 5 gram pyridine, kookpunt (116° - $116,5^{\circ}$), bij kleine hoeveelheden 3 gram tetranitrophenylmethylnitramine. Onder sissen

en ontwikkeling van gassen. die joodkaliumstijfelpapier blauw kleuren, lost het nitramine terstond op, terwijl de temperatuur van de vloeistof stijgt. Is al het nitramine toegevoegd, dan houdt men een bruine vloeistof vol gasbellen over, die een half uur op het waterbad naverwarmd en vervolgens afgekoeld wordt. Na dagen staan kwamen er geen kristallen uit. Daarom werd een druppel der oplossing in 3 cc. alcohol gebracht, waardoor een geel kristalpoeder neersloeg. Hiermede entte ik de oorspronkelijke oplossing onder toevoeging van 7 cc. alcohol. Het lichtgele product, dat ontstond, nagewasschen met alcohol, woog 2.8 gram; uit de moederloog zetten zich bij staan nog 170 m.G. af. Ik kristalliseerde het uit kokenden alcohol, waaraan een weinig pyridine was toegevoegd, om. Zoo werd 2.2 gram product van smeltpunt 130° - 144° verkregen. 2 gram daarvan werden nogmaals met 2,3 gram pyridine behandeld, vervolgens weer met aikohol neergeslagen en tweemaal uit alcoholhoudende pyridine omgekristalliseerd. Het vertoonde nog geen scherp smeltpunt. Eene stikstofbepaling gaf de volgende uitkomst:

Gevonden : 21,63% N.

Berekend voor : $C_6H(NO_2)_3 N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix} OH. C_6H_5N. 21,99\% N.$

Bij een andere proef werd pyridine met nitramine een maand aan zich zelf over gelaten. Gele kristallen zetten zich af, die tusschen filtreerpapier gedroogd, het smeltpunt 144° gaven. Na omkristalliseeren uit alcohol steeg dit tot 147° .

Dat ik werkelijk het pyridinezout van het phenol onder handen had, kon ik aantoonen door de verbinding

met een weinig zoutzuur op te wrijven. De gele kleur slaat dan in wit om en het ontstane product smelt bij 180°. Het gaf, met trinitromethylnitraminophenol gemengd, geen verlaging van het smeltpunt.

Een ander maal werd 2,32 gram nitramine met 10 cc. absoluten alkohol overgoten en 1,6 gram pyridine, op kali gedroogd, toegevoegd, die eveneens met absoluten alkohol verdund was. De vloeistof verwarmt zich tot 35° en 2,6 gram product slaan neer. Omgekristalliseerd uit pyridinehoudenden alkohol, gaf dit nog een smelttraject van 124-140°. Door behandeling met zoutzuur kon het phenol er weer uit afgezonderd worden.

Ter vergelijking werd het pyridinezout van het phenol nog langs directen weg gemaakt. 2 gram van het kleurlooze phenol bracht ik in petroleumaether, die terstond een gele kleur aannam. Bij de oplossing voegde ik 0,8 gram pyridine, opgelost in hetzelfde oplosmiddel. 2,6 gram geel product sloeg neer, dat uit pyridinehoudenden alkohol werd omgekristalliseerd. Het smeltpunt was niet scherp: 124-138°. Het zout is bestendig tegen azijnzuur. Uit ijsazijn omgekristalliseerd, waarin het, in de warmte, goed oplost, werd een smelttraject van 124-140° behouden.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0,2011 gr. stof gaven 37,1 cc. stikstof bij 15,3° en 771,2 m.M.

Gevonden: 21,81% N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3 N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix} OH. C_5H_5N.$ 21,99% N.

Nadat nu den aard van het vaste reactieproduct was vastgesteld, nam ik eenige kwalitatieve proeven ten einde den aard der ontwikkelde gassen te leeren kennen.

Het bij de reactie gebruikte pyridine (kookpunt 116°)

was eerst dagen lang op kali en vervolgens volgens FREUNDLER op phosphorpentoxyde gedroogd. Dit vormt dan een gelei waarvan het pyridine afgegoten kan worden.

In een fractionneerkolf bracht ik 30 gram van dit pyridine en verbond daarna aan den hals een buisje met 5 gram nitramine door middel van een wijde caoutchouc-buis. Aan de afvoerbujs van de kolf was een U-vormig veiligheidsbuisje, met een paar druppels kwik, aangebracht. Nadat het apparaat met droog koolzuurgas gevuld was, bracht ik, door kloppen tegen het buisje met nitramine, deze stof in het pyridine. De vloeistof kleurt zich eerst geel en dan langzamerhand donkerbruin. De ontwikkelde gasen ving ik boven water op. Zoo verkreeg ik in drie buizen 26, 50 en 86 cM.³ gas.

In het water was de aanwezigheid van salpeterzuur en salpeterigzuur aan te toonen.

In de eerste buis liet ik lucht treden, waardoor een bruin gekleurd gas ontstond, zoodat de aanwezigheid van stikstofoxyde was aangetoond.

Daarna werd in de tweede buis, bij kleine hoeveelheden, zuurstof toegelaten, totdat het volume niet meer verminderde. Er bleef toen nog eenig gas over (16 cc.) waarvan het volume door kaliloog niet verminderde. Het bleek stikstof te zijn.

Er is bij de reactie dus een mengsel van stikstof en stikstofoxyde ontstaan en tevens het pyridinezout van het trinitromethylnitraminophenol. Indien de tusschenkomst van water aangenomen wordt, is nog de gasontwikkeling niet te verklaren.

Ook werd een oogenblik gedacht aan opening van de

pyridine ¹⁾ respectievelijk chinolinekern. Maar ook hiervan kwam ik terug en van het geven van een oplossing moet ik mij vooralsnog onthouden.

Teneinde nu de reactie nader te bestudeeren, werden enkele quantitatieve proeven gedaan en getracht vocht met nog meer zorg uit te sluiten.

Als oplosmiddel werd toluol gebruikt, die over natrium gedroogd en gefractionneerd was. Door middel van uitvriezen met vloeibaren ammoniak, trachtte ik de laatste sporen water te verwijderen.

Een met toluol gevulde kolf, die door een dubbel doorboorde kurk gesloten was, werd in vloeibaren ammoniak gezet. Een tweemaal omgebogen glazen buis reikte in de kolf tot aan den bodem, was aan het ondereinde iets verwijfd en van een wattenpropje voorzien, teneinde ijs tegen te houden. Door deze buis werd de toluol door middel van een waterluchtpomp in een tweede kolf gezogen, eveneens van een dubbel doorboorde kurk voorzien. Door de andere openingen der beide kurken waren chloorcalciumbuisjes gestoken, zoodat steeds droge lucht door de beide kolven gezogen werd. Nadat deze bewerking viermaal herhaald was, bleef de toluol toch nog iets troebel. Om nu de laatste sporen vocht weg te nemen, werd een chemisch droogmiddel te baat genomen. Hiertoe leent zich nu phosphorpentoxyde uitstekend. Toluol een paar dagen op phosphorpentoxyde gezet, werd overgehaald en

1) B 44, 680 en 1586 (1911).

Ann. 330, 361 (1903); 333, 296 (1904); 338, 107 (1905); 339, 193 (1905); 341, 365 (1905); 396, 103 (1913).

J. f. Pr. Ch. 69, 105 (1904); 70, 19 (1904); 83, 97 en 412 (1911); 81, 167 (1910); 85, 202 (1912).

opnieuw daarmede gedroogd. Het phosphorpentoxyde werd wel bruin gekleurd, maar de toluol, nogmaals overgehaald, in vloeibaren ammoniak niet troebel.

Ik loste nu 2 gram nitramine in 60 cc. aldus gedroogden toluol op. Het koolzuurgas was te voren met zwavelzuur, de stof in een vacuum-exsiccator, het pyridine eenigen tijd met phosphorpentoxyde gedroogd. Het nitramine lost met een gele kleur in het toluol op. Druppelt nu een oplossing van 5 gram pyridine in 10 gram toluol in de toluol-oplossing van het nitramine, dan ontstaat er terstond eene troebeling; een geel product vormt zich, dat aanvankelijk colloïdaal in oplossing gaat.

Bij voortgezet toedruppelen, kleurde de oplossing zich bruinrood en een roode vloeistof sloeg neer.

Tijdens het toedruppelen heeft gasontwikkeling plaats, de temperatuur wordt in een waterbad op 20° gehouden. Bij 770 m.M. en 18° werd 40 cc. gas opgevangen in een azotometer, als bij een stikstofbepaling. Na dit gasmengsel in een pipet naar Hempel met een oplossing van ferrochloruur en zoutzuur in aanraking te hebben gebracht, bleef 13,4 cc. gas over, dat stikstof bleek te zijn.

Vervolgens werd het waterbad op 100° verhit, waardoor nog 31 cc. gas opgevangen werden, van welke 12 cc. stikstof bleken te zijn.

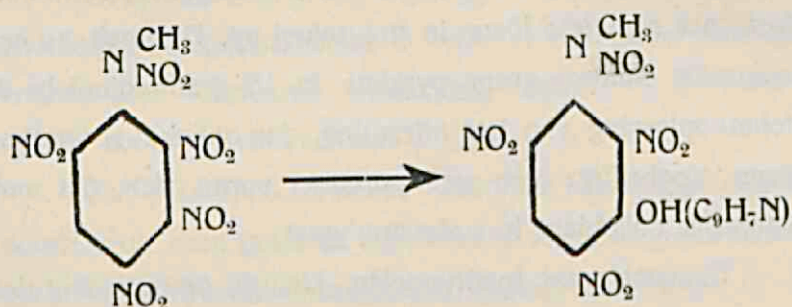
2 gram nitramine gaven bij 18° en 771 m.M. 71 cc. gas, waarvan 25,4 cc. stikstof en 45,6 cc. stikstofoxyde; dat is bij 0° en 760 m.M. resp. 24,1 cc. N en 43,3 cc. NO.

Bij een tweede proef onder dezelfde condities genomen, gaf 2 gram nitramine in 't geheel 71,6 cc. gas, waarvan 25 cc. stikstof en 46,6 cc. stikstofoxyde; dat is bij 0° en 760 m.M. resp. 23,7 cc. N en 44,2 cc. NO.

Herleidt men het gasmengsel tot stikstofoxyde, dan blijkt $\frac{2}{3}$ van de theoretische hoeveelheid ontstaan te zijn.

Ik kan deze reactie niet verklaren. Alleen dit is zeker, dat slechts de nitrogroep op de plaats 3 er aan deelneemt ¹⁾ en niet die uit de nitraminogroep.

INWERKING VAN CHINOLINE.



Van het chinoline werd een fractie genomen, die van 226-234° kookte. Ik bracht 3 gram nitramine in 5 gram chinoline. Als men het nitramine er bij porties in brengt, wordt de vloeistof warm en kleurt zich bruin. Gassen ontwikkelen zich, die joodkaliumstijfelpapier blauw doen kleuren. Vervolgens werd 10 cc. toluol toegevoegd en de oplossing, waaruit zich een bruingeel poeder heeft

1) Op het bij 127° smeltende trinitrophenylnitramine werkt pyridine niet in, hetwelk uit de volgende proef bleek.

Deze proef werd geheel als de vorige ingericht. 1,1 gram pyridine, opgelost in 10 cc. over phosphorpentoxyde gedroogd toluol, werd gedruppeld bij 1,2 gram trinitrophenylmethylnitramine opgelost in 30 cc. toluol. Zelfs bij verhitting werd geen spoor gas verkregen. Toen het toluol in vacuo bij 65° afgedestilleerd was, kristalliseerde 1,2 gram stof uit, welke iets bruinachtig gekleurd was. Uit alcohol omgekristalliseerd, smolt ze bij 127° en gaf geen verlaging met het gebruikte trinitrophenylmethylnitramine.

afgezet, op een waterbad verwarmd, ten einde, zoo noodig, de reactie te beeindigen.

Het afgescheiden product dat in kouden en koken-den alcohol slecht oplost, woog 3,6 gram. Daar het een smelttraject had van 173-193° werd 2,4 gram aldus smeltend product nogmaals met 1,7 gram chinoline op een waterbad behandeld. Na omkristalliseeren uit alcohol werd 1,7 gram product verkregen, waarvan het smelttraject 173-190° was. Na een paar maal omkristalliseeren uit kokend ijsazijn, waarin het tamelijk oplost, werd een smeltpunt 173-187° verkregen. Uit ijsazijn krijgt men stervormige kristallen. Met zoutzuur geeft het een wit product, smeltpunt 180°, het phenol.

0,2004 gr. stof gaven 21,8 cc. stikstof bij 13,2° en 770,5 m.M.

Gevonden: 19,44% N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix} OH. C_6H_7N. 18,91\% N.$

Bij andere proeven werd òf een overmaat chinoline gebruikt, òf het gevormde chinolinederivaat in overmaat chinoline opgelost. Nochtans werd steeds een groot traject behouden, al werd ook verscheidene malen uit alcohol omgekristalliseerd, teneinde mogelijk phenol te verwijderen. Het vervolgens eenige malen uit ijsazijn omgekristalliseerde product vertoonde nog steeds een groot smelttraject.

Ter vergelijking bereidde ik ook nu het chinolinezout direct uit trinitromethylnitraminophenol. 1 gram phenol loste ik in 7 gram absoluten alcohol op en 0,5 gram chinoline, dus iets meer dan de berekende hoeveelheid, in weinig absoluten alcohol, druppelde ik toe. Reeds bij de eerste druppels ontstaat een melkachtige troebeling.

Het verkregen product, uit ijsazijn omgekristalliseerd,

had een smelttraject van 170—186°. Het gaf geen verlaging met het op de andere manier gemaakte chinoline-derivaat.

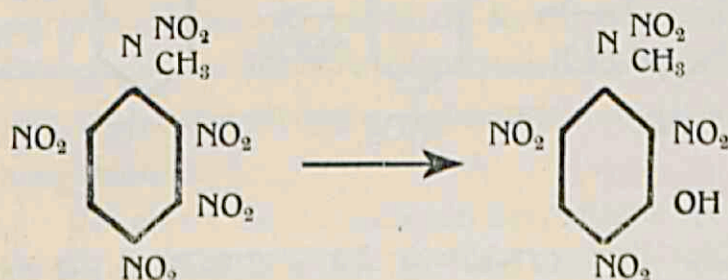
Vervolgens werden de bij de reactie ontwikkelde gassen onderzocht.

Bij 2 gram nitramine, in 60 cc. toluol opgelost, voegde ik 5 gram chinoline, met 10 gram toluol vermengd. Het gas, dat zich ontwikkelde, ving ik in een azotometer boven kaliloog op. Tijdens de proef werd de temperatuur van het waterbad van 20—100° opgevoerd. Bij de eerste proef werd 54,8 cc. gas opgevangen bij 18° en 768 m.M. 32,6 cc. bleken stikstofoxyde en 22,2 cc. stikstof te zijn, resp. bij 0° en 760 m.M. 30,9 cc. NO en 21,1 cc. N.

Bij een tweede proef, onder dezelfde omstandigheden genomen, werd 54,9 cc. gas opgevangen bij 18° en 768 m.M. 27,9 cc. bleken stikstofoxyde en 27 cc. stikstof te zijn, resp. bij 0° en 760 m.M. 26,5 cc. NO en 25,6 cc. N.

Evenals bij pyridine kan ik het verloop der reactie niet verklaren, terwijl het bovendien bevreemdend is, dat hierbij minder gas ontstaat dan bij de inwerking van pyridine op het nitramine.

HET TRINITROMETHYLNITRAMINOPHENOL.



Reeds v. ROMBURGH ¹⁾ vond in 1887, dat, bij langdurig koken van 3. 4. 6- en van 2. 3. 4 trinitrodimeethylaniline met sterk salpeterzuur, trinitromethylnitraminophenol ontstond. Een der 3 nitrogroepen was dus door OH vervangen. In 1889 werd door hem uit tetranitrophenylmethylnitramine ²⁾ door koken met water hetzelfde phenol verkregen. Dit ontstond ook bij koken van 4. 6 dinitro 3 dimethylaminophenol ³⁾ met sterk salpeterzuur (S. G. 1,5).

Hetzelfde trinitromethylnitraminophenol werd door

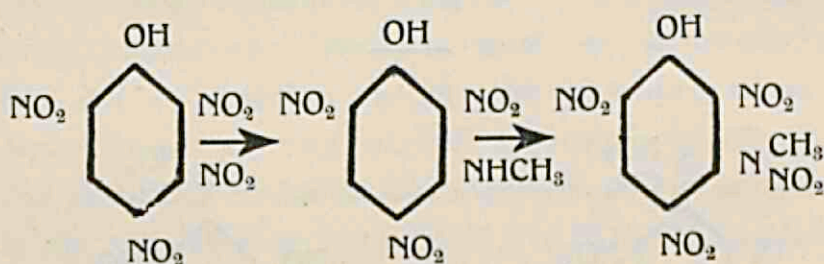
1) Rec. 6, 253 (1887).

2) Rec. 8, 275 (1889).

3) Rec. 8, 276 (1889).

BLANKSMA ¹⁾ langs geheel anderen weg verkregen. Hij ging uit van het 2. 3. 4. 6 tetranitrophenol, verving daarin een der NO₂ groepen door NHCH₃ en liet op het ontstane product, salpeterzuur inwerken.

De reacties kunnen door de volgende formules voorgesteld worden:



Door deze verschillende bereidingswijzen is dus wel bewezen, dat de nitrogroep op de plaats 3 door OH vervangen is.

Zooals nu aanstonds blijken zal, werkt koud water niet noemenswaard op het tetranitrophenylmethylnitramine in. Om het phenol te maken, bracht ik 10 gram nitramine bij kleine hoeveelheden in 500 gram kokend water. Er ontweek salpeterigzuur, dat met joodkallumstijfselpapier aangetoond kan worden. Men moet een ruime kolf nemen, daar de vloeistof sterk schuimt. De laatste resten lossen moeilijk op. Na filtratie zetten zich uit de oplossing geen

1) Rec. 21, 260 (1902).

kristallen af. Daar, zooals wij zullen zien, het phenol een sterk zuur is, werd de H- ionenconcentratie met zoutzuur teruggedrongen, waardoor 8,6 gram product neerslaan. Smeltpunt 180°.

Het lost gretig in alcohol en aceton op; in koud benzol slecht, in kokend tamelijk, zoodat dit laatste uitstekend ter omkristalliseering gebruikt kan worden, waardoor het smeltpunt een weinig omhoog gevoerd wordt. Smeltpunt 182°, onder ontleding. In verdunde natronloog en in natriumcarbonaat oplossing lost het op. Bij verwarmen daarmede ontwijkt methylvamine, dat door v. ROMBURGH met pikrylchloride en met 2. 4 dinitrobroombenzol aangetoond werd. Verder vermeldt deze een kaliumzout, explosief in warm water oplosbaar ¹⁾.

Het phenol lost in water met een gele kleur op, terwijl het zelf ongekleurd is. Aan het licht kleurt het zich geel.

Daar, zooals wij op blz. 26 zagen, methylalkohol reeds bij gewone temperatuur zeer merkbaar op het nitramine inwerkt, scheen het mij van belang, zij het dan ook slechts voorloopig, na te gaan of water ook bij gewone temperatuur het nitramine in meetbare hoeveelheid in phenol omzet.

Ik nam daartoe de volgende proef:

0,2876 gram nitramine werden in een flesch met

1) Voor het eigenaardig gedrag van het kaliumzout in water, zij verwezen naar een verhandeling van BAKHUIS ROOZEBOOM, Rec. 8, 263 (1889).

1080 gram gedestilleerd water gedurende 24 uur in een schudmachine bij 11° geschud. Daar alkali de omzetting van het nitramine in het phenol ten zeerste versnelt, was de flesch te voren een uur lang uitgestoomd. Na 24 uur schudden heeft het water zich geel gekleurd, terwijl een wit schuim bovenop drijft. De oplossing heeft een sterk bitteren smaak.

Het gevormde phenol werd bepaald door met kaliumpermanganaat de hoeveelheid salpeterigzuur te titreeren, die bij de inwerking van het water op het nitramine was vrijgekomen.

265 cc. oplossing ontkleurden 3,2 cc. 0,093 n. KMnO_4 .

275 „ „ „ 3,2 „ 0,093 „ „

100 cc. oplossing bevatten dus 2,59 m.G. salpeterigzuur.

Er is dus $\frac{303}{47} \times 25,9 = 183$ m.G. phenol in 1000 cc. oplossing.

• Het blijkt dus, dat ook koud water een geringen invloed op het nitramine uitoefent.

Het nitramine, dat gebruikt werd, was te voren met water in een mortier opgewreven, totdat het filtraat geen zure reactie gaf en vervolgens in een vacuum-exsiccator gedroogd.

Dat het trinitromethylnitraminophenol zure eigenschappen heeft, is reeds door v. ROMBURGH aangetoond.

Dat het een sterk zuur is, blijkt eensdeels uit mijne onderzoekingen met het diisopropylamine-, het pyridine- en het chinolinezout, welke zelfs door kokend azijnzuur niet aangetast worden, anderdeels uit onderzoekingen, die de Heer M. J. SMIT, chem. cand., op verzoek van PROF. v. ROMBURGH in het VAN 'T HOFF Laboratorium bij

PROF. COHEN verricht heeft. Hij bepaalde de ontledingssnelheid van den diazoazijnester ¹⁾ door verschillende zuren. $\frac{1}{1300}$ normaal oplossing van salpeterzuur werd vergeleken met $\frac{1}{1500}$ normaal oplossing van het trinitromethylnitraminophenol.

Phenol		Salpeterzuur
$\frac{1}{1500}$ N.		$\frac{1}{1300}$ N.
I K	II K	K
0,0261	0,0243	0,0334
0,0257	0,0236	0,0334
0,0266	0,0236	0,0325
0,0264	0,0233	0,0327
0,0265	0,0237	0,0328
0,0257	0,0236	0,0323

De opstelling der proef geschiedde volgens de methode, die WALTON ²⁾ aanwendde tot het meten der reactie tusschen waterstofsuperoxyde en joodionen.

Vervolgens werd getracht het molekulair gewicht te bepalen door titratie met ammoniak, met methylo ranje als indicator. Het waarnemen van den kleuromslag vereischte hierbij eenige oefening, daar de phenoloplossing uit zichzelf al geel gekleurd was.

1) BREDIG, Curtius-Festschrift 1907, 1.

B. 40, 4015 (1907).

W. FRAENKEL, Z. f. Ph. Ch. 60, 202 (1907).

MUMM, Z. f. Ph. Ch. 62, 589 (1903).

LACHS, Z. f. Ph. Ch. 73, 291 (1910).

2) Z. f. Ph. Ch. 47, 186 (1904).

0,7127 gram phenol hadden noodig 18,47 cc. ammoniak-oplossing 0,1245 n.

$$\text{Molekulaire Gewicht: } \frac{0,7127}{18,47 \times 0,1245 \times \frac{1}{1000}} = 310.$$

Nog eenige bepalingen werden verricht:

0,4969 gram stof hadden noodig 12,2 cc. ammoniak-oplossing 0,1296. M.G. = 314.

0,503 gram stof hadden noodig 12,7 cc. ammoniak-oplossing 0,1296. M.G. = 306.

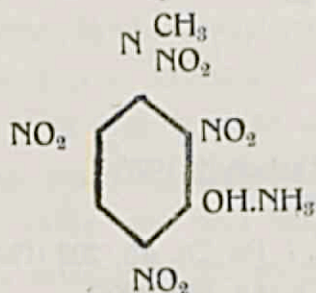
0,6697 gram stof hadden noodig 16,75 cc. ammoniak-oplossing 0,1296. M.G. = 309.

0,7058 gram stof hadden noodig 25,2 cc. ammoniak-oplossing 0,0908. M.G. = 309.

De laatste maal was de stof niet alleen in een vacuum-exsiccator gedroogd, maar ook gedurende een kwartier op 100° verhit.

Theorethisch wordt 303 vereischt. Uit deze proeven volgt dus, dat het trinitromethylnitraminophenol een één-basisch zuur is.

AMMONIAKZOUT.



2 gram phenol worden in de berekende hoeveelheid

ammoniakoplossing gebracht en lossen er terstond in op. Men laat langzaam verdampen en verkrijgt op deze wijze het ammoniakzout, van smeltpunt $106-108^{\circ}$, dat uiterst gemakkelijk in water en in alcohol oplost.

Bij een andere bereiding werd op het waterbad ingedampt. Een stroop bleef achter, die echter na eenige dagen vast werd; na omkristalliseeren uit water had de stof het smeltpunt $106-108^{\circ}$. Na kristallisatie uit verdunnen alcohol lag het bij 108° .

0,1796 gr. stof gaven 38,5 cc. stikstof bij $11,8^{\circ}$ en 774,5 mM.

Gevonden: $25,87\%$ N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3(OH.NH_3)N$ $\frac{NO_2}{CH_3}$ $26,26\%$ N.

Daar het ammoniakzout zoo uiterst gemakkelijk in alcohol en water oplost, werd eenmaal bij de bereiding ervan benzol als verdunningsmiddel gebruikt.

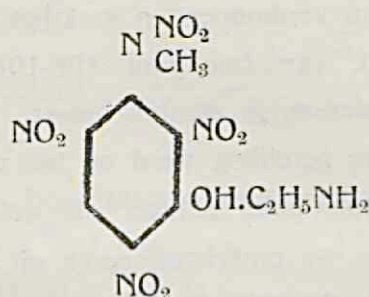
1 gram phenol werd genomen en bij kookhitte in 20 cc. met natrium gedroogd benzol opgelost.

Werd ammoniak in de phenoloplossing geleid, dan sloegen gele vlokken neer. Toen ik deze wilde afzuigen, gelukte zulks niet, daar ze kleverig waren. Waarschijnlijk was het ammoniumzout van het phenol colloïdaal neergeslagen.

Daar ik dacht wellicht met een geringere concentratie der phenoloplossing tot een beter resultaat te geraken, werd 1 gram phenol in 200 cc. met natrium gedroogd benzol opgelost. Weer werd ammoniak ingeleid, maar ook nu ontstonden gele vlokken, die zich terstond samenbalden tot een klont, welke zich, bij verder inleiden van ammoniak, rood kleurde.

Ook een proef met absoluten aether als verdunningsmiddel gaf geen resultaat, daar het phenol niet in aether oploste.

AETHYLAMINEZOUT.



1 gram phenol, in alkohol opgelost, wordt met aethylamineoplossing overgoten.

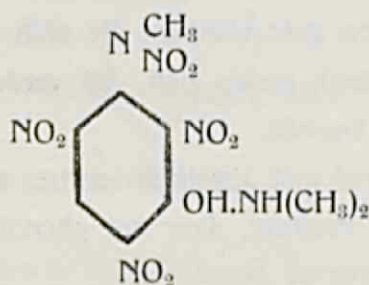
Bij het bijdruppelen treedt even een roode tint op, die in de gele oplossing verdwijnt. Zooveel van een 33⁰/₀ waterige aethylamineoplossing werd vervolgens daarna toegevoegd, totdat de kleur even blijvend rood werd. Nadat de alkohol voor het grootste gedeelte afgedampt was, werd een bruingeel product teruggehouden, dat sterk in alkohol oploste. Nadat de bruine kleur met alkohol weggenomen was, bleef een geel product over, dat uit weinig verdunnen alkohol omgekristalliseerd werd. Smeltpunt 179⁰, onder ontleding. Met phenol gemengd smelt het reeds bij 163⁰.

0,2037 gr. stof gaven 41,65 cc. stikstof bij 15⁰ en 768,2 mM.

Gevonden : 24,09⁰/₀ N.

Berekend voor : $C_6H(NO_2)_3(OH.NH_2C_2H_5)N\overset{NO_2}{\underset{CH_3}{|}}$ 24,22⁰/₀ N.

DIMETHYLAMINEZOUT.



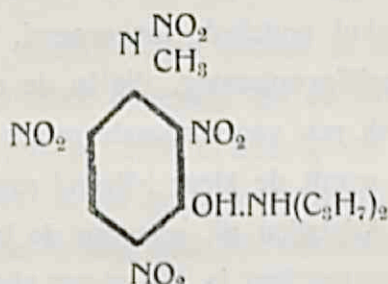
Het dimethylaminezout van het trinitromethylnitraminophenol werd verkregen door 2 gram phenol in een waterige oplossing van dimethylamine te brengen. Het phenol lost er terstond in op. Het verkregen dimethylaminezout lost tamelijk in water op, waaruit het tweemaal omgekristalliseerd wordt. Smeltpunt 183° .

0,1866 gram stof gaven 40 cc. stikstof bij 21° en 764 m.M.

Gevonden: $24,42\%$ N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3(OH.NH(CH_3)_2)N\begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ $24,15\%$ N.

DIISOPROPYLAMINEZOUT.

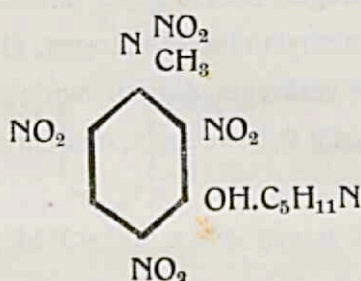


Dit zout heb ik reeds verkregen door de inwerking van diisopropylamine op het nitramine. Op de volgende wijze werd het rechtstreeks uit het phenol gemaakt.

Bij 350 m.G. phenol, in kokend water opgelost, worden 130 m.G. diisopropylamine gevoegd. De vloeistof neemt terstond een roode kleur aan en een rood zout zet zich af, dat met eenig azijnzuur wordt opgekookt, waardoor de roode kleur, ontstaan door een kleine overmaat amine, verdwijnt en een geel poeder op den bodem achterblijft.

Het gele poeder heeft het smeltpunt 144° en geeft geen verlaging met het op blz. 54 beschreven diisopropylaminezout.

PIPERIDINEZOUT.



Dit reeds op blz. 59 beschreven zout heb ik ook rechtstreeks gemaakt uit het phenol.

Aan 1,5 gram phenol, opgelost in alcohol, werd 0,5 gram piperidine, dus iets meer dan de berekende hoeveelheid, eveneens in alcohol opgelost, toegevoegd. Elke druppel alcoholische piperidineoplossing, die in de oplossing valt, geeft op die plek een voorbijgaande roode kleur. Is alles toegevoegd, dan wordt de kleur blijvend rood. Na eenigen tijd zetten zich kristallen af, waarvan de hoeveelheid na een dag sterk vermeerderd is. Na ze met absoluten alcohol nagewasschen te hebben, werd 1,5 gram geel product overgehouden, van smeltpunt 169—173°. Uitstekend kan dit uit kokenden absoluten alcohol omgekristalliseerd worden, daar het in kouden alcohol slecht oplost. Smeltpunt 173°.

Het pyridine- en chinolinezout zijn reeds vroeger besproken geworden (blz. 62 en 67); zij lossen, evenals het piperidinezout en de meeste zouten van het phenol, in benzol en petroleumaether moeielijk op.

HET TETRANITROPHENYLAETHYLNITRAMINE.

BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN.

Ter bereiding van deze stof trachtte ik, evenals bij de analoge methylverbinding, van diaethylaniline uit te gaan. Ik werkte op dezelfde wijze als op blz. 19 beschreven is.

10 gram diaethylaniline werden in 200 gram geconcentreerd zwavelzuur opgelost. Bij de vloeistof voegt men, bij 0°, onder roeren, eene oplossing van 12 gr. salpeterzuur (S.G. 1,49) in 60 gram zwavelzuur. Na een half uur staan, giet men er nog 100 cc. van hetzelfde salpeterzuur bij en laat alles aan zich zelf over. Eerst na eenige weken treedt hier een geringe kristalafscheiding op, terwijl bij het nitreeren van dimethylaniline zich reeds na één of twee dagen een brij van kristallen vormt.

Daar bovendien de scheidingsmethode met zwavelzuur op de gevormde producten niet toegepast kon worden (zie blz. 17), werd van deze directe bereidingsmethode voorloopig afgezien en als uitgangspunct gekozen het 3.4 dinitrodiaethylaniline, van smeltpunt 95°. Ik bereidde deze stof volgens het voorschrift van V. ROMBURGH ¹⁾ en nitreerde op de volgende wijze:

1) Verslagen Kon. Akad. Amsterdam 25 September 1909.

2,8 gram 3.4 dinitrodiaethylaniline van smeltpunt 95° bracht ik, bij kleine hoeveelheden, in 40 cc. salpeterzuur (S.G. 1,49). De temperatuur stijgt, indien men niet afkoelt, tot 40° . Bij de verkregen oplossing voegt men vervolgens 5 cc. geconcentreerd zwavelzuur, ten einde de nitrogroep op de plaats 3 tegen den invloed van het bij de reactie gevormde water te beschermen. Na een uur staan, verhitte ik de zich donkerbruin kleurende vloeistof tot 70° , om de reactie in te leiden, waarop ik terstond afkoelde en 20 cc. sterk zwavelzuur toevoegde.

Er vormen zich oliedruppels, welke moeielijk vast worden, zelfs na enten. Men giet in ijswater uit en krijgt een geelwit, kleverig neerslag. Men decanteert de bovenstaande vloeistof en filtreert door glaswol. De kleverige massa loste ik in salpeterzuur (S.G. 1,49) op, voegde daarna voorzichtig zwavelzuur toe, entte de oplossing, en liet die nu verder aan zich zelf over. Er scheidden zich kristallen af, welke ik op glaswol afzoog; de vloeistof werd in ijswater uitgegoten en gaf nog eenig product. Deze bewerking nog eenmaal herhalend, kreeg ik een wit product, dat bij 96° ¹⁾ smolt. Opbrengst 1,9 gram.

Een ander maal ontstond uit 2 gram 1,5 gram. Vaak echter is de opbrengst minder geweest. Vooral zorg men er voor, dat niet een schuimen intrede, daar zij dan zeer vermindert. Ook is het onvoordeeliger meer dan de opgegeven hoeveelheid 3.4 dinitrodiaethylaniline opeens te nitreeren.

1) Een mengsel van tetranitrophenylaethylnitramine en 2.4.6 trinitrophenylaethylnitramine (dat eveneens bij 96° smelt) begint bij 80° te smelten.

De opbrengst is in elk geval veel slechter dan bij het nitreeren van 3.4 dinitrodimethylaniline. Bij de bereiding moet men van zuiver 3.4 dinitrodiaethylaniline uitgaan, daar indien er 2.4 bij is, naast de tetranitroverbinding, ook de trinitroverbinding ontstaat, welke, zooals dadelijk zal blijken, niet met sterk zwavelzuur, zooals bij de overeenkomstige nitreeringsproducten van dimethylaniline, van elkander te scheiden zijn.

Dit blijkt uit de navolgende proeven:

Aan eene oplossing van 1 gram 2.4.6 tetranitrophenyl-aethylnitramine in 3 cc. salpeterzuur (S.G. 1,49) wordt 5 cc. sterk zwavelzuur toegevoegd; er slaat niets neer; voegt men nogmaals 5 cc. sterk zwavelzuur toe, dan slaat slechts een gedeelte van de opgeloste stof neer.

Wordt aan een oplossing van 1 gram van het trinitrophenylaethylnitramine in 3 cc. sterk salpeterzuur (S.G. 1,49) 5 cc. sterk zwavelzuur toegevoegd, dan slaat evenmin iets neer, werd nogmaals 5 cc. sterk zwavelzuur toegevoegd, dan sloeg ook een gedeelte ervan neer.

Ook heb ik het tetranitrophenylaethylnitramine uit het metanitrodimethylaniline bereid. Dit is een vloeistof, die bij 288-290° kookt en door CROLL ¹⁾ en ongeveer tegelijkertijd door NÖLTING en STRICKER ²⁾ gemaakt is, door diaethylaniline met 1 mol salpeterzuur, in overmaat zwavelzuur, te nitreeren.

Ik ging uit van een praeparaat, dat na tweemaal fractionneering van 178-183° bij 21 mM. overging.

1) B 19, 199 (1886).

2) B 19, 550 (1886).

De nitreering voerde ik op dezelfde wijze uit, als bij het 3.4 dinitrodiaethylaniline.

2 gram metanitrodiaethylaniline worden, onder afkoeling, bij 20 cc. salpeterzuur (S.G. 1,49) gevoegd. Bij het inbrengen lost het onder hevig sissen er in op. De vloeistof kleurt zich donkerbruin en temperatuursverhoging treedt op. Na bijvoeging van 2 cc. zwavelzuur, verhitte ik in een waterbad. Bij 67° begint een reactie, die heftig is, maar door afkoelen bedwongen wordt.

Vervolgens werd 20 cc. zwavelzuur toegevoegd en, nadat de vloeistof een tijdlang had gestaan, in ijswater uitgegoten. Er scheidde zich een vaste witte stof af, die spoedig kleverig wordt. Zij wordt in salpeterzuur (S.G. 1,49) opgelost, met zwavelzuur neergeslagen; de rest, in water uitgegoten, gaf nog eenig product. Smeltpunt 95°.

Ook deze methode gaf een slechte opbrengst.

Een beter resultaat werd verkregen door het 3.4 dinitrodiaethylaniline te behandelen met salpeterzuur van S. G. 1,33 en natriumnitriet, waardoor een tussenproduct ontstond. Dit werd dan door salpeterzuur van S. G. 1,49 in het gewenschte nitramine overgevoerd. Ik meen te mogen verwachten, dat zulks bij tal van eindnitrates van diaethylaminoverbindingen, goede uitkomsten zal geven; in mijn geval was het resultaat uitstekend.

2 gram 3.4 dinitrodiaethylaniline werden met 30 cc. salpeterzuur van S. G. 1,3 overgoten. Het loste slechts gedeeltelijk op. Teneinde nu het oplossen te bevorderen, werd, onder zachte verwarming, 10 cc. salpeterzuur van S.G. 1,35 toegevoegd. Daarna bracht ik in de oplossing 1 gram natriumnitriet. Er trad plotseling troebeling in en een geel product sloeg neer.

Een ander maal werd 2 gram in 30 cc. salpeterzuur van S.G. 1,33 opgelost en natriumnitriet toegevoegd, tot 70° verhit en vervolgens terstond afgekoeld, waarbij een geel neerslag ontstond. De zure vloeistof werd vervolgens in ijswater uitgegoten. Het gele neerslag woog beide malen 2 gram; ik loste het in salpeterzuur van S.G. 1,49 op, voegde zwavelzuur toe en goot de oplossing na eenigen tijd in ijswater uit. Smeltpunt 96°. Het gaf geen verlaging met het volgens de andere methoden bereide nitramine.

Een weinig van het gele tusschenproduct, uit alcohol omgekristalliseerd, begon bij 112° te smelten en had een traject. Waarschijnlijk is het, dat het een mengsel van di- en trinitroderivaten van monoaethylaniline is.

Neemt men het 3. 6 dinitrodiaethylaniline als uitgangproduct, dan verkrijgt men geheel onverwachte resultaten.

7,5 gram 3. 6 dinitrodiaethylaniline werden in 80 cc. salpeterzuur van S.G. 1,49 opgelost. Bij de oplossing voegde ik vervolgens 10 cc. zwavelzuur om de nitrogroep op de plaats 3 te beschermen. De vloeistof kleurt zich hoogstens geel en er treedt een geringe temperatuursverhoging op.

Ik verhitte tot 50°, waarna een druppel der oplossing in water een rood neerslag gaf; het nitramine was dus nog niet gevormd. Vervolgens werd tot 90° verhit, waarbij een heftig schuimen begon. Daar ik vreesde, dat er ontleding optrad, werd met verhitten opgehouden; na bekoelen voegde ik 70 cc. zwavelzuur toe, om eventueel gevormd nitramine neer te slaan. Er sloeg echter niets neer, zoodat ik de geheele massa in ijswater uitgoot, waarbij een rood product zich afzette, waarvan de hoeveelheid vermeerderde door toevoeging van soda. Uit alcohol omgekristalliseerd, bleek

het onveranderd 3.6 dinitrodiaethylaniline te zijn. Alzoo werd 1,8 gram teruggewonnen.

Alvorens van het, volgens de verschillende methoden, verkregen tetranitrophenylaethylnitramine een analyse te maken, heb ik het nogmaals opgelost in salpeterzuur van S.G. 1,5 en met zwavelzuur neergeslagen. Het neerslag werd op glaswol afgezogen en met water nagewassen, totdat het filtraat geen zure reactie meer vertoonde.

De analyse gaf het volgende resultaat:

- I. 0,1953 gr. gaven 40,2 cc. stikstof bij 12,6° en 755,6 m.M.
 II. 0,2038 „ „ 41,2 „ „ „ 13,5° „ 766,2 „
 III. 0,2021 „ „ 0,2086 gr. CO₂ en 0,046 gr. H₂O.
 IV. 0,2048 „ „ 0,2086 „ CO₂ „ 0,0434 „ H₂O.
 V. 0,201 „ „ 0,2034 „ CO₂ „ 0,0479 „ H₂O.

Gev.	I	II	III	IV	V	Ber. v. C ₆ H(NO ₂) ₃ . N	C ₂ H ₅ NO ₂
	—	—	28,15	27,77	27,72	C	27,74
	—	—	2,29	2,35	2,66	H	1,75
	24,19	23,99	—	—	—	N	24,34

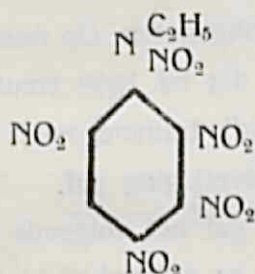
Het tetranitrophenylaethylnitramine is, tegen het licht ¹⁾ beschut, geheel wit.

Het lost in benzol en toluol gemakkelijk op. Bij verhitting met basen ontwijkt aethylamine, terwijl door verwarming met methylalkohol methylnitriet ontstaat. Uit 0,5 gram nitramine verkreeg ik ongeveer 30 cc. methylnitriet.

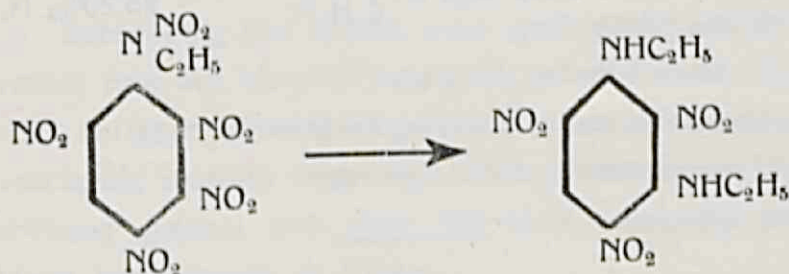
1) Tijdens het afdrukken verscheen een verhandeling van REVERDIN, J. f. Pr. Ch. 88, 90 (1913), over den invloed van het licht op een alcoholische oplossing van 3.5 dinitro 4 methylnitraminotoluol, waaruit blijkt, dat het zonlicht den zelfden invloed uitoefent, als koken met phenol, dus elimineering van de aan N gebonden nitrogroep.

Door aminen wordt het aangetast, evenals het vroeger beschreven tetranitrophenylmethylnitramine. Het beste omkristalliseeringsmiddel is sterk salpeterzuur met iets zwavelzuur.

De inwerking van aethylamine heb ik bestudeerd, omdat, indien het tetranitrophenylaethylnitramine eene analoge structuur heeft als het beschreven methylnitramine, er door een overmaat van aethylamine het op blz. 47 vermelde trinitrodiaethylmetaphenyleendiamine uit moet ontstaan. De proef bevestigde deze veronderstelling, zoodat aan het tetranitrophenylaethylnitramine de volgende structuurformule toekomt :



INWERKING VAN AETHYLAMINE.



1 gram tetranitrophenylaethylnitramine werd met overmaat 33% aethylamineoplossing behandeld; het loste er onder vuurverschijnselen in op, terwijl er geen carbylamine-reuk waargenomen werd.

Daarna verhitte ik nog vier à vijf uur op 50—60° in een toegesmolten buis. Een helderroode oplossing werd verkregen, die na nog een dag aan zich zelf overgelaten te zijn, in afgekoeld zoutzuur uitgegoten werd, waarbij gasontwikkeling optrad door de werking van het salpeterig-zuur op de overmaat van het aethylamine. Een bruingeel product scheidt zich af, hetwelk fijngezeven en met alcohol opgekookt wordt, om eventueele onzuiverheden te verwijderen.

Het verkregen gele poeder, dat bij 142° smolt, bleek uit de hierop volgende bewerking, trinitrodiaethylmetaphenyleendiamine te zijn.

Het werd in salpeterzuur van S. G. 1,5 opgelost, opgekookt en in ijswater nitgegoten. Op deze wijze werd een wit product verkregen, dat bij 166° smolt, en met trinitrometaphenyleendiaethyldinitramine, reeds eerder door mij gemaakt, geen smeltpuntverlaging gaf.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

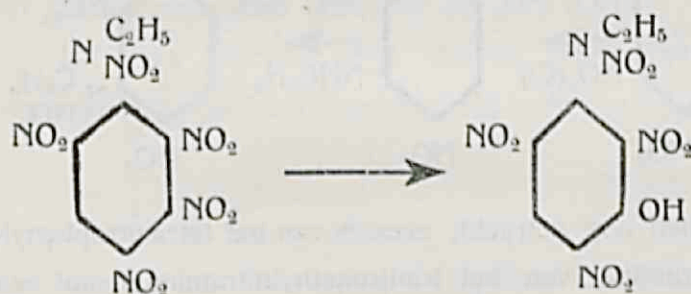
0,1262 gr. gaven 26,71 cc. stikstof bij 11,5° en 757,8 m.M.

Gevonden: 24,98% N.

Berekend voor: $C_6H(NO_2)_3 (N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix})_2$. 25,20% N.

HET TRINITROAETHYLNITRAMINOPHENOL.

Door het tetranitrophenylaethylnitramine met water te koken, meende ik het gemakkelijk in het trinitroaethylnitraminophenol te kunnen omzetten.

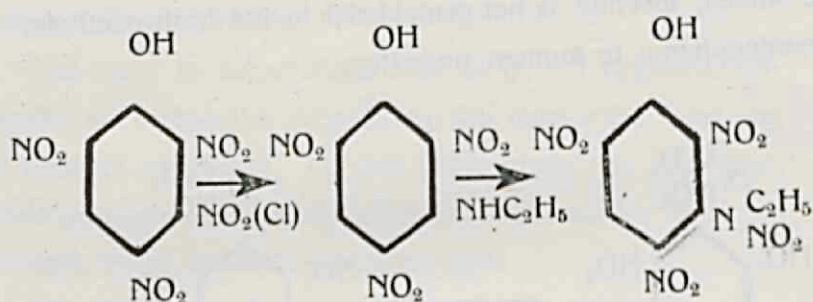


Behandeling met kokend water geeft echter veel stofverlies, daar een kleverige substantie gevormd wordt. Ook moet, om uit de oplossing het gevormde phenol af te scheiden, voorzichtig zoutzuur toegevoegd worden, daar anders een stroperig product zich afzet. Het bleek wenschelijk met kleine hoeveelheden te werken.

0,5 gram nitramine werd met 200 cc. water overgoten en verwarmd. Bij omstreeks 60° heeft geelkleuring plaats en salpeterigzuur wordt gevormd. Men verhit langzamerhand tot 100°, kookt gedurende een half uur, filtreert van een

kleverige substantie af en voegt voorzichtig zoutzuur toe, waardoor het phenol neerslaat. Opbrengst 130 m.G. van een lichtgeel product. Het smeltpunt vond ik bij 100° , de kleine hoeveelheid maakte eene verdere zuivering ondoenlijk. Ik zal nog trachten het langs andere methode uit het nitramine te verkrijgen.

BLANKSMA ¹⁾ heeft het reeds bereid, zoowel uit 2.3.4.6 tetranitrophenol, alsook uit metachloor 2. 4. 6 trinitrophenol; deze gaven met aethylamine het 3 aethylamino- 2. 4. 6 trinitrophenol, hetwelk door sterk salpeterzuur in het trinitro-aethylnitraminophenol van smeltpunt 106° overgevoerd werd.

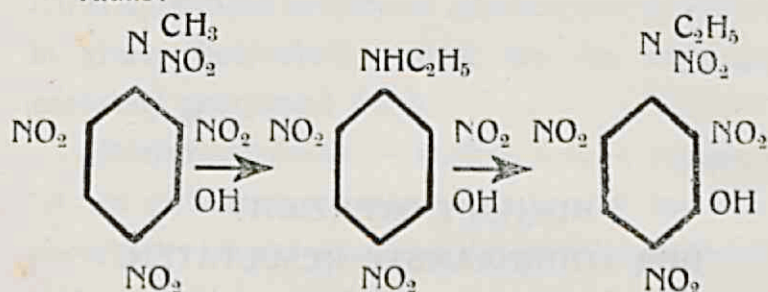


Ik heb nog getracht, evenals van het tetranitrophenyl-aethylnitramine, van het trinitroaethylnitraminophenol een bewijs voor de structuur te leveren, hetwelk echter op onverwachte moeilijkheden stuitte.

Verwacht werd, dat door de inwerking van aethylamine op het trinitromethylnitraminophenol de methylnitraminogroep te vervangen zou zijn door de aethylaminogroep en door het ontstane product te nitreren het trinitroaethylnitraminophenol gevormd zou worden.

1) Rec. 21, 260 (1902).

Aldus:



1 gram trinitromethylnitraminophenol werd met 5 cc. 33⁰/₀ aethylamineoplossing op 60° gedurende een nacht in een toegesmolten buis verhit. Het werd onveranderd teruggewonnen, herkenbaar door zijn smeltpunt.

Werd de temperatuur opgevoerd tot 80° of zelfs tot 140°, dan had evenmin inwerking in den gewenschten zin plaats, maar trad ontleding op.

Uit deze proeven volgt, dat de groep OH de vervangbaarheid van de nitraminogroep in dit geval belemmert.

BEKNOPT OVERZICHT DER VOORNAAMSTE RESULTATEN.

Het tetranitrophenylmethylnitramine kan op verschillende wijzen gemaakt worden. Nitroderivaten van mono- en dimethylaniline geven uitsluitend bovengenoemd nitramine, indien zij op de metaplaats ten opzichte van de aminogroep één nitrogroep hebben. Er moet echter voor gezorgd worden, dat het bij de reactie gevormde water, door zwavelzuur of door een groote overmaat van salpeterzuur, gebonden wordt, opdat de nitrogroep op de plaats 3 niet door OH worde vervangen.

De door v. ROMBURGH gevonden eigenschap, dat trinitrophenylmethylnitramine wel, tetranitrophenylmethylnitramine niet in een mengsel van gelijke deelen sterk salpeterzuur en sterk zwavelzuur oplost, zoodat men een uitstekend middel heeft om bovengenoemde nitraminen van elkander te scheiden, stelde mij in staat eene goede methode voor de verkrijging van mijn uitgangproduct uit te werken.

Vervolgens werd met gunstig gevolg rechtstreeks uit dimethylaniline het tetranitrophenylmethylnitramine bereid zoodat dit thans een zeer gemakkelijk toegankelijk product is geworden. Bij deze directe nitratie, die bij gewone temperatuur verloopt, kon geen methylnitraat of methyl-

nitriet aangetoond worden, wel salpeterigzuur en koolzuurgas in groote hoeveelheid, zoodat een der methylgroepen eenvoudig geoxydeerd wordt.

Primaire alcoholen — methyl-, aethyl-, propyl-, isobutyl- en gistingsamylalkohol — geven met het tetranitrophenylmethylnitramine aethers. Allyl- en benzylalkohol, alsmede secundaire alcoholen — isopropyl- en secundaire butylalkohol — en de eenige gebruikte tertiaire alcohol — de tertiaire amylalkohol — het trinitromethylnitraminophenol. Bij de inwerking der alcoholen ontstonden salpeterigzure esters der respectievelijke alcoholen en niet nitrokoolwaterstoffen.

Verder werd de inwerking nagegaan van verschillende aminen op het tetranitrophenylmethylnitramine. Ammoniak, aethylamine, dimethylamine, aniline en paratoluïdine werkten analoog aan het reeds door v. ROMBURGH onderzochte methylamine. Sommige aminen werden ook in overmaat aangewend, zoodat, behalve een der nitrogroepen van de kern, ook de nitraminogroep gesubstitueerd werd.

Alleen diisopropylamine week af in zijn gedrag, hetwelk echter eenigszins te verwachten was. Het gaf het diisopropylaminezout van het phenol.

Ook piperidine werkte eveneens abnormaal en gaf het piperidinezout van het trinitromethylnitraminophenol.

Pyridine en chinoline gaven respectievelijk het pyridine- en chinolinezout van dit phenol.

Tegelijkertijd treedt ontwikkeling van stikstof en stikstofoxyde op. Eene verklaring der reactie kon ik, jammer genoeg, niet geven.

Van het trinitromethylnitraminophenol werden, behalve de pyridine-, chinoline-, piperidine- en diisopropylaminezouten,

ook die van ammoniak, aethylamine en dimethylamine bereid.

Aangetoond werd, dat het tetranitrophenylmethylnitramine ook reeds door koud water langzaam aangetast wordt, onder vorming van het phenol.

Een homoloog van het tetranitrophenylmethylnitramine werd nog bereid, n.l. het tetranitrophenylaethylnitramine. Hierin is, evenals in de overeenkomstige methylverbinding, de nitrogroep op de metaplaats ten opzichte van de nitramingroep gemakkelijk door hydroxyl en alkylaminogroepen te substitueeren.

INHOUD.

	bladz.
INLEIDING	1
DE REGEL VAN LAUBENHEIMER	3
EXPERIMENTEEL GEDEELTE	14
HET TETRANITROPHENYLMETHYLNITRAMINE .	14
Bereiding uit 3. 4- en 3. 6 dinitrodime- thylaniline	14
„ „ dimethylaniline	18
INWERKING VAN ALKOHOLEN	24
INWERKING VAN METHYLALKOHOL	25
„ „ AETHYLALKOHOL	27
„ „ N. PROPYLALKOHOL	28
„ „ ISOBUTYLALKOHOL	29
„ „ GISTINGSAMYLALKOHOL	30
„ „ ALLYLALKOHOL	31
„ „ BENZYLALKOHOL	32
„ „ ISOPROPYLALKOHOL	33
„ „ SECUNDAIREN BUTYLALKOHOL .	34
„ „ TERTIAIREN AMYLALKOHOL .	35
INWERKING VAN AMMONIAK EN AMINEN . .	37
INWERKING VAN AMMONIAK	39
„ „ METHYLAMINE	43
„ „ AETHYLAMINE	45

	bladz.
INWERKING VAN DIMETHYLAMINE	48
„ „ DIISOPROPYLAMINE	51
„ „ ANILINE	55
„ „ PARATOLUÏDINE	57
„ „ PIPERIDINE	58
„ „ PYRIDINE	60
„ „ CHINOLINE	66
HET TRINITROMETHYLNITRAMINOPHENOL . .	69
AMMONIAKZOUT	74
AETHYLAMINEZOUT	76
DIMETHYLAMINEZOUT	76
DIISOPROPYLAMINEZOUT	77
PIPERIDINEZOUT	78
PYRIDINEZOUT	78
CHINOLINEZOUT	78
HET TETRANITROPHENYLAETHYLNITRAMINE .	79
Bereiding uit 3. 4 dinitrodiaethylaniline . .	80
„ „ 3 nitrodiaethylaniline	81
INWERKING VAN AETHYLAMINE	85
HET TRINITROAETHYLNITRAMINOPHENOL . .	87
BEKNOPT OVERZICHT DER RESULTATEN . .	90

STELLINGEN.

I.

De regel van LAUBENHEIMER is enkel oriënteringsmiddel.

II.

Het tetranitrophenylmethylnitramine gedraagt zich soms, alsof op de plaats 3 de ONO groep staat.

III.

De onderzoeken van WIELAND om de tweewaardigheid van de stikstof te bewijzen, zijn niet afdoende. Ann. 381, 200 (1911). Ann. 392, 127 (1912). B. 45, 494 en 2600 (1912).

IV.

De formule, die HARRIES aan caoutchouc geeft, is aan bedenking onderhevig. Ann. 383, 159 (1911). Ann. 395, 211 (1913).

V.

De proeven, die VICTOR MEYER nam over de esterificatie van orthogesubstitueerde zuren, toonen aan, dat de esterificatiesnelheid bepaald wordt door de grootte der ortho-standige groepen. B. 27, 513 en 1586 (1894). B. 28, 1256 (1895). B. 29, 830 (1896).

VI.

De koolstof is in kooloxyde en in de carbylaminen tweewaardig. Ann. 270, 267 (1892).

VII.

De veronderstelling van WILLSTÄTTER, dat bij orthochinon de ketoïdevorm gekleurd is en de superoxydevorm ongekleurd, verdient de voorkeur boven die van HANTSCH. B. 41, 2580 (1908). B. 40, 330 (1907). B. 41, 1171 (1908).

VIII.

Bij 1.4 dicarboonzuurchloriden verdient de asymmetrische formule de voorkeur. Ann. 389, 121 (1912), Ann. 392, 245 (1912). B. 46, 457 (1913).

IX.

De opvatting van STOCK, die meer dan twee allotrope modificaties van den phosphor wil aannemen om de omzettingsverschijnselen bij hooge temperatuur te verklaren, is onhoudbaar. B. 41, 1593 (1908). B. 42, 4510 (1909).

X.

Valsche evenwichten bestaan niet.

XI.

De bewering van NIELS BJERRUM, dat behalve het groene monochloortetraquoochroomchloride $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$ en het violette trichlorohexaquoochroomchloride $\left(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\right) \text{Cl}_3$ nog een tusschenvorm, n.l. het dichloropentaquoochroomchloride $\left(\text{Cr}_2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ (\text{H}_2\text{O})_5 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}_2$ bestaat, is afdoende. B. 39, 1597 (1906).

XII.

De coëfficiënt $\frac{1}{3}$, die MAXWELL in de theorie der inwendige wrijving invoert, behoeft geen correctie.

XIII.

Pyriet en markasiet zijn van chemisch standpunt niet hetzelfde.

XIV.

Het is gewenscht, dat bij het eindexamen gymnasium ter verkrijging van diploma B, van den candidaat worde geëischt, kennis van schei-, natuur-, plant- en dierkunde in dezelfde mate als bij het eindexamen 5-jarige cursus het geval is.

ERRATA.

Blz. 3 staat regel 1 v. b. metanitraniiline lees: metanitro-
dimethylaniline.

Blz. 5 staat in noot 4. (1905) lees: (1890).

„ 6 vervalt in regel 11 v. b.: daar.

„ 8 staat SOMNER lees: SOMMER.

„ 10 staat in regel 4 v. o. 4. 4. 6 lees: 2. 4. 6.

„ 19 staat in regel 1 v. b. 200 cc. lees: 200 gram.

„ 60 staat in de formule $N(CH_3)_2$ lees: $N \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$

„ 62 staat in regel 4 v. o. den aard lees: de aard.

„ 65 staat in regel 8 v. b. nu lees: men.

„ 66 is in regel 1 v. d. noot het woord methyl in
trinitrophenylmethylnitramine vergeten.

„ 76 regel 5 v. b. vervalt het woord: daarna.
