

419. R. Nietzki und Fr. Moll: Ueber einige Derivate des Phloroglucins.

(Eingegangen am 14. August.)

Anknüpfend an die vorstehend beschriebene Nitrirung des Brenzcatechins haben wir das Acetyl derivat des Phloroglucins einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Es hat sich gezeigt, dass Triacetylphloroglucin beim Auflösen in höchst concentrirter Salpetersäure in ein Acetyl derivat des von Benedikt beschriebenen Trinitrophloroglucins übergeht.

Trägt man das Trimethylphloroglucin in die 5—6fache Menge absoluter Salpetersäure unter Eiskühlung ein und versetzt nach vollständiger Lösung mit Eiswasser, so scheiden sich nur geringe Mengen des entstandenen Nitrokörpers ab.

Uebersättigt man die Mutterlängen mit Kalilauge, so fallen schöne goldgelbe Nadeln eines schwerlöslichen Kaliumsalzes aus. Dasselbe Kaliumsalz entsteht durch Behandlung des aus der Salpetersäure direct abgeschiedenen Nitrokörpers mit Kaliumhydrat.

Die Analyse zeigte, dass hier das Trikaliumsalz des Trinitrophloroglucins, $C_6(NO_2)_3(OK)_3$, vorlag.

Analyse: Ber. für $C_6K_3N_3O_9$.

Procente:	C 19.35,	H 0.00,	N 11.20,	K 31.20.
Gef.	» 19.22,	19.06,	» 0.62, 0.52,	» 11.50, » 30.92.

Das dem Kaliumsalz entsprechende Trinitrophloroglucin schmilzt bei 150° und zeigt sich in allen Stücken identisch mit dem von Benedikt aus dem Trinitrosophloroglucin erhaltenen Trinitrokörper.

Die Darstellung eines Mono- oder Dinitrophloroglucins wollte auf obigem Wege nicht gelingen. Triacetylphloroglucin wurde von Salpetersäure entweder nicht verändert, oder direct in das Trinitroderivat übergeführt.

Durch vorsichtige Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich der Nitrokörper in ein farbloses Reductionsproduct überführen. Aus der durch Abdampfen etwas concentrirten Lösung kry stallisiren nahezu farblose Nadeln eines Zinndoppelsalzes.

Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Concentriren der Lösung im Vacuum und Einleiten von Salzsäuregas in dieselbe konnte das Chlorhydrat des Reductionsproductes in nahezu farblosen Nadeln erhalten werden. Dieselben färben sich an der Luft ziemlich schnell braun. Im Exsiccator über Kalk getrocknet, entsprach ihre Zusammensetzung der Formel: $C_6H_3(OH)_3(NH_2HCl)_3$.

Analyse: Ber. für $C_6O_3H_{12}N_3Cl_3$.

Procente:	C 25.66, H 4.27, N 14.97, Cl 37.27.
Gef.	» 26.49, » 5.20, » 15.25, » 37.27.

Augenscheinlich hatte das Salz etwas Salzsäure verloren, weshalb die Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen etwas zu hoch, die Chlorzahlen etwas zu niedrig gefunden wurden. Einen Zweifel an der obigen Formel lassen diese Zahlen jedoch nicht zu. Das Triamidophloroglucin lässt sich auch durch Reduction des Trinitrosophloroglucins erhalten.

Triamidophloroglucin ist ein vollständig substituirtes Benzolderivat, und es war zu erwarten, dass es gegen Oxydationsmittel ein ähnliches Verhalten zeigen würde, wie das Diamidotetroxybenzol, welches bei seiner Oxydation, durch verschiedene wasserstoffärmere Imidkörper hindurch, schliesslich in das Trichinoyl, C_6O_6 , bei energetischer Oxydation in die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, übergeht.

Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure etc. wird die Lösung des Triamidophloroglucins braunviolet gefärbt, ohne dass ein charakteristisches Oxydationsproduct erhalten werden konnte. Salpetersäure bewirkt zwar Oxydation, aber nicht die Bildung von Trichindyl. Dagegen lässt sich das Triamidophloroglucin sehr leicht durch alkalische Oxydation in Krokonsäure überführen. Zur Ausführung dieser Operation versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit einem reichlichen Ueberschuss von Natriumcarbonat, fügt etwas Weldon-Braunstein hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und versetzt mit Chlorbaryum. Es scheiden sich die charakteristischen, schwefelgelben Blättchen des Baryumkrokonats aus, aus welchem leicht die übrigen Salze der Krokonsäure dargestellt werden konnten.

Wir haben uns bei dieser Gelegenheit noch etwas mit dem von Benedikt entdeckten Trinitrosophloroglucin beschäftigt. Versuche, dasselbe durch Behandlung mit Hydroxylamin in das Hexoxim des Hexamethylen überzuführen, schlugen fehl.

Unter allen Umständen findet durch Einwirkung von Hydroxylamin eine Veränderung des Trinitrosokörpers statt; der dabei auftretende intensive Blausäuregeruch lässt jedoch auf eine tiefgehende Zersetzung des Moleküls schliessen.

Ferner versuchten wir nach dem Vorgang von Illinsky und Fischer und Hepp durch Einwirkung von Ammoniak auf den Nitrosokörper ein Oximimid zu erhalten, welches schliesslich zu dem lange vergeblich gesuchten Hexamidobenzol führen konnte. Ammoniak reagiert bei Wasserbadtemperatur leicht auf das Trinitrosophloroglucin; es gelang jedoch bisher nicht, mehr als zwei Sauerstoffatome durch Imidgruppen zu ersetzen.

Erhitzt man das nach Benedikt dargestellte Trinitrosophloroglucinkalium mit wässrigem Ammoniak im Einschlusserohr auf 100°, so geht es zunächst in Lösung. Später scheiden sich grau schillernde

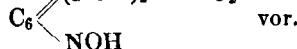
Nadeln aus, welche sich durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen lassen.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_6N_4O_5H_2K_2$.

Ber. Procente: C 25.00, H 0.7, N 19.44, K 27.08.

Gef. » 25.37, » 1.6, » 19.73, » 26.54.

Es liegt somit das Dikaliumsalz eines Monimids von der Formel $(NOK)_2NH \cdot O_2$



Erhitzt man statt des Kaliumsalzes das freie Trinitrosophloroglucin oder das Ammonsalz desselben im Einschlussrohr mit Ammoniak auf 100°, so erfolgt der Eintritt eines zweiten Ammoniakrestes und es entsteht das Ammoniumsalz eines Diimids von der Zusammensetzung: $C_6(NOH)_3(NH)_2O + NH_3$.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_6O_4$.

Procente: C 31.58, H 3.50, N 36.84.

Gef. » » 32.11, » 4.04, » 36.51, 37.14.

Versuche, durch höhere Temperatur und längere Einwirkungsdauer das letzte Sauerstoffatom zu substituieren, führten bisher zu keinem Resultat. Wir hoffen dieselben jedoch später mit grösseren Mengen von Material wieder aufnehmen zu können.

Basel, Universitätslaboratorium.

420. W. Marckwald: Ueber Amido- und Nitroderivate des Pyridins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verf.)

Amido- und Nitroderivate des Pyridins sind bisher, abgesehen von einigen complicirt zusammengesetzten und in ihrer Constitution nicht völlig aufgeklärten Verbindungen, wie z. B. die Nitropyromekazonsäure von Ost¹⁾ und das Glutazin von v. Pechmann und Stokes²⁾, nicht erhalten worden. Den Widerstand, den das Pyridin dem Eintritt einer Nitrogruppe entgegenseetzt und an dem bisher alle Nitrierungsversuche gescheitert sind, beruht offenbar auf dem Einfluss des trotz seines basischen Charakters stark acidificirend wirkenden Stickstoffatoms. Das Pyridin verhält sich in dieser Hinsicht wie durch ein äusserst stark negatives Radical substituirtes Benzol. So treten z. B. Substituenten stets in die β-Stellung des Pyridins, also

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 27, 262.

²⁾ Diese Berichte 19, 2694.