

*d*-Linie der sich in concentrirter Lösung verbreitert, ausserdem erscheint eine continuirliche Absorption des Blau (Curve 8). Der einzige Unterschied zwischen beiden Farbstoffen ist der, dass Aldehydgrün das Roth rechts und links vom Absorptionsstreif etwas stärker schwächt als Malachitgrün, bei letzterem erscheint dagegen der Absorptionsstreif wesentlich dunkler.

Zusatz von Wasser ändert bei beiden Farbstoffen die Lage der Absorptionsstreifen nicht (Unterschied von Jodgrün und Picratgrün). So ähnlich Malachitgrün dem Aldehydgrün in Bezug auf das optische Verhalten erscheint, so bestimmt unterscheiden sich beide durch das Verhalten zu Säuren; ein Tropfen HCl oder  $\text{NO}_3\text{H}$  zu alkoholischem Aldehydgrün gesetzt, bewirkt anscheinend keine Farbenänderung, dagegen bemerkt man in der salpetersäurehaltigen Lösung eine auffällige Verschiebung des Absorptionsstreif nach Rechts (Curve 9), während der Streifen des Malachitgrüns dadurch nicht die geringste Aenderung erleidet.

Ebenso verschieden ist das Verhalten beider Farbstoffe zu Ammoniak. Malachitgrün wird dadurch fast augenblicklich entfärbt. Aldehydgrün dagegen färbt sich damit allmählig blau unter Entstehung dreier verwaschener Streifen, deren letzterer im äussersten Roth liegt und nur bei sehr hellem Lampenlicht erkannt werden kann, der zweite Streif liegt zwischen *d* und *C*, der dritte schwächste bei *D* (Curve 10).

Aus gefärbten Zeugen lassen sich die gedachten Farbstoffe leicht mit Alkohol ausziehen und in der Lösung durch die beschriebenen Reactionen bestimmt erkennen.

Berlin, im Juni 1878.

---

**352. R. Benedikt: Ueber Trinitroso- und Trinitrophloroglucin.**  
[Aus dem Laborat. für analyt. Chemie a. d. k. k. techn. Hochschule zu Wien.]  
(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Entdeckung des Dinitrosoresorcins durch Fitz<sup>1)</sup> und des Dinitrosoorcins durch Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> machten die Existenzfähigkeit des entsprechenden Phloroglucinderivates im höchsten Grade wahrscheinlich. Die bei der Bereitung jener beiden Körper eingehaltenen Methoden sind jedoch für das Phloroglucin nicht anwendbar, da sie auf der Schwerlöslichkeit des Endproduktes in Wasser basiren, Nitrosophloroglucin aber wie sich im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, in Wasser leicht löslich ist. Ich habe

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 631.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 274.

nich vorläufig damit begnügt, sein neutrales Kalisalz in grösserer Menge darzustellen.

Je 10 Gr. Phloroglucin (1 Mol.) werden in 300 Cc. Wasser gelöst und mit 12 Gr. Eisessig (3 Mol.) versetzt. Dann kühlt man auf 8 — 9° C. ab <sup>1)</sup>, bedeckt die Flüssigkeit mit einer dünnen Schichte Aether, um die Luft möglichst abzuhalten und setzt dann eine concentrirte, sehr gut gekühlte Lösung von salpetrigsaurem Kali zu, die 16 Gr. (3 Mol.) des reinen Salzes enthält.

Die Mischung wird sofort dunkelbraun und scheidet nach einigen Minuten grüne Krusten eines sauren Kalisalzes an den Gefässwänden aus. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Aetzkali und fügt Weingeist zu. Da fällt das neutrale Kalisalz in schön grünen, die Flüssigkeit voluminös erfüllenden Nadeln in nahezu reinem Zustande heraus. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man leicht 70 Procente der theoretischen Ausbeute.

Dieses Salz lässt sich nicht ohne grosse Verluste umkrystallisiren. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und mit Alkohol, dem man etwas Kalilauge zugesetzt hat, ausgefällt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO)_3(OK)_3$
C	21.97	22.00
N	12.95	12.83
K	35.46	35.84
O	—	29.33.

Das Trinitrosophloroglucinkalium ist in Wasser leicht löslich, schwer dagegen in verdünnter Kalilauge, ganz unlöslich in schwachem Alkohol. Es lässt sich ohne Zersetzung bis über 130° C. erwärmen, bei weiterem Erhitzen explodirt es. Ebenso giebt das Betropfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu heftigen Explosionen Anlass, ein Verhalten, welches besonders bei der Darstellung des weiter unten beschriebenen Trinitrophloroglucins zur grössten Vorsicht mahnt.

Ein Bleisalz des Trinitrosophloroglucins erhält man durch Fällen einer verdünnten Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker als gelben Niederschlag. Getrocknet stellt es ein leichtes, zimmtbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen mit der grössten Heftigkeit explodirt. Ein Körnchen von der Grösse eines Stecknadelknopfes verknallt schon mit der Stärke eines Pistolenschusses.

Das Nitrosophloroglucin kann durch vorsichtiges Zerlegen des mit Alkohol angerührten Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Bei weiterem Kühlen krystallisirt Phloroglucin aus.

in Freiheit gesetzt werden. Man filtrirt vom Bleisulfat ab und erhält beim Verdunsten der alkoholischen Lösung warzenförmig gruppirte Nadeln von Trinitrosophloroglucin, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen unlöslich sind.

So gering die Zahl der bis jetzt bekannten Nitrosoderivate von Phenolen ist, so deutet doch schon jetzt eine vergleichende Zusammenstellung auf ein bestimmtes Gesetz in Bezug auf die Anzahl der eintretenden Nitrosogruppen. Jede Hydroxylgruppe scheint nämlich einer Nitrosogruppe den Eintritt zu erleichtern.

In die Kohlenwasserstoffe (Benzol und Naphtalin) kann NO nur schwierig und auf Umwegen eingeführt werden.

Die einwerthigen Phenole: Phenol, Thymol, Naphtol nehmen leicht eine NO-Gruppe auf.

Die zweiwerthigen Phenole Resorcin und Orcin geben Dinitrosoderivate.

Das dreiwerthige Phloroglucin geht in Trinitrosophloroglucin über.

Trinitrophloroglucin. In ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure ( $D = 1.40$ ) und engl. Schwefelsäure wird gepulvertes Nitrosophloroglucinkalium in sehr kleinen Partien unter stetem Umrühren eingetragen. Es findet sofort eine lebhaft oxydation statt, die sich beim Hinzufügen grösserer Mengen des Salzes zu heftigen Explosionen steigern kann.

Erbsengrosse Stücke entzünden sich auf der Oberfläche der Salpeterschwefelsäure und rotiren darauf als glühende Kugeln mit knisterndem Geräusch bis zu ihrer Auflösung umher.

Die Oxydation vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zuletzt scheiden sich gelbe Nadeln von Trinitrophloroglucin reichlich aus. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der beim Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

So dargestellt hat das Trinitrophloroglucin die Formel



wie aus der folgenden Analyse erhellt:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$
$H_2O$	6.27	6.45
N	15.33	15.05.

Hrn. Professor Ditscheiner verdanke ich die Bestimmung der Krystallform.

Krystallform: Hexagonal,  $XY - YZ = ZX = 88^{\circ}42'$ .

Beobachtete Flächen:  $100 \cdot 22\bar{1} \cdot 10\bar{1} \cdot 11\bar{2}$ .

Beobachtet	Berechnet
$100 \cdot 12\bar{2} = 68^{\circ}42'$	—
$100 \cdot 2\bar{1}\bar{1} = 34^{\circ}21'$	$34^{\circ}21'$
$100 \cdot 22\bar{1} = 48^{\circ}50'$	$48^{\circ}46'$
$100 \cdot 010 = 91^{\circ}18'$	$91^{\circ}20'$
$100 \cdot 11\bar{2} = 114^{\circ}40'$	$114^{\circ}23'$
$100 \cdot 10\bar{1} = 60^{\circ}45'$	—

Fig. 1.

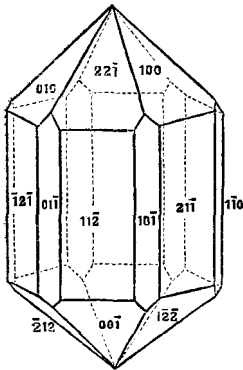
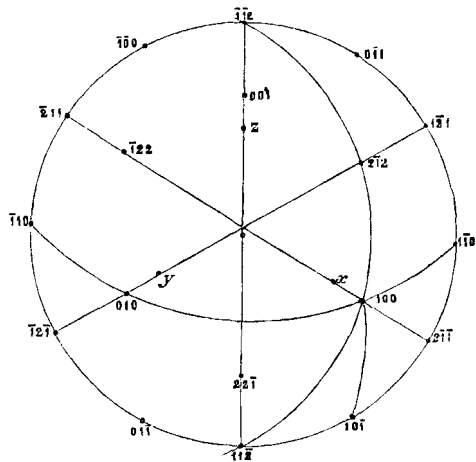


Fig. 2.



Trinitrochloroglucin verliert bei  $100^{\circ}$  sein Krystallwasser und wird matt. Bei  $130^{\circ}$  beginnt es zu sublimiren, bei  $158^{\circ}$  schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, explodirt aber bei weiterem Erhitzen.

In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es erst bei hoher Temperatur zerlegt. Es ist ähnlich der Pikrinsäure mit einem grossen Färbevermögen für thierische Faser begabt, nur giebt es sattere, schönere Töne als diese.

Das Trinitrochloroglucin giebt mit Cyankalium die Isopurpur-säurereaction. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff scheint sich die der Pikraminsäure entsprechende Verbindung zu bilden. Derselbe Körper entsteht vorübergehend bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Bei weiterem Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit. Aus der entzintten und in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre concentrirten Lösung konnte jedoch kein salzsaures Triamidochloroglucin ausgeschieden werden. Dasselbe scheint sich unter Bildung von Salmiak zersetzt zu haben.

Salze des Trinitrophloroglucins. Trinitrophloroglucin ist eine starke Säure, welche Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt und sich mit Basen zu drei Reihen von Salzen vereinigt, zu neutralen, einfach und zweifach sauren. Alle sind explosiv.

Die Kalisalze entstehen durch Absättigung zweier Moleküle der Säure mit 1, 2 oder 3 Molekülen kohlen-sauren Kalis. Man arbeitet in möglichst concentrirter wässeriger Lösung.

Das neutrale Kalisalz  $C_6(NO_2)_3(OK)_3$  besteht aus orangerothern, oft zolllangen, diamantglänzenden Nadeln. Es ist so wie das folgende wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
K	30.98	31.25

Das einfach saure Kalisalz  $C_6(NO_2)_3(OK)_2OH$  ist tiefgelb gefärbt und nicht so glänzend wie das neutrale.

	Gefunden	Berechnet
K	23.10	23.19

Das zweifach saure Salz  $C_6(NO_2)_3(OK)(OH)_2 + H_2O$  bildet lange, sehr feine, seidenglänzende, schwefelgelbe Nadeln, die bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren und matt werden.

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	5.99	5.67
K	12.01	12.33

Um bei der Bestimmung des Kalis in diesen Salzen kleine Explosionen und dadurch bedingte Verluste zu vermeiden, ist es nöthig, einen grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung anzuwenden. Die Nitroverbindung zerlegt sich dann während des Abrauchens der Schwefelsäure vollständig ruhig. Auch kann man den Kaligehalt mittelst Platinchlorid bestimmen.

Alle drei Kalisalze sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Das neutrale Ammonsalz verhält sich wie das entsprechende Kalisalz.

Das Barytsalz entsteht beim Zusatz von Barytwasser zu einer wässerigen Trinitrophloroglucinlösung. Es besteht aus mikroskopisch kleinen, schwefelgelben Nadelchen, die selbst in siedendem Wasser unlöslich sind.

Bleizucker giebt in einer wässerigen Lösung der Säure einen amorphen, flockigen Niederschlag von Trinitrophloroglucinblei.