

2. Durch Einwirkung der Säurechloride auf die Borsäure selbst; unter Freiwerden von Salzsäure. In dieser Weise haben wir auch die beiden Anhydride der Benzoësäure und der Phtalsäure dargestellt.

3. Durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Säureanhydride mit Borsäure. Phtalsäureanhydrid lieferte z. B. das Phtalsäure-Borsäure-Anhydrid.

Genf, Chemisch-pharmaceutisches Universitäts-Laboratorium.

385. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber eine Bildungsweise des Tetranitromethans.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Das Tetranitromethan ist bisher nur von Schischkoff¹⁾ erhalten worden, welcher es aus Knallquecksilber durch eine Reihe ziemlich complicirter Reactionen darstellte. Bei der Untersuchung der Diacetylorthosalpetersäure haben wir eine zweite, einfachere Entstehungsweise dieses Körpers beobachtet. In der Absicht, der Diacetylorthosalpetersäure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{N}(\text{OH})_2$, ein Molekül Wasser zu entziehen, und so zu der Säure $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{NO}(\text{OH})$ zu gelangen, haben wir auf dieselbe Essigsäureanhydrid einwirken lassen. Da sich die Reaction als äusserst heftig erwies, wurde die Acetylsalpetersäure stark gekühlt, und dazu die äquimolekulare Menge Essigsäureanhydrid zufließen lassen. Dann wurde das Gemisch sich selbst überlassen; es erwärmt sich, und bald erfolgt eine starke Reaction unter stürmischer Entwicklung rother Dämpfe. Als dieselbe aufgehört, wurde noch 10 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht und destillirt. Die gesammte Flüssigkeit ging bei 115—120° über; sie enthielt demnach weder Acetylsalpetersäure noch Essigsäureanhydrid. Das Destillat bestand hauptsächlich aus Essigsäure, die jedoch einen anderen Körper gelöst enthielt. Beim Zusatz von Wasser wurde es nämlich milchig und liess schwere Tropfen abscheiden, die sich rasch zu einer öligen, hellgelben Schicht vereinigten. Dieselbe wurde mittels eines Scheidetrichters getrennt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, über festem Kali getrocknet und der Destillation unterworfen. Dabei ging sie vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 126° über.

Die Analyse zeigte, dass wir mit dem Tetranitromethan zu thun hatten.

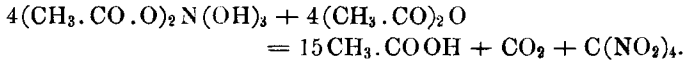
¹⁾ Ann. d. Chem. 119, 248 [1861].

0.2146 g Sbst.: 0.0502 g CO₂, 0.0031 g H₂O. — 0.1768 g Sbst.: 44.4 ccm N (15°, 737 mm). — 0.2066 g Sbst.: 51.5 ccm N (11°, 731.5 mm).

CN₄O₈. Ber. C 6.12, H 0.00, N 28.56.

Gef. » 6.38, » 0.14, » 28.58, 28.65.

Die Reaction, nach welcher dieser Körper entsteht, findet in folgender Gleichung ihren einfachsten Ausdruck:



Man darf wohl annehmen, dass zuerst Trinitroessigsäure gebildet wird; dieselbe spaltet sich alsdann in Kohlensäure und Nitroform, welches weiter nitrirt wird. Es muss aber hervorgehoben werden, dass nur ein kleiner Theil der Substanz in dem angedeuteten Sinne reagirt. Die Ausbeute an Tetranitromethan entspricht nämlich nur etwa 10 pCt. der nach obiger Gleichung berechneten Menge. Der weit grössere Theil der Essigsäure wird bei der heftigen Reaction völlig verbrannt, was aus der starken Entwicklung rother Dämpfe, welchen, wie wir constatirt haben, grosse Mengen von Kohlensäure beigemischt sind, zu ersehen ist.

Alle unsere Bemühungen, die Ausbeute an Tetranitromethan durch Aenderung der Versuchsbedingungen sowie der relativen Mengen der reagirenden Substanzen zu erhöhen, sind erfolglos geblieben. Das beste Verhältniss bleibt noch das zuerst angewandte von 1 Mol. Acetylsalpetersäure auf 1 Mol. Essigsäureanhydrid. Trotzdem glauben wir, dass obige Reaction ein einfaches Mittel bietet, um sich in kurzer Zeit kleinere Mengen des bis jetzt so schwer zugänglichen Körpers zu verschaffen.

Es sei noch erwähnt, dass die Entstehung des Tetranitromethans auch stattfindet, wenn man rauchende Salpetersäure (anstatt Acetylsalpetersäure) auf Essigsäureanhydrid einwirken lässt. Die Reaction ist aber so heftig, dass sie gefährlich wird; sie tritt öfters mit Explosion und Feuererscheinungen ein. Dabei ist die Ausbeute an Tetranitromethan noch kleiner.

Schischbkoff beschreibt das Tetranitromethan als eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche bei + 13° zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt, bei 126° ohne Zersetzung siedet und sich in Weingeist und Aether leicht, nicht aber in Wasser löst.

Wir können diese Angaben bestätigen, und haben nur Weniges hinzuzufügen. Das spec. Gewicht ist nach unserer Beobachtung $D_4^{13} = 1.650$, der Brechungsindex $n_D = 1.43985$ bei 17°.

Reductionsversuche haben nur Gemenge von Ammoniak und Methylamin ergeben.

Durch Lösen des Tetranitromethans in alkoholischem Ammoniak und Eindampfen der Lösung haben wir schöne, tiefgelbe Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_6$ besitzen.

0.2428 g Sbst.: 0.0648 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.1823 g Sbst.: 53 ccm N (13.5°, 743.5 mm).

$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_6$. Ber. C 7.15, H 2.38, N 33.33.

Gef. » 7.28, » 2.58, » 33.38.

Dieser Körper ist das Ammoniumsalz des Nitroforms, $\text{C}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_4)$ resp. $(\text{NO}_2)_2\text{C}:\text{NO}.\text{O}.\text{NH}_4$, welches Hantzsch und Rinckenberger¹⁾ durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Nitroforms erhalten haben.

Genf, chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

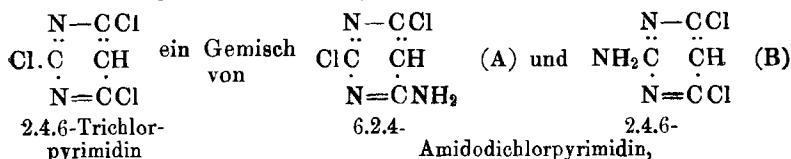
386. Ernst Büttner: Einige Umsetzungen des 2.4.6-Trichlorpyrimidins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Während oberhalb 200° die in der Ueberschrift genannte Chlorverbindung durch alkoholisches Ammoniak in Triamidopyrimidin²⁾ übergeführt wird, tauscht sie bei niedrigeren Temperaturen ihre Halogenatome nur theilweise gegen Amid aus. Wie von Hrn. Prof. Gabriel bereits angekündigt worden ist²⁾, habe ich mich damit beschäftigt, die Constitution der im letzteren Falle entstehenden Producte aufzuklären und dabei Folgendes festgestellt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur giebt



das durch Benzol getrennt werden kann, in welchem das niedriger schmelzende Isomere (B) leichter löslich ist. Letzteres ist nun auch aus Malonylguanidin und Phosphoroxychlorid:



¹⁾ Diese Berichte 32, 635 [1899].

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 34, 3062 [1901].