

Belichtung verschiedener Nitroverbindungen.

2.4-Dinitro-toluol, *p*-Nitro-toluol, 2.4.6-Trinitro-benzylalkohol (eine Benzol-Lösung in einem zugeschmolzenen Probierring), 2.4.6-Trinitro-benzylbromid (sowohl in festem Zustand als auch in Benzol-Lösung in einem zugeschmolzenen Probierring) 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.

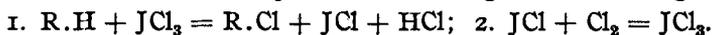
[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule zu München.]

(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 $150-160^\circ$ erhitzte. 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.

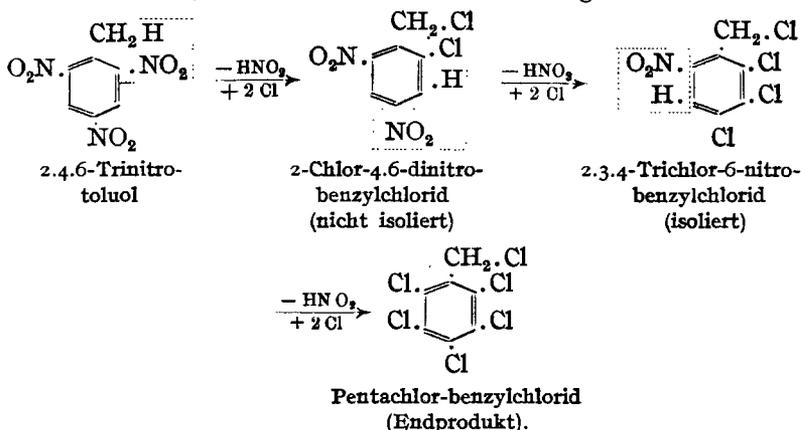
Bei 150–160° zersetzt sich PCl_5 zu PCl_3 und Cl_2 . Dann verbindet sich Chlor mit Jod, und es entsteht dabei JCl_3 . Mit JCl_3 reagiert das 2.4.6-Trinitro-toluol unter Druck bei 150–160° nach folgender Gleichung 1:



Wie aus der Gleichung 2 ersichtlich, bildet sich von neuem JCl_3 , und die Reaktion wiederholt sich. Die folgenden Beobachtungen bestätigen diese Anschauung: 1. Arbeitet man ohne Jod als Katalysator, so bleibt das 2.4.6-Trinitro-toluol vollständig unverändert. Wenn man dagegen eine Spur Jod als Katalysator zusetzt, findet eine, wenn auch sehr geringe und langsame Veränderung statt. Um die Reaktion in 16 Stdn. zu beenden, braucht man mindestens 10% Jod, bezogen auf Trinitro-toluol, als Katalysator. 2. Wenn man das Bombenrohr nur 4 Stdn. auf 150° erhitzt und nach Abkühlen öffnet, besteht das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus unverändertem kristallisiertem Trinitro-toluol und kristallisiertem JCl_3 , das an seiner citronengelben Farbe, flüchtigen Natur und an seinem scharf stechenden Geruch leicht zu erkennen ist. 3. Nach 16-stdg. Erhitzen stellt das Reaktionsprodukt ein tiefrotes Öl dar, das kein freies Jod enthält, sondern die Rotfärbung dem in ihm gelösten JCl verdankt, das nach der Gleichung 1 zum Schluß entstehen muß.

Der Verlauf der eigentlichen Chlorierung des 2.4.6-Trinitro-toluols läßt sich an Hand der Konstitution der einzelnen Reaktionsprodukte verfolgen. A. Colson und H. Gautier¹⁾ haben gefunden, daß bei der Chlorierung von Benzol-Homologen mit PCl_5 das Halogen zunächst in die Seitenkette und erst dann in den Kern tritt, wenn sämtlicher Wasserstoff der Seitenkette durch Chlor ersetzt ist. So entsteht in diesem Fall, obwohl das chlorierende Mittel nicht direkt PCl_5 , sondern JCl_3 ist, als Hauptprodukt 2.4.6-Trinitro-benzotrichlorid und als Zwischenprodukt 2.4.6-Trinitro-benzylchlorid. Das andere Zwischenprodukt, 2.4.6-Trinitro-benzalchlorid, konnte nicht nachgewiesen werden, doch stellt wahrscheinlich das Öl vom Sdp.₂ 133–138°, diese Verbindung, gemischt mit einer hoch-halogenhaltigen Verbindung, vor.

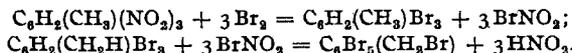
Da ferner im Fall des 2.4.6-Trinitro-toluols drei Nitrogruppen am Benzolkern vorhanden sind, tritt eine Nebenreaktion in folgender Weise ein:



¹⁾ Colson und Gautier, C. r. 101, 1064 [1885].

Das Halogen ersetzt die Nitrogruppe nicht direkt, sondern es spaltet sich zuerst HNO_2 ab, und dann werden gleichzeitig die zwei freigewordenen Stellen durch zwei Chloratome besetzt. Im Pentachlor-benzylchlorid sind 3 Mol. HNO_2 abgespalten und 6 Atome Chlor (5 am Kern und eines in der Seitenkette) eingeführt worden. Bewiesen wird diese Anschauung dadurch, daß nach dem Abkühlen des Bombenrohrs in ihm keine Spur von Stickstoffoxyden zu finden ist, was unbedingt der Fall sein müßte, wenn die Nitrogruppen direkt durch Chlor ersetzt würden. Auch die Beobachtung, daß keine Verbindung wie 2.4.6-Trichlor-toluol entsteht, unterstützt diese Anschauung.

Reich²⁾ hat gefunden, daß beim Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Brom im Bombenrohr auf 150° 2.4.6-Trinitro-benzylbromid neben Hexabrom-benzol entsteht. S. Dhar³⁾ beobachtete, daß beim 8-stdg. Erhitzen von 3 g 2.4.6-Trinitro-toluol mit 2 ccm Brom und einer Spur Jod im Bombenrohr auf 200° als Hauptreaktionsprodukt Pentabrom-benzylbromid entsteht. Er ist der Ansicht, daß die Reaktion in folgender Weise verläuft:



Da aber die Verbindung BrNO_2 nicht isoliert worden ist und da die Verbindung 2.3.4-Trichlor-6-nitro-benzylchlorid als Zwischenprodukt entsteht, ist die oben erwähnte Anschauung der Entstehung von Pentachlor-benzylchlorid als Hauptprodukt der Nebenreaktion der Chlorierung des 2.4.6-Trinitro-toluols wahrscheinlicher.

Beschreibung der Versuche.

Chlorieren: Ich habe zuerst verschiedene mißlungene und unbefriedigende Versuche machen müssen, ehe ich die richtigen Versuchsbedingungen gefunden habe. Beim 16-stdg. Erhitzen von 7 g 2.4.6-Trinitro-toluol mit 11 g PCl_5 und 0.7 g Jod im Bombenrohr auf $150-160^\circ$ entsteht ein rotes Öl. Bei der Öffnung des Rohres entweicht in reichlicher Menge HCl -Gas (wahrscheinlich gemischt mit HNO_2). Der Versuch wurde zehnmal wiederholt und das gesamte so entstandene Öl für die Trennung der in ihm enthaltenen Verbindungen verarbeitet. Es wurde zuerst auf dem Ölbad, dessen Temperatur nicht über 180° stieg, erhitzt, wobei eine Mischung von PCl_3 , JCl und PCl_5 abdestillierte. Der Rückstand, der jetzt ein dickes Öl war, wurde dann zuerst ein paarmal mit heißem Wasser ausgeschüttelt, dann mit einer Lösung von Natriumthiosulfat gewaschen und wieder ein paarmal mit heißem Wasser geschüttelt. Es wurde dann zuerst bei 100° , dann bei 120° getrocknet. Das trockne Öl wurde darauf durch Erhitzen im Ölbad mit Hilfe einer Quecksilberpumpe bei 2 mm Hg fraktioniert. Die Temperatur des Ölbad stieg nie über 220° . Die Destillation beginnt bei 133° und endet bei 195° . Von 195° an tritt im Kolben vollständige Zersetzung des Rückstandes ein. Aus der Destillationskurve ersieht man, daß das Reaktionsprodukt eine Reihe verschiedener Verbindungen enthält. Die Fraktionen von $133-175^\circ$ wurden vereinigt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol von unverändertem 2.4.6-Trinitro-toluol getrennt. Das so entstandene Öl wurde dann wieder bei 2 mm Hg fraktioniert. Dabei ging der größte Teil zwischen 133 und 165° über. Aus der Destillationskurve ersieht man wieder, daß das Öl immer noch mehrere Ver-

²⁾ Reich, Wetter und Widmar, B. 45, 3055—3061 [1912].

³⁾ S. Dhar, Soc. 117, 993—1001; C. 1920, III 798.

bindungen enthält. Aus dem gelben Destillat schied sich nach ein paar Tagen eine wohlkrystallisierte, weiße, stickstoff-freie Verbindung aus, die sich als

Pentachlor-benzylchlorid

erwies. Beilstein und Kuhlberg⁴⁾ haben diese Verbindung durch Chlorieren von Benzylchlorid in Gegenwart von SbCl_5 erhalten. Die Eigenschaften meines Produktes stimmen mit denen des Produktes von Beilstein und Kuhlberg genau überein.

0.0852 g Sbst.: 0.2547 g AgCl. — $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_6$. Ber. Cl 74.2. Gef. Cl 73.9.

Durch Filtration wurde das oben erwähnte Destillat von Pentachlorbenzylchlorid getrennt. Das Öl wurde dann ganz systematisch aus Alkohol fraktioniert ausgefällt. Dadurch habe ich zuerst eine krystallisierte Verbindung vom Schmp. 122° und dann eine zweite Verbindung vom Schmp. 84° (nach Umkrystallisation aus Alkohol) sowie ein Öl erhalten.

Die erste krystallisierte Verbindung erwies sich als

2.3.4-Trichlor-6-nitro-benzylchlorid.

Sie entsteht nur in Spuren. Sie krystallisiert aus Alkohol in Nadeln und hat den Schmp. 122° . Die Ausbeute reichte nur für eine Halogen-Bestimmung.

0.0652 g Sbst.: 0.1340 g AgCl. — $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_4$. Ber. Cl 51.3. Gef. Cl 50.8.

Die zweite krystallisierte Verbindung erwies sich als

2.4.6-Trinitro-benzylchlorid.

Sie entsteht dabei in geringer Menge. Schmp. 85° . Eine bequeme Darstellungsmethode wird im Folgenden beschrieben werden.

0.0723 g Sbst.: 0.0391 g AgCl. — $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 13.57. Gef. Cl 13.38.

Das durch Ausfällen gewonnene dritte Produkt, das Öl, wurde nach dem Trocknen bei 100° noch einmal bei 2 mm Hg fraktioniert. Aus der Destillationskurve ersieht man, daß die Fraktion von $133-138^\circ$ Verunreinigungen enthält. Die Fraktion von $156-157^\circ$ ist ein reines Produkt, das sich als

2.4.6-Trinitro-benzotrichlorid

erwies. Es ist ein hellgelbes Öl, das den Sdp. $156-157^\circ$ hat. Unter gewöhnlichem Druck tritt bei 280° Zersetzung ein, und bei 280° ist noch kein Siedepunkt erreicht. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol; unlöslich in Wasser; leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol, Essigsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff. Es bildet keine Additionsverbindung mit Pikrinsäure. Pyridin färbt es rot.

6.060 mg Sbst.: 0.688 ccm N (17° , 723 mm). — 0.0852, 0.0573 g Sbst.: 0.1103, 0.0745 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}_3$. Ber. N 12.79, Cl 32.2. Gef. N 12.71, Cl 32.0, 32.1.

Bromieren: Reich⁵⁾ hat zuerst ein Atom Brom in die Seitenkette des 2.4.6-Trinitro-toluols eingeführt. Seine Methode gibt aber nur eine Ausbeute von 40% der theoretischen. Eine Verbesserung dieser Methode hat die Ausbeute auf 70% der theoretischen erhöht. 10 g 2.4.6-Trinitro-toluol, 5 ccm Brom und 3 g Magnesiumcarbonat wurden im Bombenrohr auf 150 bis 160° erhitzt. Nach 15 Stdn. wurde das Rohr geöffnet und der Rohrinhalt

⁴⁾ Beilstein und Kuhlberg, A. 150, 302.

⁵⁾ Reich, Wetter und Widmer, B. 45, 3055—3061 [1912].

mit Wasser ausgewaschen. Das Magnesiumcarbonat war zum größten Teil in wasserlösliches Magnesiumbromid übergegangen. Dann wurde der Rohrinhalt mit verd. Salzsäure geschüttelt und filtriert. Das Reaktionsprodukt wurde dann zuerst mit verd. Salzsäure und dann ein paarmal mit Wasser gewaschen. Die so erhaltene braune Masse gab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol reines 2.4.6-Trinitro-benzylbromid vom Schmp. 65°. Ausbeute 70%. Reich hat als Nebenprodukt Hexabrom-benzol gefunden. Nach der oben erwähnten Methode aber war das ganze Reaktionsprodukt in heißem Alkohol löslich, nur eine Spur einer schwarzen Substanz blieb ungelöst. Vielleicht ist sie Hexabrom-benzol. Es ist jedoch anzunehmen, daß durch den Zusatz von Magnesiumcarbonat die Bildung von Hexabrom-benzol verhindert wird.

2.4.6-Trinitro-benzylalkohol.

ist zuerst von Reich (loc. cit.) dargestellt worden. Die folgende Methode ist aber zu seiner Darstellung bequemer. 5 g 2.4.6-Trinitro-benzylbromid wurden mit 1 l Wasser übergossen und in einem Rundkolben mit Rückflußkühler ungefähr 5 Stdn. gekocht, bis das ganze Bromid gelöst war. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbad bis auf 150 ccm eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich schöne Nadeln von 2.4.6-Trinitro-benzylalkohol aus. Schmp. 100°. Ausbeute 3 g (82% der theoretischen).

2.4.6-Trinitro-benzylchlorid.

1.5 g 2.4.6-Trinitro-benzylalkohol wurden in 50 ccm vollständig trockenem Chloroform gelöst und nach und nach 1.5 g PCl_5 eingetragen. Dann wurde das Gemisch auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 10 Min. gekocht, wobei eine deutliche Reaktion stattfand. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Wasser gegossen, dadurch ausgeschiedenes Öl ein paarmal mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Dann wurde das Chloroform auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1 g (80% der theoretischen). Schmp. 84°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol 85°.

0.0953, 1.1234 g Sbst.: 0.0488, 0.6195 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 13.57. Gef. Cl 13.60, 13.65.

2.4.6-Trinitro-benzylchlorid ist unlöslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol. Es ist sehr leicht löslich im Benzol, Äther usw., unlöslich in Wasser. Mit Pyridin gibt es keine rote Färbung.

Die bequeme Herstellungsmethode von 2.4.6-Trinitro-benzylchlorid und Trinitro-benzotrichlorid eröffnet ein Gebiet neuer interessanter Untersuchungen, deren Ausführung ich mir vorbehalten möchte.

Ich danke an dieser Stelle Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. G. Schultz für die Anregung und Förderung, die er mir hat zuteil werden lassen.

München, den 10. Februar 1925.