

den Verlauf der Reaktion mäßigen muß. Kurze Zeit nach Beendigung der höchstens 10 Minuten lang dauernden Reaktion erstarrt der Kolbeninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Die von der Flüssigkeit getrennten Krystalle sind nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol fast schneeweiß und analysenrein.

Die Ausbeute an Apiolaldehyd beträgt durchschnittlich 40—45 %. Nach dem Abfiltrieren der Aldehydkrystalle erhält man aus dem Reaktionsgemisch durch Verdünnen mit Wasser eine ölige Schmiere, aus der sich durch Behandeln mit Alkohol noch eine weitere Menge der Aldehydkrystalle erhalten läßt.

Apiolsäure bildet sich bei dieser Reaktion nicht einmal in Spuren.

Asaron läßt sich mit Äthylnitrit gleichfalls mit sehr guter Ausbeute zu Asarylaldehyd oxydieren.

1917, 8. August.

183. W. Borsche: Über den wechselseitigen Austausch von aromatisch gebundenem Hydroxyl und Halogen.

[Aus dem Allgem. Chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. August 1917.)

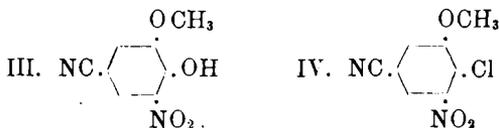
Vor einiger Zeit habe ich zusammen mit L. Stackmann und J. Makaroff-Semljanski an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß in 2.4-Dinitro-halogen-benzolen die *para*-ständige Nitrogruppe durch .CN, .CO.CH₃ oder .CO.C₆H₅ ersetzt werden kann, ohne daß dadurch die Reaktionsfähigkeit des Halogens wesentlich beeinträchtigt wird¹⁾. Die betreffenden Verbindungen, 3-Nitro-4-brom-benzonitril, 3-Nitro-4-brom-acetophenon usw., sind auf bekannten Wegen leicht zugänglich. Wir konnten deshalb diese Beobachtung präparativ verwerten, ohne nach neuen Verfahren zu ihrer Darstellung suchen zu müssen. Es schien mir aber in diesem Zusammenhang vom Standpunkt der Theorie aus doch nicht ohne Interesse, zu prüfen, ob die aktivierende Wirkung, die hier .CN, .CO.CH₃ und .CO.C₆H₅ zusammen mit einer *ortho*-ständigen Nitrogruppe auf aromatisch gebundenes Halogen ausüben, sich auch auf Hydroxyl erstreckt in dem Sinne, daß z. B. aus 3-Nitro-4-oxy-benzonitril (I.) beim Erwärmen mit Toluolsulfochlorid und Dialkylanilin

¹⁾ B. 49, 2222 [1916].

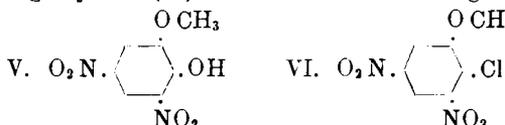
ebenso die entsprechende Chlorverbindung (II.) gebildet würde, wie aus 2,4-Dinitro-phenol¹⁾:



Ich habe deshalb gelegentlich Hrn. R. Quast veranlaßt, das besonders bequem zu beschaffende 3-Nitro-4-oxy-5-methoxybenzonitril (3-Nitro-vanillinsäurenitril III.) dieser Behand-

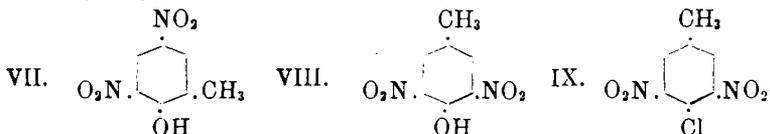


lung zu unterwerfen. Wir konnten aber im Reaktionsprodukt kein 3-Nitro-5-methoxy-4-chlor-benzonitril (IV.) nachweisen. Da wir fanden, daß Dinitro-guajacol (V.) unter denselben Bedingungen reichlich



3,5-Dinitro-2-chlor-anisol (VI.) liefert, glaubten wir zunächst, daß .CN (und noch weniger natürlich .CO.CH₃ oder .CO.C₆H₅) überhaupt nicht imstande sei, bei der Ullmannschen Reaktion der 2,4-Dinitrophenole eine Nitrogruppe zu vertreten. Es ergab sich dann aber, daß dieser Schluß doch etwas voreilig gezogen war. Hr. H. Löwenstein erhielt nämlich aus der methoxyfreien Verbindung I. mit Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin so viel 3-Nitro-4-chlor-benzonitril (II.), daß es sich ohne Schwierigkeit nachweisen ließ (etwa 5 % der Theorie). Das völlige Ausbleiben der Substitution beim 3-Nitro-vanillinsäurenitril ist also wohl darauf zurückzuführen, daß hier die Neigung, Hydroxyl gegen Halogen auszutauschen, die in den 2-Nitro-4-cyan-phenolen den 2,4-Dinitro-phenolen gegenüber ohnehin schon stark verringert ist, durch den Einfluß des dem Hydroxyl benachbarten Methoxyls vollkommen unterdrückt wird.

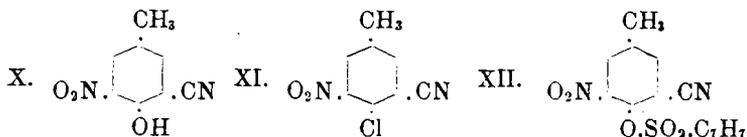
Anders als 3,5-Dinitro-2-oxy-toluol (VII.) läßt sich nach Versuchen von W. Borsche und Anna Fiedler²⁾ 3,5-Dinitro-4-oxy-toluol (VIII.) mit Hilfe der Ullmannschen Reaktion nur schwierig



¹⁾ Ullmann und Nadai, B. 41, 1870 [1908].

²⁾ B. 46, 2117 [1913].

in das zugehörige Dinitro-chlor-toluol (IX.) verwandeln. Die Aussicht, auf gleiche Weise aus 3-Cyan-5-nitro-4-oxy-toluol (X.)



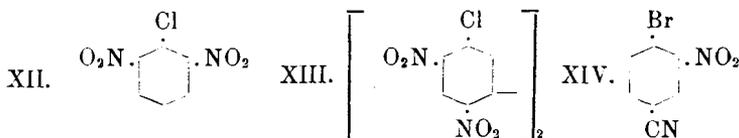
das bisher noch unbekannte 3-Cyan-5-nitro-4-chlortoluol (XI.) zu gewinnen, war daher von vornherein nicht sehr groß. Und in der Tat erhielt Hr. Löwenstein in diesem Fall neben beträchtlichen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials nur 3-Cyan-5-nitro-4-oxy-toluol-*p*-toluolsulfonester (XII.).

Die eben besprochenen Versuche über den Ersatz von Hydroxyl durch Halogen in nitrierten Phenolen gaben mit weiter Veranlassung, mich auch mit der Umkehrung dieser Reaktion, dem Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in Nitro-halogen-benzolen mit reaktionsfähigem Halogen, etwas eingehender zu beschäftigen. Denn das scheinbar nächstliegende Verfahren dafür, Erwärmen mit wässriger oder wässrig-alkoholischer Alkalilauge, gibt oft schon in verhältnismäßig einfachen Fällen unbefriedigende Resultate, weil die Nitro-phenole durch heiße Alkalilauge allmählich weiter verändert werden. Es ist überhaupt unbrauchbar, wenn alkaliempfindliche Atomgruppierungen, .CN, .CO₂R, .CO.CH₃ usw., im Molekül vorhanden sind. Kocht man solche Stoffe in wässriger oder verdünnt-alkoholischer Lösung mit Na- oder Ag-Acetat, so wird zwar die Schädigung durch freies Alkali vermieden, aber die Umsetzung vollzieht sich unter diesen Umständen außerordentlich langsam und erstreckt sich auch nach mehreren Tagen erst auf einen kleinen Teil des in Arbeit genommenen Materials. Man kann sie zwar durch Temperaturerhöhung (Erhitzen im Bombenrohr auf 180–200°) sehr beschleunigen, muß dann aber häufig auch wieder eine merkliche Verstärkung störender Nebenreaktionen mit in den Kauf nehmen. Sieht man darüber hinweg, so erreicht man das erstrebte Ziel noch bequemer durch eine Versuchsanordnung, die durch eine schon vor längerer Zeit veröffentlichte Beobachtung von Kym¹⁾ gegeben ist, nämlich durch Erhitzen der Nitro-halogen-benzole mit Natriumacetat und Acetamid im offenen Gefäß. Ich habe nach und nach eine ganze Reihe davon, die mir von früheren Untersuchungen²⁾ her noch zu Gebote stand, dieser Behandlung unter-

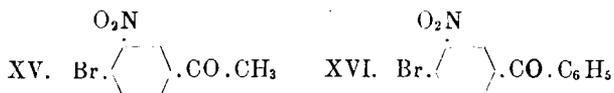
¹⁾ B. 32, 3539 [1899].

²⁾ B. 46, 2117 [1913]; 49, 2222 [1916]; A. 379, 152 [1910]; 402, 81 [1914].

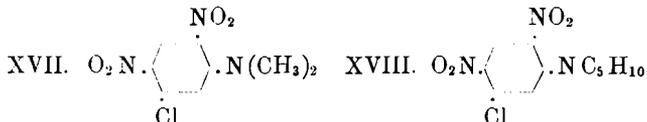
worfen und zwar vielfach mit recht befriedigendem Ergebnis. Denn es ließen sich so nicht nur 1.3-Dinitro-2-chlor-benzol (XII.),



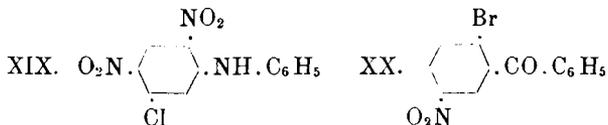
und 2.4.2'.4'-Tetranitro-5.5'-dichlor-diphenyl (XIII.)¹⁾, sondern auch 3-Nitro-4-brom-benzonitril (XIV.), 3-Nitro-4-brom-acetophenon (XV.) und 3-Nitro-4-brom-benzophenon



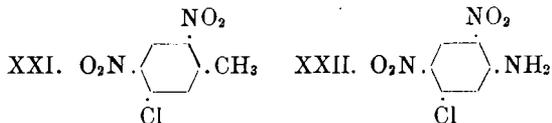
(XVI.), ferner 4.6-Dinitro-3-chlor-dimethylanilin (XVII.),



1^N-Piperidino-4.6-dinitro-3-chlor-benzol (XVIII.) und 4.6-Dinitro-3-chlor-diphenylamin (XIX.) ohne Mühe in die zugehörigen



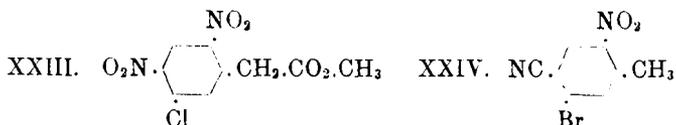
Phenole verwandeln. Schwierig und unvollkommen reagierte dagegen 5-Nitro-2-brom-benzophenon (XX.), in dem das Halogen wegen der *para*-Stellung der Nitrogruppe nicht so beweglich ist, wie in dem *o*-nitrierten Isomeren, und nur eben nachweisbar, wie nicht anders zu erwarten, *o*-Jod-nitro-benzol. Beim 4.6-Dinitro-3-chlor-toluol (XXI.) wurde die Ausbeute an 4.6-Dinitro-kresol-3 durch amorphe,



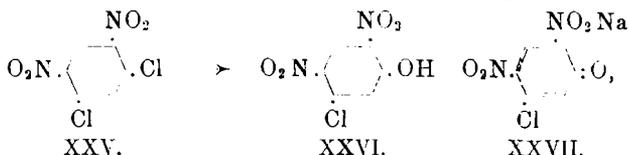
dunkelgefärbte Produkte, deren Bildung wohl auf die bekannte Reaktion zwischen .NO₂ und benachbartem .CH₃ zurückzuführen ist, stark beeinträchtigt, ebenso beim 4.6-Dinitro-3-chlor-anilin (XXII.) die an 4.6-Dinitro-3-amino-phenol. Beim 4.6-Dinitro-3-chlor-

¹⁾ B. 50, 827 [1917].

phenyl-essigsäure-methylester (XXIII.) und beim 4-Cyan-6-nitro-3-brom-toluol (XXIV.) ließen sich neben ihnen die gesuchten Phe-



nole überhaupt nicht mehr auffinden. 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol (XXV.) endlich lieferte sowohl mit Natriumacetatlösung im Rohr wie auch in der Acetamid-Schmelze kein Dinitro-resorcin, sondern nur 1.3-Dinitro-4-oxy-6-chlor-benzol (Dinitro-*m*-chlor-phenol), (XXVI.),



vielleicht, weil dieses als starke Säure unter den angewandten Bedingungen sogleich in sein Natriumsalz übergeht und sich dabei in das isomere *o*-Chinon (XXVII.) umlagert, auf das die für die Nitro-halogenbenzole gültigen Substitutionsregeln nicht ohne weiteres zu übertragen sind. Denn seine zur Salzbildung nicht mehr befähigten Äther tauschen unter denselben Umständen ihr .Cl ebenso leicht gegen .OH aus wie andere 1.3-Dinitro-4-halogen-benzole.

Der Mitteilung experimenteller Einzelheiten möchte ich schließlich noch einige kurze Bemerkungen über den Mechanismus des von Kym entdeckten Verfahrens zum Austausch von aromatisch gebundenem Halogen gegen Hydroxyl vorausschicken. Kym hat auch bei längerem Erhitzen von 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol mit wasserfreiem Natriumacetat die Ausgangsmaterialien fast unverändert zurückgewonnen, dagegen aus Dinitro-chlor-benzol und Acetamid so reichlich Dinitro-anilin erhalten. Er nimmt deshalb an, bei der Entstehung von Dinitro-phenol in einem Gemisch von Dinitro-chlor-benzol, Natriumacetat und Acetamid bilde sich zunächst ebenfalls Dinitro-anilin, das dann durch das sich zersetzende Acetat, das wie Carbonat wirke, in Dinitro-phenol übergeführt werde. Nun kann aber Natriumacetat bis auf erheblich über 300° liegende Temperaturen erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Kym's Annahme ist also nicht sehr wahrscheinlich und auch experimentell leicht zu widerlegen. 2.4-Dinitro-acetanilid ergibt nämlich mit Natriumacetat und Acetamid verschmolzen als einziges faßbares Produkt Dinitro-anilin, das danach als Zwischenstufe für den Übergang von Dinitro-chlor-benzol in Dinitro-phenol nicht in Frage kommen kann.

Damit ist aber zugleich auch die Rolle aufgeklärt, die das Acetamid bei der Reaktion von Kym spielt. Entgegen seinen Anschauungen beteiligt es sich überhaupt nicht direkt daran, sondern nur mittelbar, und zwar so, daß es zunächst als hochsiedendes Lösungsmittel für Dinitro-chlor-benzol und Natriumacetat glatte Umsetzung zwischen beiden und nachher durch seinen Feuchtigkeitsgehalt die Verseifung des entstandenen Acetyl-dinitro-phenols ermöglicht.

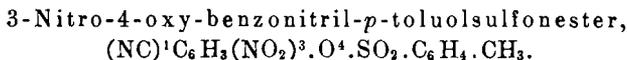
Versuche.

A. Ersatz von aromatisch gebundenem Hydroxyl durch Halogen.

1. 3-Nitro-4-chlor-benzonitril (II.) aus 3-Nitro-4-oxy-benzonitril (I.)¹⁾.

3.3 g 3-Nitro-4-oxy-benzonitril wurden mit 4 g *p*-Toluolsulfochlorid und 6 g Diäthylanilin 4 Stunden lang auf siedendem Wasserbad erhitzt. Als die rotbraune Schmelze nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, hinterließ sie ein graues chlorhaltiges Krystallpulver. Da die gechlorte Verbindung durch Umkrystallisieren daraus nicht rein abgeschieden werden konnte, wurde es mit 50 ccm kaltem Äther ausgezogen und das Gelöste (1.5 g) in 15 ccm Alkohol mit 1 g Anilin und 1.4 g Natriumacetat einige Stunden gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Mischung zu einem Brei dunkelgelber Nadelchen, denen sich nach einiger Zeit größere flache Nadeln von feurigroter Farbe zugesellten. Erstere lösten sich leicht in Wasser und erwiesen sich als Natriumverbindung des Nitro-oxy-benzonitrils. Letztere schmolzen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126°, übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat von 4-Cyan-2-nitro-diphenylamin²⁾; die Ausbeute daran betrug 0.25 g, entsprechend 0.19 g 3-Nitro-4-chlor-benzonitril.

Der ätherunlösliche Rückstand von der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfochlorid war



Er krystallisiert aus Alkohol in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 139—141°.

0.1670 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₅N₂S. Ber. C 52.83, H 3.15.

Gef. » 52.62, » 3.28.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Hugo Löwenstein.

²⁾ B. 49, 2229 [1916].

2. 3-Cyan-5-nitro-4-oxy-toluol (X.) und *p*-Toluol-sulfochlorid').

Das bisher noch unbekanntes Ausgangsmaterial für diese Versuchsreihe gewannen wir durch Wasserabspaltung aus dem Oxim des Nitro-*p*-homosalicylaldehyds, den zuerst Schotten²⁾ durch Nitrieren von *p*-Homosalicylaldehyd in Schwefelsäure dargestellt hat. Wir nitrierten in Eisessig und verwandelten auf 13.6 g Aldehyd etwa 30 ccm davon nebst 12 ccm Salpetersäure D. 1.395. Sie wurde langsam und unter guter Kühlung zur Lösung des Aldehyds getropft, worauf letztere bald zu einer festen Masse gelber Nadeln erstarrte. Sie schmolzen nach dem Umlösen aus heißem Alkohol vorschriftsmäßig bei 141°; die Ausbeute daran war nahezu quantitativ. 18 g davon wurden durch zweistündiges Erwärmen mit 8 g Hydroxylaminchlorhydrat, 30 g Krystallsoda und 150 ccm Wasser in das Oxim verwandelt, das auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daraus in hellgelben Blättchen vom Schmp. 214—216° krystallisiert. Durch einstündiges Kochen mit der anderthalbfachen Menge Acetanhydrid erhielten wir aus ihm die Acetylverbindung des Nitro-*p*-homosalicylsäurenitrils, ebenfalls nur mäßig löslich in Alkohol und nach dem Umkrystallisieren daraus bei 136° schmelzend:

0.1315 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

C₁₀H₈O₄N₂. Ber. C 54.54, H 3.65.

Gef. » 54.30, » 3.93.

Es wurde durch Schütteln mit der 50-fachen Menge 2-prozentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur entacetyliert und das entstandene 3-Cyan-5-nitro-4-oxy-toluol schließlich noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem es in hellgelben Nadeln vom Schmp. 132—133° herauskam.

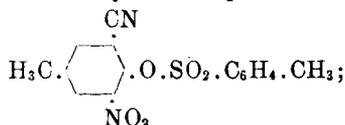
0.1331 g Sbst.: 0.2633 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

C₈H₆O₃N₂. Ber. C 53.93, H 3.37.

Gef. » 53.95, » 3.45.

8.9 g davon wurden wie vorher mit 10 g *p*-Toluolsulfochlorid und 15 g Diäthylanilin in Reaktion gebracht. Ammoniakwasser entzog dem in Salzsäure unlöslichen Anteil der Schmelze 2.3 g unverändertes Ausgangsmaterial. Das übrigbleibende grünliche Krystallpulver erwies sich als fast reiner

3-Cyan-5-nitro-4-oxy-toluol-*p*-toluolsulfonester,



wir konnten durch Auskochen mit Äther nur eine kleine Menge beinahe chlorfreier Schmierens daraus isolieren. Der Ester selbst

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Hugo Löwenstein.

²⁾ B. 11, 788 [1878].

schmilzt bei 137—138° und wird aus Alkohol in glitzernden, weißen Kryställchen erhalten.

0.1387 g Sbst.: 0.2747 g CO₂, 0.0521 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅N₂S. Ber. C 54.22, H 3.64.

Gef. » 54.02, » 4.02.

3. 3-Nitro-4-oxy-5-methoxy-benzonitril (III.) und *p*-Toluolsulfochlorid¹⁾.

Wenn man Aceto-vanillinsäurenitril²⁾ in kleinen Portionen in die dreifache Gewichtsmenge gut gekühlter reiner Salpetersäure (D 1.52) einträgt und einige Stunden damit stehen läßt, bekommt man neben anderen Produkten in einer Ausbeute von etwa 60 % der Theorie 3-Nitro-4-acetoxy-5-methoxy-benzonitril, das aus sehr verdünntem Alkohol in feinen gelblichen Nadeln vom Schmp. 102° krystallisiert.

0.1370 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 744 mm).

C₁₀H₈O₅N₂. Ber. N 11.87. Gef. N 11.96.

Beim Schütteln mit kalter verdünnter Kalilauge wird die Acetylgruppe leicht abgespalten. Wir sammelten das beim Ansäuern ausfallende 3-Nitrovanillinsäurenitril mit Äther und reinigten es durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Es bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 140°.

0.1216 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0354 g H₂O.

C₈H₆O₄N₂. Ber. C 49.60, H 3.11.

Gef. » 49.34, » 3.25.

Als wir 4.85 g davon in der schon wiederholt beschriebenen Weise mit *p*-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin behandelten, blieben 2.1 g unverändert. Der Rest war chlorfrei und bestand aus kaum gefärbten Krystallen von

3-Nitro-4-oxy-5-methoxy-benzonitril-*p*-toluolsulfonester; er schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104°.

0.1927 g Sbst.: 0.3639 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 758 mm).

C₁₅H₁₂O₆N₂S. Ber. C 51.71, H 3.48, N 8.06.

Gef. » 51.51, » 3.63, » 8.06.

4. 1,3-Dinitro-5-methoxy-4-chlor-benzol (VI.) aus Dinitroguajacol (V.).³⁾

Dinitro-gujacol ist bisher direkt nur durch Nitrieren von Guajacol mit hochprozentiger rauchender Salpetersäure dargestellt⁴⁾. Wir haben es

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Rudolf Quast. ²⁾ B. 24, 3654 [1881].

³⁾ Nach Versuchen von Hrn. Rudolf Quast.

⁴⁾ C. 1898, I, 1169; 1899, I, 876.

in befriedigender Ausbeute auch erhalten, als wir zu einer Lösung von 25 g Guajacol in 50 ccm Eisessig unter Kühlung mit Eiswasser und lebhaftem Rühren im Verlauf einer Stunde eine Mischung von 80 ccm Eisessig und 25 ccm Salpetersäure D. 1.395 zutropfen ließen und nach einstündigem Stehen nochmals mit 30 ccm Eisessig und 15 ccm Salpetersäure versetzten. Dabei schied sich bereits ein großer Teil der Dinitroverbindung in gelben Nadelchen ab; der Rest wurde aus den Mutterlaugen davon durch Verdünnen mit Wasser gefällt.

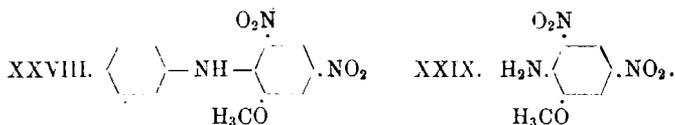
22 g dieses Produktes wurden ohne weitere Reinigung mit 20 g *p*-Toluolsulfochlorid und 30 g Diäthylanilin $\frac{1}{2}$ Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entstand ein Gemisch von 1.3-Dinitro-5-methoxy-chlor-benzol und Dinitro-guajacol-*p*-toluolsulfonester¹⁾. Es wurde unter gelindem Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in Eiswasser eingetragen und rückgebildetes Dinitro-guajacol (7.6 g) durch Natriumacetatlösung entfernt. Übrig blieben 12.2 g 1.3-Dinitro-5-methoxy-4-chlor-benzol in grünstichig gelben Blättchen, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 93—94° verflüssigten.

0.1564 g Sbst.: 0.2079 g CO₂, 0.0303 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 15.35 ccm N (21°, 734 mm).

C₇H₅O₅N₂Cl. Ber. C 36.13, H 2.17, N 12.04.
Gef. » 36.25, » 2.17, » 12.04.

Nach bekannten Methoden wurden daraus gewonnen:

a) 2.4-Dinitro-6-methoxy-diphenylamin (XXVIII),



goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 156°.

0.1571 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0661 g H₂O.
C₁₃H₁₁O₅N₃. Ber. N 53.96, H 4.83.
Gef. » 54.19, » 4.71.

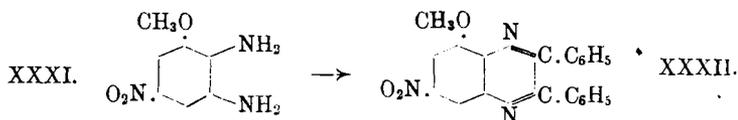
b) 2.4-Dinitro-6-methoxy-anilin (XXIX), aus Alkohol orange-farbene Nadeln vom Schmp. 176°.

0.1278 g Sbst.: 0.1854 g CO₂, 0.0399 g H₂O.
C₇H₇O₅N₃. Ber. C 39.43, H 3.29.
Gef. » 39.56, » 3.49.

¹⁾ Letzteren erhielten wir in reinem Zustande, als wir nach Ullmann und Nádai (B. 41, 1872 [1908]) Dinitro-guajacol und *p*-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Natriumcarbonat mit einander umsetzten; er krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 137—138°.

0.1161 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 731 mm).
C₁₄H₁₂O₈N₂S. Ber. N 7.61. Gef. N 7.78.

Mit Schwefelammonium reduziert liefert es 4-Nitro-6-methoxy-1,2-diamino benzol (XXXI.), das aus heißem Wasser in dunkelroten Nadelchen



vom Schmp. 131—132° krystallisiert.

0.1226 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.539 g H₂O.

C₇H₉O₃N₃. Ber. C 45.88, H 4.95.

Gef. » 45.78, » 4.92.

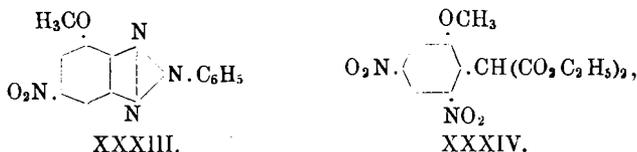
Es wurde durch Kondensation mit Benzil als *o*-Diamin gekennzeichnet. Dabei entstehen gelbe Nadelchen von 2,3-Diphenyl-7-nitro-5-methoxychinoxalin (XXXII.); ziemlich schwer löslich in Alkohol und nach dem Umkrystallisieren daraus bei 207—208° schmelzend.

0.1287 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₃N₃. Ber. C 70.56, H 4.23.

Gef. » 70.10, » 4.48.

c) 2-Phenyl-6-nitro-4-methoxy-*pseudo*-azimido-benzol (XXXIII.), schwefelgelbe, verfilzte Nadelchen (aus Aceton), Schmp. 191°.



0.1602 g Sbst.: 0.3375 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃N₄. Ber. C 57.46, H 3.57.

Gef. » 57.77, » 3.64.

d) 2,4-Dinitro-6-methoxy-phenyl-malonsäure-diäthylester (XXXIV.), derbe, gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 68—69°.

0.1813 g Sbst.: 0.3124 g CO₂, 0.0737 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₉N₂. Ber. C 47.17, H 4.53.

Gef. » 46.99, » 4.55.

Beim Verseifen mit Schwefelsäure + Wasser verwandelt er sich in 2,4-Dinitro-6-methoxy-phenyl-essigsäure, schwach bräunliche Nadeln, die sich bei einiger Vorsicht gut aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen und bei 174—175° unter CO₂-Entwicklung schmelzen. Analysiert wurde sie nur in Gestalt ihres bei 68—69° schmelzenden Methylsters.

0.1432 g Sbst.: 0.2337 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₇N₂. Ber. C 44.31, H 3.73.

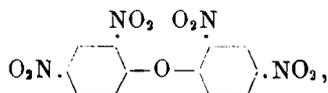
Gef. » 44.50, » 4.03.

B. Ersatz von aromatisch gebundenem Halogen durch Hydroxyl.

1. 1.3-Dinitro-4-oxy-benzol aus 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol.

2 g 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol wurden mit 10 ccm Wasser 8 Stdn. auf 200° erhitzt, aber unverändert zurückgewonnen, ebenso, nachdem sie im offenen Gefäß mit 10 g krystallisiertem Natriumacetat 6 Stdn. bei 210° erhalten worden waren. Dagegen wurden sie durch 12 ccm 25-prozentiger Natriumacetatlösung bei 200° innerhalb 2 Stdn. restlos in 1.3-Dinitro-phenol-4 verwandelt.

Je 1 g Dinitro-chlor-benzol wurde ferner mit 1 g Silberacetat einmal in 25 ccm Aceton, ein zweites Mal in 20 ccm Eisessig ohne sichtbaren Erfolg 1 Tag lang gekocht. Es gelang aber auch in diesem Falle, Cl herauszunehmen, als 2 g Ausgangsmaterial mit 1.7 g Silberacetat und 12 ccm Wasser 6 Stdn. auf 200° erhitzt wurden. Der Rohrinhalt bestand nach dem Erkalten aus einer gelben, sauer reagierenden Flüssigkeit, die ammoniakalisch gemacht und abgesaugt wurde, und einem darin suspendierten graubraunen Pulver. Aus dem Filtrat schied sich beim Ansäuern neben AgCl etwas Dinitro-phenol ab. Dem Rückstand ließ sich durch heißen Alkohol ein neutraler Stoff entziehen, der beim Verdunsten des Lösungsmittels in dunkelgelben, öldurchtränkten Krusten zurückblieb. Sie waren spielend leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, fast gar nicht in Äther und Benzol. Aus ihrer Lösung in wenig warmem Aceton fielte Äther dicht verfilzte, gelbe Nadelchen, die bei 216° unter lebhafter Zersetzung schmolzen. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus. Vermutlich sind sie nichts anderes als 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyläther,



dessen Bildung unter den angegebenen Bedingungen nicht weiter überraschen würde.

2. 1.3-Dinitro-phenol-2 aus 1.3-Dinitro-2-chlor-benzol (XII).

1 g 1.3-Dinitro-2-chlor-benzol wurde mit 1.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 4 g käuflichem Acetamid etwa 45 Minuten auf 170° erhitzt. Die braungelbe Schmelze löste sich bis auf einige dunkle Flöckchen in 30 ccm warmem Wasser; aus der filtrierten Flüssigkeit fielte Salpetersäure gelbe, bei 64° schmelzende Blättchen von 1.3-Dinitro-phenol-2 in beinahe quantitativer Ausbeute.

3. 4.6-Dinitro-3-oxy-toluol, $C_7H_5O_5N_2$, aus 4.6-Dinitro-3-chlor-toluol (XX.).

1.1 g Dinitro-*m*-chlor-toluol vom Schmp. 91° wurden mit der gleichen Menge Natriumacetat und 3.3 g Acetamid 1 Stde. auf 180° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 40 ccm Ammoniakwasser gelöst und, da sich dabei reichlich ein schleimiger, dunkelbrauner Stoff ausschied, vor dem Filtrieren einige Stunden mit Tierkohle erwärmt. Das Filtrat davon gab mit Salpetersäure braune Flocken, die beim Anwärmen zu öligen Tropfen zusammenflossen. Durch häufiges Umkrystallisieren aus stark verdünntem Methylalkohol ließ sich daraus das gesuchte 4.6-Dinitro-3-oxy-toluol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. $63-65^\circ$ abscheiden.

4. 1.3-Dinitro-6-chlor-phenol-4 (XXVI.) aus 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol (XXV.).

Zunächst wurden 1.2 g 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol mit 12 ccm 25-prozentiger Natriumacetatlösung $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf $190-195^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten bildete der Rohrinhalt einen Brei gelber Krystallblätter, der sich fast ohne Rückstand in 50 ccm warmem Wasser löste. Die Lösung trübte sich beim Ansäuern milchig und schied nach einiger Zeit flache, gelbe Nadeln ab. Sie wurden aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmolzen danach bei 92° und erwiesen sich bei der Analyse als 1.3-Dinitro-6-chlor-phenol-4:

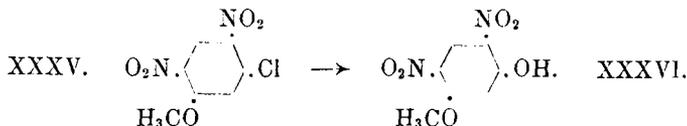
0.1690 g Sbst.: 0.1110 g AgCl.

$C_6H_3O_5N_2Cl$. Ber. Cl 16.22. Gef. Cl 16.25.

Um darin wenn möglich auch das zweite .Cl gegen .OH auszutauschen, wurde bei einem neuen Versuch mit denselben Stoffmengen die Reaktionstemperatur bis auf 220° , die Reaktionsdauer auf 4 Stdn. gesteigert. Dabei wurde aber das Ausgangsmaterial bereits vollkommen zersetzt. Im Rohr war auch nach dem Erkalten noch starker Druck vorhanden. Seine Wand war mit einem zähen, schwarzen Harz überzogen; daneben enthielt es eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Ansäuern einen ebenso gefärbten, feinflockigen, nicht krystallisierenden Niederschlag ergab.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete ich, als ich den Ersatz von .Cl durch .OH im offenen Gefäß durch Verschmelzen mit Natriumacetat und Acetamid durchzuführen versuchte. Als ich 2.4 g Dinitro-dichlor-benzol mit 4 g bezw. 8 g davon $\frac{1}{2}$ Stde. auf 160° erwärmte, löste sich die Schmelze klar in Wasser und lieferte auf Säurezusatz ausschließlich Dinitro-*m*-chlor-phenol. Als sie aber bei 205° wiederholt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur belassen wurde, blieben beim Auflösen reichlich kohleartige Zersetzungsprodukte zurück. Aus dem Filtrat davon konnte ich wieder nur Dinitro-*m*-chlor-phenol isolieren.

5. 1.3-Dinitro-4.6-dioxy-benzol-monomethyläther (XXXVI.)
aus 1.3-Dinitro-4-methoxy-6-chlor-benzol (XXXV.),



1.3-Dinitro-4-methoxy-6-chlor-benzol, von Blanksma durch Nitrieren von 1 Nitro-2-methoxy-4-chlor-benzol gewonnen¹⁾, entsteht recht glatt, wenn man 4.74 g Dinitro-*m*-dichlor-benzol in 50 ccm Methylalkohol mit 0.46 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade digeriert, vom Kochsalz absaugt und bis zu beginnender Krystallisation einengt.

1.2 g davon wurden mit 1 g Natriumacetat und 4 g Acetamid 1 Stde. lang bei 180° verschmolzen, mit Ammoniakwasser aufgenommen, das nur einen geringen dunkelbraunen, flockig-amorphen Rückstand ließ, und nach dem Wiederausfällen aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Das Phenol setzte sich daraus in hellgelben, flachen Nadeln vom Schmp. 113° ab, die in jeder Hinsicht mit einem Vergleichspräparat aus Resorcin-monomethyläther²⁾ übereinstimmten.

0.1650 g Sbst.: 0.2390 g CO₂, 0.0425 g H₂O.

C₇H₆O₆N₂. Ber. C 39.25, H 2.80.

Gef. » 39.65, » 2.88.

6. 1.3-Dinitro-4.6-dioxy-benzol-monophenyläther (XXXVIII.)
aus 1.3-Dinitro-4-phenoxy-6-chlor-benzol (XXXVII.),

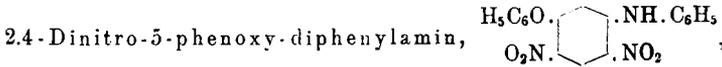


1.12 g Ätzkali wurden in 20 g Phenol gelöst und mit 4.74 g Dinitro-*m*-dichlor-benzol 1 Stde. auf 160—170° erhitzt. Beim Übergießen der Schmelze mit Wasser blieb Dinitro-phenoxy-chlor-benzol als schweres, gelbliches Öl zurück, das bald erstarrte. Es krystallisierte aus Alkohol in spröden Nadeln, die vollkommen einheitlich aussahen, aber ziemlich unscharf gegen 100° schmolzen und auch ihrem etwas zu geringen Chlorgehalt nach nicht ganz

¹⁾ C. 1904, II, 205.

²⁾ Dargestellt aus 10 g, die bei -10° in 40 ccm Salpetersäure D. 1.48 eingetropt, nach 12 Stdn. durch Eiswasser gefällt und wiederholt aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert waren. Siehe dazu auch Meldola und Eyre, C. 1901, II, 96.

rein waren. Sie gaben jedoch, in der 20-fachen Menge Alkohol mit Anilin und Natriumacetat 2 Stdn. erwärmt, reines



das sich aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol in orangeroten langgestreckten Rhomben vom Schmp. 151.5° absetzte

0.2042 g Subst.: 0.4590 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₅N₃. Ber. C 61.50, H 3.73.

Gef. > 61.30, > 3.70.

Mit den üblichen Mengen Natriumacetat und Acetamid verschmolzen, lieferten sie ohne merkliche Nebenreaktionen 1.3-Dinitro-4.6-dioxy-benzol-monophenyläther. Er krystallisiert aus Alkohol in flachen, bräunlichgelben Nadeln und schmilzt bei 117—118°.

0.2050 g Subst.: 0.3926 g CO₂, 0.0526 H₂O.

C₁₂H₈O₆N₂. Ber. C 52.15, H 2.92.

Gef. > 52.23, • 2.87.

7. 4.6-Dinitro-3-oxy-dimethylanilin (XXXIX.) aus 4.6-Dinitro-3-chlor-dimethylanilin (XVII.).

Nietzki und Schedler geben an, daß sie aus Dinitro-*m*-dichlor-benzol und alkoholischem Ammoniak beim Erwärmen im offenen Gefäß ausschließ-lich Dinitro-chlor-anilin bekommen hätten¹⁾. Diese Angabe scheint aber einer gelegentlichen Nachprüfung zu bedürfen. Denn als ich Dinitro-*m*-dichlor-benzol unter denselben Bedingungen mit überschüssigem Dimethylamin in Reaktion brachte — 4.74 g von ersterem wurden in 48 ccm Alkohol mit 7 g 33-prozentiger Dimethylaminlösung 2 Stdn. am Steigrohr gekocht —, erhielt ich nicht reines Dinitro-*m*-chlor-dimethylanilin, sondern ein Gemisch davon mit ziemlich viel 4.6-Dinitro-tetramethyl-*m*-phenylendiamin (XL):



aus dem es sich nur schwierig isolieren läßt.

Für die Darstellung von Dinitro-oxy-dimethylanilin ist dieses Gemisch ohne weiteres verwendbar, da Dinitro-tetramethyl-*m*-phenylendiamin unangegriffen zurückbleibt, wenn man es mit Natriumacetat und Acetamid (auf 2.45 g 2 g bezw. 5 g) 1 Stde. bei 190° hält und nach dem Erkalten mit Ammoniakwasser extrahiert. Es löst sich schwer in heißem Alkohol, leicht in Chloroform und krystallisiert daraus nach dem Verdünnen mit Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 191°.

¹⁾ B. 30, 1666 [1897].

0.2568 g Sbst.: 0.4434 g CO₂, 0.1238 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄N₄. Ber. C 47.20, H 5.55.

Gef. » 47.09, » 5.46.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat davon fällt Salpetersäure braune Flocken von 4.6-Dinitro-3-oxy-dimethylanilin. Sie wurden einmal aus Eisessig, dann wiederholt aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert und gaben schließlich dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 152^o¹⁾.

0.1270 g Sbst.: 0.1982 g CO₂, 0.0414 g H₂O.

C₈H₉O₅N₃. Ber. C 42.25, H 3.99.

Gef. » 42.56, » 3.65.

Dieselbe Verbindung erhielt ich auch aus 0.7 g 1.3-Dinitro-6-chlor-phenol-4, 1.5 g Dimethylaminlösung und 10 ccm Alkohol durch 7-stündiges Erhitzen auf 130^o.

Reines 4.6-Dinitro-3-chlor-dimethylanilin erhält man am besten, indem man Dinitro-*m*-dichlor-benzol und Dimethylamin bei Gegenwart freier Essigsäure auf einander einwirken läßt: Als 2.3 g von ersterem mit 3 g Dimethylaminlösung, 3 g Eisessig und 25 ccm Alkohol 3 Stdn. gekocht wurden, schied es sich beim Erkalten der Flüssigkeit in langen, gelben, in heißem Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 129^o schmelzen.

0.2100 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.0776 g H₂O.

C₈H₈O₄N₃Cl. Ber. C 39.10, H 4.13.

Gef. » 39.40, » 4.14.

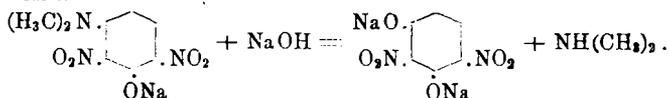
8. 4.6-Dinitro-1^N-piperidino-3-oxy-benzol, C₁₁H₁₃O₅N₃, aus 4.6-Dinitro-1^N-piperidino-3-chlor-benzol (XVIII.)²⁾ wie vorher dargestellt, setzt sich aus seiner alkoholischen Lösung in derben, orangeroten Krystallen vom Schmp. 100–101^o ab.

0.1908 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₅N₃. Ber. C 49.41, H 4.90.

Gef. » 49.52, » 5.18.

¹⁾ Die von Lippmann und Fleißner (M. 6, 807 [1885]) als 4.6-Dinitro-3-oxy-dimethylanilin beschriebene Verbindung C₉H₉O₅N₃ vom Schmp. 195^o ist in Wirklichkeit 2.4-Dinitro-3-oxy-dimethylanilin, da sie beim Erhitzen mit Natronlauge in Dimethylamin und Dinitro-resorcin vom Schmp. 145^o zerfällt:



²⁾ A. 402, 96 [1914].

9. 4.6-Dinitro-3-oxy-diphenylamin, $C_{12}H_9O_5N_3$, aus 4.6-Dinitro-3-chlor-diphenylamin (XIX.).

1 g Dinitro-chlor-diphenylamin¹⁾ war in der Natriumacetat-Acetamid-Schmelze bei 175° bereits nach 1/2 Stde. vollkommen in das zugehörige Phenol verwandelt. Letzteres löst sich auch in kochendem Alkohol nur mäßig leicht, krystallisiert daraus in langen, zu Büscheln vereinigten, dunkelgelben Nadeln und schmilzt bei 139°.

0.1797 g Subst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0553 g H_2O .

$C_{12}H_9O_5N_3$. Ber. C 52.34, H 3.30.

Gef. » 52.21, » 3.44.

Einige Versuche, die Verbindung aus Dinitro-*m*-chlor-phenol und Anilin zu synthetisieren, hatten keinen Erfolg. In alkoholischer Lösung reagierten beide auch bei zweitägigem Kochen nicht nachweisbar mit einander, und beim Kochen mit der zehnfachen Menge Anilin verwandelte sich das Ausgangsmaterial binnen kurzem in ein schwarzes, alkaliunlösliches Produkt.

10. 3-Nitro-4-oxy-benzonitril (I.) aus 3-Nitro-4-brombenzonitril (II.).

2.3 g Nitro-brom-benzonitril wurden mit der gleichen Menge Natriumacetat und der doppelten Acetamid 1 Stde. bei 200° verschmolzen. Die Schmelze löste sich mit gelbroter Farbe klar in Wasser, Salpetersäure fällte aus der Lösung reines Nitro-oxy-benzonitril in gelblichen, bei 144—145° schmelzenden Blättchen.

11. 3-Nitro-4-oxy-acetophenon, $C_8H_7O_4N$, aus 3-Nitro-4-brom-acetophenon (XV.).

Auch in der Natriumacetat-Acetamid-Schmelze erwies sich das Brom im Nitro-brom-acetophenon weniger beweglich als im Nitro-brombenzonitril. Denn als 2.5 g davon in der gleichen Weise wie dieses verschmolzen wurden, fand sich im wasserunlöslichen Teil des Reaktionsproduktes neben viel schwarzem Harz noch unverändertes Halogenketon. Aus dem Filtrat fiel das Oxyketon beim Ansäuern in gelblichen Flocken aus; sie verwandelten sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol in feine Nadeln, die bei 130° schmolzen.

0.1550 g Subst.: 0.2990 g CO_2 , 0.0576 g H_2O .

$C_8H_7O_4N$. Ber. C 53.02, H 3.90.

Gef. » 52.61, » 4.16.

12. 3-Nitro-4-oxy-benzophenon, $C_{13}H_9O_4N$, aus 3-Nitro-4-brom-benzophenon (XVI.).

1 g Nitro-brom-benzophenon vom Schmp. 124° war nach 2-stündiger Reaktionsdauer vollkommen und ohne wesentliche Nebenvor-

¹⁾ B. 30, 1667 [1897].

gänge in das entsprechende Phenol übergeführt. Es wurde erst durch Aufnehmen mit sehr verdünnter Natronlauge, dann durch öfteres Umkrystallisieren aus wenig unverdünntem Methylalkohol gereinigt und bildete schließlich gelbbraune Rauten vom Schmp. 120—121°.

0.2128 g Sbst.: 0.5034 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₁₃H₉O₄N. Ber. C 64.32, H 3.70.

Gef. » 64.51, » 4.11.

C. Versuche über den Reaktionsmechanismus.

1. 1.3-Dinitro-4-acetoxy-benzol und Acetamid.

1.8 g Dinitrophenyl-acetat¹⁾ wurden mit 4.5 g käuflichem Acetamid 1 Stde. auf 200° erhitzt. Beim Ausziehen der Schmelze mit 50 ccm Wasser hinterblieb reines 1.3-Dinitro-phenol-4 vom Schmp. 113—114°.

2. 1.3-Dinitro-4-acetamino-benzol und Acetamid.

Die Nitrierung des Acetanilids nach der Vorschrift von Pinnow und Wiskott²⁾ verläuft auch bei sorgfältiger Kühlung mit explosionsartiger Heftigkeit und ist schwierig zu beherrschen. Als ich dagegen 14 g Acetanilid in kleinen Anteilen in eine Mischung von 42 ccm Salpetersäure D. 1.52 und 42 ccm rauchender Schwefelsäure D. 1.865 einrührte, dessen Temperatur ständig auf —8 bis 10° gehalten wurde, löste es sich ohne irgendwelche auffälligen Erscheinungen. Nach 1 Stde. wurde aufgearbeitet wie üblich; Ausbeute an reiner Dinitroverbindung vom Schmp. 121° 19 g.

2.25 g davon wurden mit 2.25 g Natriumacetat und 4.5 g Acetamid 1 Stde. auf 200° erhitzt, danach mit 50 ccm Wasser extrahiert. Dinitrophenol war in dem Auszuge nicht nachzuweisen. Auf dem Filter blieb ein braunes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 178° schmolz; es war also 2.4-Dinitro-anilin.

¹⁾ Dargestellt nach Blanksma, C. 1909, II, 1220.

²⁾ B. 32, 899 [1899].