

Aus den Gemischen von V und VI kann VI durch Behandeln mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol rein erhalten werden. Das aus V gebildete Addukt wird mit wäßrig-alkoholischem Kaliumhydroxyd entfernt.

Die Absorptionsspektren wurden von Fräulein U. SCHIMPF im optischen Laboratorium gemessen.

THEODOR SEVERIN

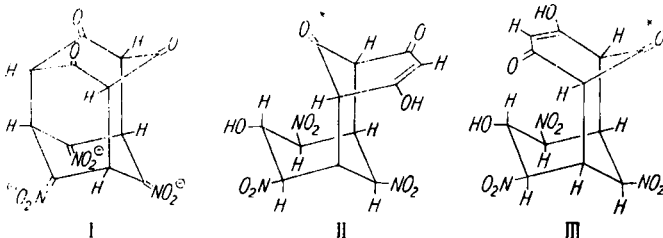
## ÜBER EINE UMSETZUNG VON 1.3.5-TRINITRO-BENZOL MIT PHLOROGLUCIN IN ALKALISCHER LÖSUNG, I

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie  
der Universität Marburg

(Eingegangen am 27. September 1957)

1.3.5-Trinitro-benzol und Phloroglucin setzen sich in alkalischer Lösung zu einer tricyclischen Verbindung um; deren Konstitution wird diskutiert.

Es ist seit langem bekannt, daß sich eine Reihe aromatischer Polynitrokörper bei Gegenwart von Alkalien mit CH-aciden Verbindungen zu intensiv roten Produkten chinolidartiger Struktur umsetzen<sup>1)</sup>. Da 1.3.5-Trinitro-benzol einem Angriff nucleophiler Reagenzien an drei zueinander metaständigen C-Atomen zugänglich ist, und Phloroglucin in gleicher relativer Lage drei reaktionsfähige C-H-Bindungen besitzt, schien es möglich, diese beiden Substanzen in der durch Formel I wiedergegebenen Weise zu vereinigen.



Tatsächlich entsteht beim Versetzen einer konzentrierten Methanol-Lösung von Trinitrobenzol und Phloroglucin im Mol.-Verhältnis 1:1 mit starker wäßriger Kalilauge eine zunächst rote, rasch farblos werdende Lösung. Läßt man diese in Säure eintropfen, so erhält man nicht die Ausgangssubstanzen zurück, sondern eine kristalline farblose Verbindung der Zusammensetzung  $C_{12}H_{11}O_{10}N_3$ , die somit aus je einer Molekel Trinitrobenzol, Phloroglucin und Wasser aufgebaut ist.

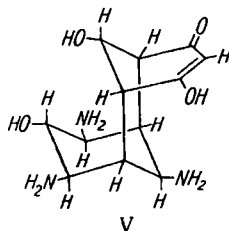
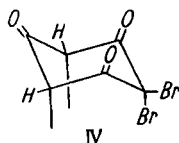
Da in wäßriger Lösung keine Dissoziation in die Ausgangsstoffe eintritt, kann es sich nicht um eine einfache Additionsverbindung handeln, wie sie z.B. beim Auflösen von Trinitrobenzol und Phloroglucin in vielen organischen Lösungsmitteln mit intensiv gelboranger Färbung entsteht.

<sup>1)</sup> J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann. Chem. 323, 220 [1902].

Die neue Substanz gibt mit starken Laugen wieder die farblose Ausgangslösung zurück. Mit schwachen Alkalien hingegen tritt die gelbrote Färbung verdünnter, alkalischer Trinitrobenzollösungen auf, und es lassen sich nach vorsichtigem Ansäuern Trinitrobenzol und Phloroglucin zurückgewinnen. Aus dieser Aufspaltung zu den Ausgangssubstanzen folgt, daß sowohl der Trinitrobenzol- als auch der Phloroglucin-Ring im Reaktionsprodukt weitgehend unverändert enthalten sind. Zwei Strukturformeln II und III erscheinen möglich. Im Gegensatz zur ursprünglichen Erwartung sind danach die beiden Ringe nur an zwei Stellen miteinander verknüpft. Durch beide Formeln fänden das Ergebnis der Elementaranalyse, die Farblosigkeit in alkalischer Lösung und die Rückspaltbarkeit zu den Ausgangsstoffen ihre Erklärung. Zwischen II und III kann vorläufig noch nicht entschieden werden; willkürlich ist weiterhin die äquatoriale Gruppierung der Nitrogruppen und der zwischen ihnen befindlichen Hydroxylgruppe.

Aus sterischen Gründen kann die durch ein Sternchen bezeichnete Carbonylgruppe nicht enolisieren. Daher sollte man im reaktiven Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Cyclohexandion-(1.3) und seinen Derivaten erwarten. Dieser Forderung entsprechen der stark saure Charakter der neuen Verbindung und das Auftreten einer Rotfärbung mit Eisen(III)-chlorid. Mit überschüssigem Diazomethan erhält man ferner einen Monomethyläther, der schon in der Kälte mit Säuren rasch zur Ausgangssubstanz verseift wird. Auch Dihydroresorcin und Dimedon bilden sehr leicht wieder aufspaltbare Äther.

Wie ein in 2-Stellung nicht substituiertes Cyclohexandion-(1.3)-Derivat kann man die aus Trinitrobenzol und Phloroglucin erhaltene Verbindung auch leicht in ein Dibrom-Derivat IV überführen.

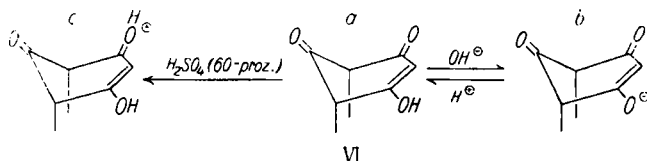


Charakteristisch für diese Substanzen ist, daß sie aus Kaliumjodidlösung momentan Jod frei machen. Durch die Einführung zweier Bromatome sind die sauren Eigenschaften verschwunden.

Die angenommene Konstitution wird auch durch spektrographische Untersuchungen bestätigt. II (bzw. III) und das daraus durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid darstellbare Triamin V (bzw. die III entsprechende Struktur) zeigen sowohl in dissoziierter wie undissoziierter Form im Ultraviolett die gleiche Absorption (Abbild. 1 bzw. 2). Daraus folgt, daß der farbgebende Teil der Molekel der ursprüngliche Phloroglucinring ist. Bestätigt wird dieser Befund wieder durch einen Vergleich mit Dimedon (vgl. Abbild. 3), dessen Ultraviolettabsorption schon wiederholt gemessen worden ist<sup>2)</sup>.

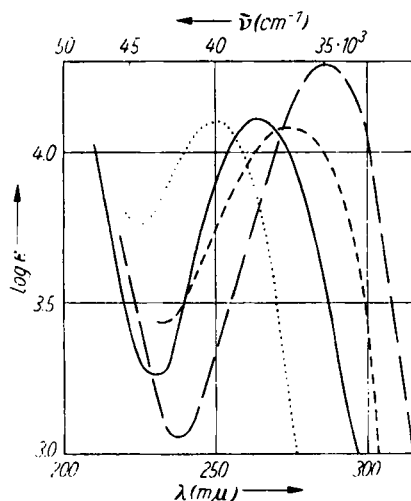
<sup>2)</sup> E. R. BLOUT, V. W. EAGER und D. C. SILVERMAN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 566 [1946]; H. BASTRON, R. E. DAVIS und L. W. BUTZ, J. org. Chemistry **8**, 515 [1943].

Durch folgende Gleichgewichte finden die Kurven ihre Deutung:



Bei starker Verdünnung oder in Gegenwart von Lauge liegt praktisch ausschließlich VIb vor, in 1 *n* HCl hingegen VIa. Die Absorption in sehr starken Säuren kann durch Addition eines weiteren Protons zu VIc gedeutet werden. Die bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel beobachtete Verschiebung des Maximums entspricht Befunden von BLOUT und Mitarbeitern<sup>2)</sup> und ist auf unterschiedliche Dipolmomente der Lösungsmittel zurückzuführen. Insgesamt wird die große Ähnlichkeit zwischen Dimedon einerseits und den aus Trinitrobenzol und Phloroglucin erhaltenen Verbindungen andererseits recht deutlich. Die Lage der Maxima der sich entsprechenden Kurven dieser beiden Verbindungsgruppen unterscheidet sich nur um etwa 5  $m\mu$ . Vielleicht ist dieser Unterschied dadurch zu erklären, daß Dimedon in Nachbarschaft zu den sauerstoffhaltigen Kohlenstoffatomen nicht verzweigt ist; 2-Methylcyclohexandion-(1.3) absorbiert um etwa 7  $m\mu$  langwelliger als Dihydroresorcin<sup>2)</sup>.

Eine durchgreifende Verschiebung der Absorption ins Kurzwellige sollte man bei der oben beschriebenen Bromsubstitution erwarten. BLOUT und Mitarbeiter fanden beim 2.2-Dibrom-5.5-dimethyl-cyclohexandion-(1.3) in Äthanol<sup>2)</sup> kein meßbares Maximum mehr, sondern einen kontinuierlichen Anstieg der Absorption mit kürzerer Wellenlänge. Ähnlich verhielt sich IV in Dioxan und Äther.



Abbild. I. Verbindung  
aus Trinitrobenzol und Phloroglucin  
in *n* und *n*/<sub>10</sub> HCl (—),  
in starker Verdünnung  
(0.5 · 10<sup>-4</sup> und 10<sup>-5</sup> molar) (---),  
in 60-proz. Schwefelsäure (- · - ·),  
in Äther (.....)

Durch diese Befunde dürfte die Struktur II bzw. III weitgehend gesichert sein. In Fortführung dieser Arbeit sollen zunächst Verbindungen untersucht werden, die an Stelle eines durch eine Nitrogruppe substituierten Kohlenstoffes kernständigen

Stickstoff mit Oniumcharakter enthalten. Auch der ursprüngliche Plan einer dreifachen Verknüpfung beider Ringe wird weiter verfolgt.

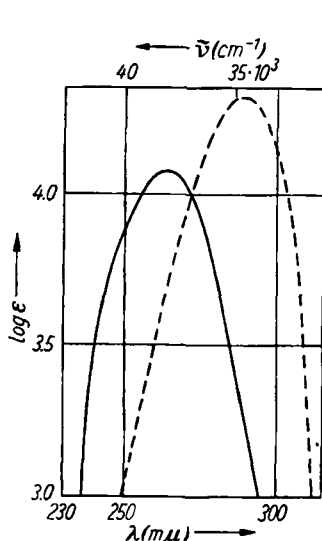


Abbildung 2. Verbindung aus 1.3.5-Trinitro-benzol und Phloroglucin nach Reduktion zum Amin: in *n* HCl (—), in *n* NaOH (---)

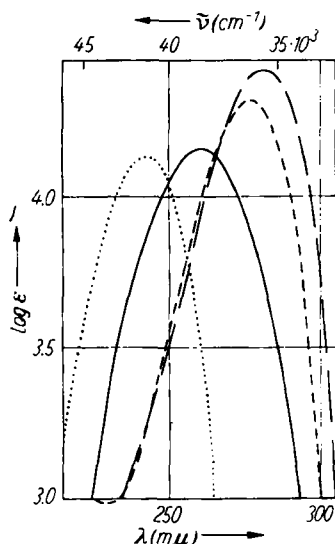


Abbildung 3. Dimedon in *n* HCl (—), in *n* NaOH (---), in 60-proz. Schwefelsäure (----), in Äther (.....)

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Verbindung aus 1.3.5-Trinitro-benzol und Phloroglucin:** Zu einer Lösung von 1.918 g *Tri-nitrobenzol* und 1.141 g wasserfreiem *Phloroglucin* in 27 ccm Methanol gibt man in der Kälte eine Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 110 ccm Wasser und engt möglichst rasch bei Wasserstrahlvakuum und 30–35° auf etwa 70 ccm ein. Alsdann läßt man unter starkem Schütteln und Eiskühlung in 27 ccm 60-proz. Schwefelsäure eintropfen. Die filtrierte Lösung muß, am besten nach Zugabe eines Impfkristalls, 1–2 Tage stehen. Dabei scheiden sich schwach bräunliche Kristalle aus, die durch Umkristallisieren aus Wasser farblos werden; sie zersetzen sich, ohne zu schmelzen, oberhalb von 180°. Ausb. 1.6 g (50% d. Th.).

$C_{12}H_{11}O_{10}N_3$  (357.2) Ber. C 40.35 H 3.10 N 11.76

Gef. C 40.35, 40.19 H 3.10, 3.24 N 11.56, 11.48

**Rückspaltung zu den Ausgangssubstanzen:** 500 mg Substanz, in 50 ccm Wasser gelöst, werden mit 5 ccm 1 *n* NaOH etwa 15 Min. auf 40° erhitzt und noch warm tropfenweise mit konz. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Nach 5 Stdn. wird das abgeschiedene Trinitrobenzol (210 mg) abgesaugt, Schmp. und Misch-Schmp. 122° (aus Methanol). Das Filtrat wird erst einmal mit Toluol, dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer hinterläßt nach dem Verdunsten Phloroglucin, Schmp. und Misch-Schmp. 217° (aus Wasser).

**Methylierung:** 2 g Substanz werden durch längeres Kochen in absol. Äther gelöst und mit überschüss. ätherischer *Diazomethan*-Lösung versetzt. Dann dampft man stark ein, filtriert und überläßt im Eisschrank der Kristallisation. Farblose Kristalle (aus Äther), Ausb. 1.3 g

(62% d. Th.), Zers.-P. 229°. Die Substanz enthält zunächst 1 Mol. Äther, der oberhalb von 80° abgegeben wird.

$C_{13}H_{13}O_{10}N_3$  (371.3) Ber. C 42.06 H 3.53 N 11.32

Gef. C 42.12 H 3.61 N 11.36 Mol.-Gew. 390 (in Campher)

*Bromierung*: Eine wäßrige Lösung der Substanz wird mit einem geringen Überschuß an Bromwasser versetzt. Nach etwa 2 Min. saugt man ab, wäscht gründlich mit Wasser und trocknet erst im Vakuumexsikkator, dann bei 100° über  $P_2O_5$ . Ausb. fast quantitativ. Die Verbindung bildet farblose Kristalle, die sich, ohne vorher zu schmelzen, ab etwa 170° unter Bräunung zersetzen.

$C_{12}H_9O_{10}N_3Br_2$  (515.1) Ber. C 27.98 H 1.76 N 8.16 Br 31.03

Gef. C 27.51 H 2.07 N 8.35 Br 30.85

*Reduktion zum Triamin V*: 2.8 g Substanz werden in eine Lösung von 28 g Zinn(II)-chlorid in 56 ccm konz. Salzsäure eingetragen und durch Schütteln gelöst. Dann läßt man 1½ Stdn. auf einem siedenden Wasserbad stehen und verdampft anschließend bei Wasserstrahlvakuum und etwa 75° Wasserbadtemperatur den größten Teil der Flüssigkeit. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Dann dampft man bis zur Ausscheidung reichlicher Kristallmengen ein und kristallisiert aus starker Salzsäure um, wobei das *Trihydrochlorid* erhalten wird. Ausb. 1.9 g (64% d. Th.). Die farblosen Kristalle zersetzen sich, ohne zu schmelzen, oberhalb von 260° unter Bräunung. Die Analyse deutet darauf hin, daß auch die nicht konjugierte Carbonylgruppe reduziert worden ist.

$C_{12}H_{10}O_4N_3 \cdot 3 HCl$  (378.7) Ber. C 38.05 H 5.86 N 11.09 Cl 28.09

Gef. C 37.67 H 5.61 N 11.16 Cl 27.95

ALFRED ROEDIG und RUDOLF KLOSS

## ZUR KONSTITUTION DES DIMEREN TRICHLORÄTHYLENS UND SEINER DEHYDROCHLORIERUNGSPRODUKTE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. Oktober 1957)

Die Dimerisation von Trichloräthylen in Gegenwart von Radikalbildnern und nach dem technischen Druckverfahren führt entgegen den in der Literatur verbreiteten Ansichten zu ein und demselben Hexachlorbuten. Für dieses wird die 1.3-Stellung der H-Atome durch Reduktion zu Vinylacetylen bewiesen. — Die Reaktionen des Hexachlorbutens weisen auf ein Gleichgewicht von drei Allyl-isomeren hin.

Bekanntlich nimmt die Polymerisationsfähigkeit von Olefinen mit zunehmendem Ersatz von Wasserstoff durch Chlor rasch ab. Während Vinylchlorid und 1.1-Dichloräthylen technisch in großem Umfang zu Polymerisationen herangezogen werden, liefert Trichloräthylen unter verschiedenen Bedingungen nur ein Dimeres neben geringen Mengen höhermolekularer Produkte.