

137. G. Schultz und K. L. Ganguly: Über die chemische Einwirkung des Lichtes auf Polynitro-toluole.

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule zu München.]
(Eingegangen am 16. Februar 1925.)

Theoretischer Teil.

Molinari und Giua¹⁾ haben zuerst beobachtet, daß sich 2.4.6-Trinitro-toluol, wenn man es längere Zeit dem hellen Tageslicht aussetzt, langsam an der Oberfläche bräunt, und daß sein Erstarrungspunkt in 3 Monaten von 80° bis auf 74° sinkt. Ferner hat Custis²⁾ den Versuch mit Tageslicht, sowie mit ultravioletten Strahlen ausgeführt. Es ist ihm aber weiter nichts gelungen, als zu beobachten, daß die ultravioletten Strahlen wirksamer als das Sonnenlicht sind.

Der Zweck dieser Arbeit ist die Aufklärung der Einwirkung des Lichtes auf Dinitro- und Trinitro-toluole, im besonderen auf 2.4.6-Trinitro-toluol. Das 2.4.6-Trinitro-toluol bräunt sich nach der Belichtung mit Sonnenlicht, sowie mit ultravioletten Strahlen auf der Oberfläche. Das veränderte Produkt besteht hauptsächlich aus einem roten Farbstoff, der sehr leicht löslich in Wasser ist und dessen Schmelzpunkt über 280° liegt. Dieser Farbstoff besteht wiederum aus zwei tautomeren Verbindungen, *o*- und *p*-Chinonoxim-Derivaten. Die Trennung der Tautomeren war leicht, weil die eine, das *p*-Chinonoxim-Derivat, sehr leicht löslich und die andere, das *o*-Chinonoxim-Derivat, unlöslich in kaltem Aceton ist. Die zwei Tautomeren haben fast das gleiche Absorptionsvermögen, woraus man ersieht, daß die beiden Verbindungen rein rot sind. Die Ausfärbungen auf Wolle sind nahezu gleich. Zweifellos sind die beiden Farbstoffe zwei verschiedene Verbindungen; denn in festem Zustand ist die eine, das *p*-Chinonoxim-Derivat, von brauner, die andere, das *o*-Chinonoxim-Derivat, von schwarzer Farbe, ferner ist das *p*-Chinonoxim-Derivat leicht löslich in kaltem Wasser und Aceton, das *o*-Chinonoxim-Derivat schwerer löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Aceton. Beweise dafür, daß es sich um Tautomerie handelt, sind, daß beide Körper, nach der empirischen Formel, isomer sind, beide durch Acetylieren ein und dasselbe Acetat liefern, in Acetonlösung der eine in den anderen übergeht, und zwar fast die Hälfte des braunen *p*-Chinonoxim-Derivats sich in das schwarze *o*-Chinonoxim-Derivat umlagert.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast³⁾ und die Mikro-Elementaranalyse nach Pregl zeigen, daß die beiden Tautomeren die Zusammensetzung $C_7H_5O_6N_3$ haben. Das 2.4.6-Trinitro-toluol besitzt dieselbe Formel. Die Veränderung des 2.4.6-Trinitro-toluols durch Belichtung ist also ein Fall von Photomerisation. Unterstützt wird die Ansicht, daß es sich um Photomerisation handelt, noch durch die Beobachtung, daß es gleichgültig ist, ob die Belichtung in einer Atmosphäre von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder im Vakuum vor sich geht: das Endprodukt ist immer das gleiche. Wie schon erwähnt, bilden die beiden Tautomeren, wenn man sie 5 Min. mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat

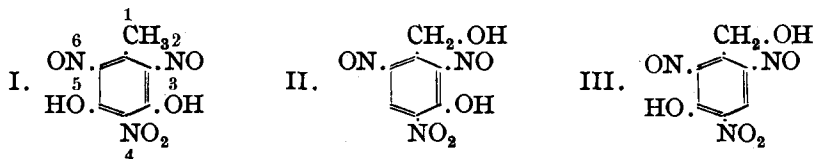
¹⁾ Escales, Nitrosprengstoffe, S. 295-296.

²⁾ Custis, Chem. Trade Journ. **62**, 90; C. **1919**, I 208.

³⁾ Rast, B. **55**, 1061 [1922].

kocht, ein Acetat, das vollkommen unlöslich in Wasser ist. Die Mikro-Elementaranalyse des Acetats nach Pregl zeigte, daß es die Formel $C_{11}H_9O_8N_3 = C_7H_3O_4N_3(O.CO.CH_3)_2$ besitzt. Das Acetat enthält infolgedessen zwei Acetylgruppen. Die zwei Tautomeren enthalten also zwei acetylierbare Hydroxylgruppen. Da die beiden Tautomeren durch Photomerisation des 2.4.6-Trinitro-toluols entstanden sind, können die zwei Sauerstoffatome, die zur Bildung der zwei Hydroxylgruppen notwendig sind, nur aus den am Kern vorhandenen Nitrogruppen stammen.

Die Wanderung des Sauerstoffatoms der Nitrogruppe durch Belichtung von *o*-nitro-aromatischen Verbindungen ist allgemein bekannt. Ciamician und Silber⁴⁾ haben zuerst darauf hingewiesen, daß das Licht *o*-Nitro-benzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure fast quantitativ überführt. Später haben Cohn und Friedländer⁵⁾, Sachs und seine Schüler⁶⁾ und andere Forscher ähnliche Reaktionen ausgeführt. Alle diese Autoren haben beobachtet, daß nur die Nitrogruppen, die sich in *o*-Stellung zur Seitenkette befinden, lichtempfindlich sind. Im Fall der Belichtung des 2.4.6-Trinitro-toluols müssen also auch zwei Sauerstoffatome der in 2.6-Stellung befindlichen Nitrogruppen ihren Platz gewechselt haben. Im 2.4.6-Trinitro-toluol sind nur noch die 3- und 5-Stellung frei. Es müssen sich also die beiden Hydroxylgruppen in 3.5-Stellung oder die eine am Kern (in 3- oder 5-Stellung) und die andere in der Seitenkette bilden. Die beiden Tautomeren können nur die folgenden Konfigurationen I, II und III annehmen:



Die Annahme, daß nur die 2.6-Nitrogruppen und nicht die 4-Nitrogruppe in Reaktion tritt, ist noch dadurch bewiesen, daß 2.6-Dinitro-toluol durch Belichtung ganz analog verändert wird, während 2.4-Dinitro-toluol diese Veränderung nicht zeigt.

Die Konfigurationen II und III sind durch Symmetrie identisch. Nach der Konfiguration I ist die Verbindung ein Nitro-dinitroso-orscin. v. Kostanecki⁷⁾, de la Harpe und Reverdin⁸⁾, Henrich⁹⁾, Stenhouse und Groves¹⁰⁾ und andere haben weitgehende Untersuchungen mit Nitro-nitroso-orscinen und -resorcinen angestellt. Sie alle haben gefunden, daß die wäßrige Lösung eines Nitro-nitroso-orscins oder -resorcins mit $FeSO_4$ -Lösung einen grünen Niederschlag gibt. Keine der Tautomeren aus 2.4.6-Trinitro-toluol gibt jedoch mit $FeSO_4$ -Lösung einen grünen Niederschlag. Außerdem ist in dieser Orcin-Formel keine Möglichkeit für Tautomerie vorhanden. Infolgedessen müssen die beiden Tautomeren die Konfiguration II oder III besitzen. Bei dieser Konfiguration ist die Bildung von zwei Tautomeren möglich und zwar durch Wanderung des H-Atoms der am Kern befindlichen Hydroxylgruppe an die benachbarte oder gegenüberstehende Nitrosogruppe.

⁴⁾ Ciamician und Silber, R. A. L. [5] 10, I 228—233; B. 34, 2040 [1901].

⁵⁾ Cohn und Friedländer, B. 35, 1295 [1902].

⁶⁾ Sachs und Schüler, B. 36, 962, 3302 [1903], 37, 1870, 3425 [1904].

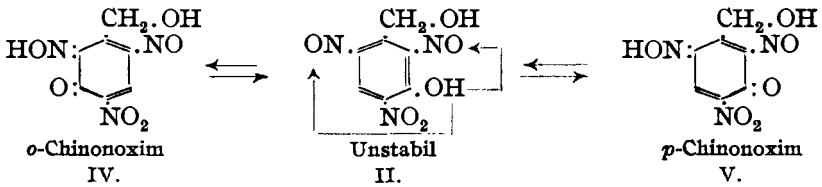
⁷⁾ B. 21, 3155 [1888].

⁸⁾ B. 21, 1405 [1888].

⁹⁾ B. 37, 1406 [1904].

¹⁰⁾ A. 188, 353.

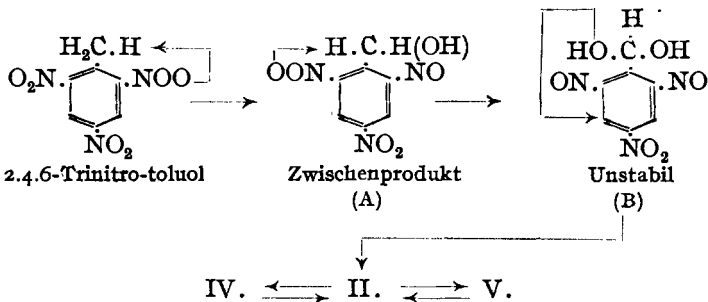
Es entsteht dabei *o*- oder *p*-Chinonoxim. Der Übergang des einen Tautomeren in das andere kann nach folgendem Schema vor sich gehen:



Daß die beiden Tautomeren Chinonoxime sind, gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, daß beide rein rote Farbstoffe sind und fast gleiche Absorptionsspektren haben. Dies wäre nie der Fall, wenn ein Tautomeres die Enolform II und das andere die Chinonoxim-Struktur (Ketoform) V hätte.

Es ist noch nicht gelungen, auf experimentellem Wege festzustellen, welches Tautomere das *o*- und welches das *p*-Chinon-oxim ist. Da aber die *p*-Chinonoxime leichter entstehen als die *o*-Chinonoxime, so ist es wahrscheinlich, daß das als Hauptprodukt der Belichtung des 2.4.6-Trinitro-toluols entstehende, acetonlösliche, braune Tautomere *p*-Chinon-oxim und das andere *o*-Chinon-oxim ist.

Aus allen diesen Beobachtungen kann man schließen, daß die Reaktion der Belichtung des 2.4.6-Trinitro-toluols nach folgendem Schema verläuft:



In der instabilen Form (B) findet, wegen des stabilisierenden Einflusses der zwei *o*-Nitrosogruppen, die Bildung von Aldehyd durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser nicht statt, sondern eine Hydroxylgruppe wandert an den Kern. Da aber die *p*-Stellung durch die Nitrogruppe besetzt ist, wird die Hydroxylgruppe in die *m*-Stellung gedrängt. Nach diesem Schema sollte ein stabiles Zwischenprodukt (A) auftreten. Durch Belichtung von 2.4.6-Trinitro-toluol in Aceton-Lösung ist tatsächlich eine Verbindung erhalten worden, die einen Schmp. von 108–111° hat (beide Tautomere schmolzen bis 280° nicht) und wahrscheinlich dieses stabile Zwischenprodukt darstellt. In Aceton-Lösung kann die Reaktion nur bis zu diesem Zwischenprodukt verlaufen, weil die auftretende starke Rotfärbung der Lösung eine weitere Einwirkung des Lichtes auf dieses verhindert.

Durch Belichtung des 2.6-Dinitro-toluols entstehen zwei Verbindungen, von denen die eine gelb und die andere dunkelgelb aussieht. Beide sind, ähnlich wie die erwähnten *o*- und *p*-Chinon-oxime, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Die gelbe Verbindung ist löslich in kaltem Aceton, während die dunkelgelbe sich in Aceton nicht löst. Die gelbe Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das 2.6-Dinitro-toluol. Das

beweist auch in diesem Fall, daß eine analoge Photomerisation stattgefunden hat. Die Konstitution der gelben Verbindung ist wahrscheinlich Dinitroso-2.6-oxy-4-benzylalkohol. Experimentelle Beweise dafür sind jedoch nicht vorhanden.

Durch Belichtung verschiedener Nitroverbindungen wurde festgestellt, daß die *p*-ständige Nitrogruppe nicht nur nicht in Reaktion tritt, sondern auch einen hindernden Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der anderen Nitrogruppen ausübt. Es wurden probeweise je 5 g 2.6-Dinitro-toluol, 2.4-Dinitro-toluol und *p*-Nitro-toluol im Mai und Juni den Strahlen der Sonne ausgesetzt. Dabei ergab sich, daß, obgleich nur 5 g 2.6-Dinitro-toluol und diese nur 1½ Monate belichtet wurden, die Ausbeute an entstandenen Produkten viel größer als bei der zwei Jahre dauernden Belichtung von 100 g 2.4.6-Trinitro-toluol war, weil im 2.6-Dinitro-toluol keine hindernde *p*-Nitrogruppe vorhanden ist, Dagegen veränderte sich 2.4-Dinitro-toluol fast gar nicht. Es trat nur eine oberflächliche, ganz schwache Gelbfärbung ein. Der hindernde Einfluß der *p*-Nitrogruppe war stark genug, um eine Autoreduktion der einzigen *o*-Nitrogruppe zu unterbinden. Im *p*-Nitro-toluol, in dem keine *o*-Nitrogruppe vorhanden ist, fand überhaupt keine Veränderung statt.

Beschreibung der Versuche.

Belichtung des 2.4.6-Trinitro-toluols.

Die Sonne wirkt am stärksten auf das 2.4.6-Trinitro-toluol. Ungefähr 100 g 2.4.6-Trinitro-toluol wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bis es vollständig farblos und rein war und Schmp. 82° hatte. Es wurde dann fein pulverisiert und in breiten Schalen den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die Oberfläche bräunt sich nach ein paar Stunden. Nach 2-tägiger Belichtung war die Oberfläche schwarz geworden. Dann wurde das Trinitro-toluol durchgemischt und so eine neue Oberfläche der Sonne ausgesetzt. Das 2.4.6-Trinitro-toluol wurde in dieser Weise zwei Sommer hindurch belichtet und schließlich zur Gewinnung des Chinonoxim-Derivats verarbeitet. Dabei wurde Folgendes beobachtet: 1. Wenn man krystallisiertes Trinitro-toluol, ohne es zu pulverisieren, belichtet, erfolgt die Veränderung durch das Licht sehr langsam. 2. Wenn man gepulvertes 2.4.6-Trinitro-toluol ein paar Wochen belichtet, sinkt der Schmp. von 82° auf 76–77°. 3. Nach der zwei Sommer dauernden Belichtung sah die Substanz dunkelbraun aus und hatte keinen scharfen Schmelzpunkt mehr. Sie fing bei ungefähr 76° an zu schmelzen und war bei 130° vollständig geschmolzen.

Die belichtete Substanz wurde in einer 1-l-Flasche mit 1 l Wasser 2 Stdn. geschüttelt und dann filtriert. Das Filtrat, eine rote Flüssigkeit, wurde dann auf dem Wasserbad bis auf 100 ccm abgedampft und nach dem Abkühlen wieder filtriert. Dadurch wurden Spuren vom 2.4.6-Trinitro-toluol und wasserunlösliche Zwischenprodukte entfernt. Das Filtrat, jetzt eine dunkelrote Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand sah krystallinisch aus, erwies sich aber unter dem Mikroskop als amorph. Er ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Die wäßrige Lösung färbt Wolle rot. Die Ausbeute war sehr gering. Sie betrug nur 0.8% des 2.4.6-Trinitro-toluols. Versuche, die rote Substanz aus Alkohol, Essigsäure, Aceton usw. umzukrystallisieren, verliefen erfolglos. Die Substanz wurde deshalb im Vakuum über CaCl₂ vollständig getrocknet, dann in kaltem Aceton (20 ccm) gelöst und filtriert. Dabei

blieb auf dem Filter ein Rückstand zurück. Zu dem Filtrat wurden ungefähr 50 ccm thiophen-freies Benzol zugesetzt und stark gerührt. Dabei schied sich ein brauner Niederschlag ab, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat war eine fast farblose Mischung der Lösungsmittel Aceton und Benzol. Der braune Niederschlag wurde ein paarmal mit thiophen-freiem Benzol ausgewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde er wieder in reinem Aceton (20 ccm) gelöst und nach einigen Minuten filtriert. Dabei ging der Hauptteil in Lösung, es blieb jedoch eine ziemliche Menge eines schwarzen Rückstandes auf dem Filter zurück. Dieser Rückstand wurde zuerst mit kaltem Aceton, dann mit Benzol und schließlich mit reinem Äther gewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Er ist das reine *o*-Chinonoxim-Derivat.

Zu dem dunkelroten Filtrat wurden dann wieder 50 ccm thiophen-freies Benzol zugesetzt, kräftig gerührt und filtriert. Der braune Niederschlag, der das *p*-Chinonoxim-Derivat ist, wurde ein paarmal mit reinem Benzol ausgewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet.

Die Reinigung der zwei Körper wurde nach dieser Methode zweimal wiederholt. Dann wurden sie im Vakuum bei 100° über CaCl₂ ungefähr 20 Stdn. getrocknet, bis das Gewicht konstant war, und dann der Mikroanalyse unterworfen.

o-Chinonoxim-Derivat.

(4-Nitro-2-nitroso-1-oxymethyl-5.6-benzochinon-6-oxim) (IV).

Diese Verbindung schmilzt nicht unterhalb 280°; im festen Zustand ist sie schwarz. Sie löst sich in Wasser mit roter Farbe und ist ein roter Farbstoff. Sie ist unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform und kaltem Aceton. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Kaliumacetat gibt sie dieselbe Diacetylverbindung wie das *p*-Isomere.

5.240 mg Sbst.: 0.883 ccm N (18°, 726 mm). — 0.0081 g Sbst. in 0.0500 g geschmolzenem Campher (K = 40): Δ = 27.5°.

C₇H₅O₈N₃. Ber. N 18.5, Mol.-Gew. 227. Gef. N 18.7, Mol.-Gew. 235.

p-Chinonoxim-Derivat.

(4-Nitro-2-nitroso-1-oxymethyl-3.6-benzochinon-6-oxim) (V).

Diese Verbindung sieht in festem Zustand braun aus und ist so hygroscopisch, daß sie, an der Luft gewogen, auf der Wage zunimmt. Sie ist leicht löslich in kaltem Wasser und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Durch Kochen mit Alkohol wird sie zersetzt. Mit FeSO₄-Lösung gibt ihre wäßrige Lösung keinen Niederschlag. Mit Phenol gemischt, löst sich diese Substanz in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die sich nach Zusatz eines Überschusses von konz. NaOH-Lösung noch vertieft. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Kaliumacetat erhält man eine Diacetylverbindung.

(Zuerst) 5.483 mg (dann 5.543 mg) Sbst.: 7.459 mg CO₂, 1.440 mg H₂O. — 5.382 mg Sbst.: 7.307 mg CO₂, 1.443 mg H₂O. — 5.535 mg Sbst.: 0.926 ccm N (18°, 726 mm). — 0.0055 g, 0.0136 g Sbst. in 0.1005 g, 0.0949 g geschmolzenem Campher (K = 40): Δ = 9.5°, 24.2°.

C₇H₅O₈N₃. Ber. C 37.0, H 2.2, N 18.5, Mol.-Gew. 227.
Gef. „ 36.7, 37.1, „ 2.9, 3.0, „ 18.8, „ 23.1, 24.0.

Diacetat der Chinonoxim-Derivate.

(4-Nitro-2.6-dinitroso-3-acetyloxy-benzylacetat) (vergl. II).

0.05 g *p*-Chinonoxim-Derivat wurden in 7 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und 0.05 g wasserfreies Kaliumacetat zugesetzt. Die Mischung wurde dann 5 Min. auf dem Sandbad gekocht und in 200 ccm destilliertes Wasser gegossen. Dabei schied sich ein schwarzer Niederschlag aus. Das Wasser blieb farblos, woraus man ersehen konnte, daß die Reaktion fast quantitativ war. Es wurde filtriert und die schwarze Substanz im Vakuum über CaCl_2 getrocknet. Die Versuche, sie aus Alkohol, Essigsäure, Essigsäure-anhydrid usw. umzukristallisieren, verliefen erfolglos. Sie wurde dann ein paarmal in Essigsäure-anhydrid gelöst, mit Wasser ausgefällt, filtriert, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet. Die so entstandene reine Verbindung wurde dann bei 100° über CaCl_2 im Vakuum ungefähr 20 Stdn. getrocknet, bis das Gewicht konstant blieb, und der Mikroanalyse unterworfen.

4.982 mg Sbst.: 1.424 mg H_2O . — 4.030 mg Sbst.: 0.501 ccm N (17° , 723 mm).
 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. H 2.9, N 13.5. Gef. H 3.2, N 13.9.

Da ein Teil der Substanz am Anfang der Verbrennung explodierte, war der gefundene Kohlenstoff-Wert zu hoch.

Da das Sonnenlicht so langsam wirkte, wurde die Belichtung des 2.4.6-Trinitro-toluols mit ultravioletten Strahlen ausgeführt. 20 g 2.4.6-Trinitro-toluol wurden fein pulverisiert, in einer breiten Schale ausgebreitet, und 160 Stdn. in einer Entfernung von 1 cm von einer Quarzlampe (120 Volt, 4 Amp.) belichtet. Die Substanz wurde nach 4–5 Stdn. gemischt, und so eine neue Oberfläche dem Licht ausgesetzt. Die Veränderung ist die gleiche wie im Sonnenlicht, geht aber auch nicht rascher vor sich wie bei letzterem.

Um eine bessere Ausbeute zu bekommen, wurde die Belichtung von 2.4.6-Trinitro-toluol im Vakuum, Sauerstoff usw. sowie in Lösungen ausgeführt. Die Resultate waren nicht befriedigend. Das 2.4.6-Trinitro-toluol verliert durch Belichtung einen Teil seiner Schlag-Empfindlichkeit.

Belichtung des 2.6-Dinitro-toluols.

5 g fein pulverisiertes reines 2.6-Dinitro-toluol wurden $1\frac{1}{2}$ Monate, im Mai und Juni, den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt. Dann wurde die veränderte Substanz in Benzol gelöst, wobei ein Rückstand zurückblieb, und filtriert. Der Rückstand wurde dann ein paarmal mit reinem Benzol gewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Der Körper wurde dann in kaltem Aceton gelöst und filtriert. Dabei blieb auf dem Filter wieder ein Rückstand zurück, der noch nicht untersucht worden ist. Das Filtrat wurde mit reinem Benzol verdünnt und stark gerührt. Dabei schied sich ein Niederschlag ab. Nach dem Filtrieren wurde dieser Niederschlag ein paarmal mit reinem Benzol gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Er wurde dann auf diese Weise noch einmal gereinigt und getrocknet, bis das Gewicht konstant war und dann der Mikroanalyse unterworfen.

4.523 mg Sbst.: 7.427 mg CO_2 , 1.374 mg H_2O . — 5.731 mg Sbst.: 0.802 ccm N (17° , 727 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 46.1, H 3.3, N 15.4. Gef. C 47.8, H 3.4, N 15.8.

Da ein Teil der Substanz am Anfang der Verbrennung explodierte, ist der gefundene Kohlenstoff-Wert zu hoch.

Belichtung verschiedener Nitroverbindungen.

2.4-Dinitro-toluol, *p*-Nitro-toluol, 2.4.6-Trinitro-benzylalkohol (eine Benzol-Lösung in einem zugeschmolzenen Probierglas), 2.4.6-Trinitro-benzylbromid (sowohl in festem Zustand als auch in Benzol-Lösung in einem zugeschmolzenen Probierglas) wurden $1\frac{1}{2}$ Monate, im Mai und Juni, den Sonnenstrahlen ausgesetzt. 2.4-Dinitro-toluol zeigte eine ganz schwach gelbe Färbung auf der Oberfläche. *p*-Nitro-toluol blieb unverändert. In der Benzol-Lösung des 2.4.6-Trinitro-benzylalkohols schied sich ein Niederschlag (noch ununtersucht) ab. Er ist also lichtempfindlich. Die Benzol-Lösung von 2.4.6-Trinitro-benzylbromid färbt sich tiefrot. In festem Zustand belichtet, verändert sich die Substanz sehr rasch. Die Einführung von Halogen in die Seitenkette vergrößert die Licht-Empfindlichkeit der Verbindung wesentlich.

München, den 10. Februar 1925.

188. K. L. Ganguly: Über das Halogenieren des 2.4.6-Trinitro-toluols.

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 16. Februar 1925.)

Der ursprüngliche Zweck dieser Arbeit war die Herstellung des unbekanntes 2.4.6-Trinitro-benzylchlorids durch Einführung von Chlor in die Seitenkette des 2.4.6-Trinitro-toluols und die Untersuchung der allgemein bekannten Reaktionsfähigkeit dieses Chloratoms. Da alle bekannten Chlorierungs-Verfahren, wie Einleiten von Chlorgas in die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung des 2.4.6-Trinitro-toluols oder Einleiten von Chlorgas in flüssiges 2.4.6-Trinitro-toluol bei Gegenwart von Jod, FeCl_3 , AlCl_3 usw. ohne Erfolg blieben, habe ich versucht, durch Nitrieren des 2.4-Dinitro-benzylchlorids diese Verbindung herzustellen. Auch dieser Versuch verlief erfolglos. Indessen gelang es mir aber, das 2.4.6-Trinitro-toluol zu chlorieren, als ich 7 g dieser Substanz mit einem Gemisch von 2 g PCl_5 und 0.7 g Jod im Bombenrohr 16 Stdn. auf $150-160^\circ$ erhitze. Aber das erwartete reine 2.4.6-Trinitro-benzylchlorid war dabei nicht entstanden. Das Reaktionsprodukt war vielmehr ein Öl, das ich nach dem Entfernen von Jod und phosphorhaltigen Verbindungen im Vakuum bei 2 mm Hg fraktionierte. Aus der Destillationskurve war ohne weiteres ersichtlich, daß dieses Öl verschiedene Verbindungen enthielt. Damit wurde meine Arbeit in eine neue Bahn gelenkt, deren Aufgabe war: 1. Isolierung der einzelnen chlorierten Verbindungen, 2. Ermittlung ihrer Konstitutionen, 3. Aufklärung des Reaktionsverlaufs im Bombenrohr.

Durch die Untersuchung wurden im chlorierten 2.4.6-Trinitro-toluol folgende Verbindungen festgestellt: 1. 2.4.6-Trinitro-benzotrichlorid, Sdp., $156-157^\circ$, 2. 2.4.6-Trinitro-benzylchlorid, Schmp. 85° , 3. Pentachlor-benzylchlorid, Schmp. 103° , 4. 2.3.4-Trichlor-6-nitro-benzylchlorid, Schmp. 122° , 5. unverändertes 2.4.6-Trinitro-toluol, 6. ein Öl, Sdp., $133-138^\circ$, das sich durch hohen Chlorgehalt (38%) auszeichnete, dessen Konstitution zu ermitteln mir jedoch nicht gelang. Das Hauptprodukt der Reaktion ist 2.4.6-Trinitro-benzotrichlorid. Daneben entsteht in reichlicher Menge Pentachlor-benzylchlorid. Alle anderen Verbindungen entstehen nur spurenweise.