

491. Hans Heinrich Schlubach und Fritz Mergenthaler: Über die Mono- und Dimethoxy-pikrinsäuren und ihre Chloride.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1925.)

Eine Veröffentlichung von H. H. Hodgson und F. H. Moore¹⁾ über die Nitrierung von *m*-Chlor-phenol veranlaßt uns, über einige noch nicht abgeschlossene Versuche auf einem naheliegenden Gebiet zu berichten.

Durch die Untersuchung von H. Wieland, E. Popper und H. Seefried²⁾ ist es erwiesen, daß bei der thermischen Spaltung des Phenylazo-triphenyl-methans vorübergehend das freie Radikal Phenyl auftritt. Demgemäß ist von dem einen von uns³⁾ seine Zwischenbildung auch zur Erklärung des Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese herangezogen worden.

Allerdings scheint seine Existenz eine nur sehr vorübergehende zu sein, und es besteht wohl wenig Aussicht, das Phenyl selbst als solches zu isolieren. Es fragt sich aber, ob nicht durch einen entsprechenden Ersatz der Wasserstoffatome des Benzolkerns durch geeignete Gruppen die Eigenschaften dahingehend abgewandelt werden können, daß die Isolierung eines substituierten Phenyls in den Bereich der Möglichkeiten gerückt wird. Beim Methyl ist dies ja durch den Ersatz der Wasserstoffatome durch verschiedene Aryle gelungen und hier wird die mehr und mehr eintretende Fähigkeit zur Radikal-Dissoziation auch parallel an einer charakteristischen Veränderung der Eigenschaften der Verbindungen der Radikale kenntlich, hat doch z. B. das Auftreten von Halochromie zur Auffindung neuer Radikal-Typen gedient⁴⁾. Auch die Beweglichkeit des Chlors zeigt diese Veränderung, denn sie wird vom Methylchlorid über das Phenyl- und Diphenyl-methylchlorid zum Triphenyl-methylchlorid immer größer und ist endlich im Penta-phenyl-äthylchlorid so groß geworden, daß sich das Chlor bereits beim Kochen in Äther abspaltet⁵⁾.

Einer ähnlichen stufenweisen Lockerung des Halogens begegnen wir auch, wenn wir vom Chlor-benzol über das 2,4-Dinitro-*i*-chlor-benzol zum 2,4,6-Trinitro-*i*-chlor-benzol übergehen, eine Parallele, die in der von J. Schmidlin⁶⁾ hervorgehobenen Ähnlichkeit auch anderer Derivate des *symm.* Trinitro-benzols mit denjenigen des Triphenyl-methans eine weitgehende Stütze findet.

Wir haben daher geprüft, ob sich am Hexanitro-diphenyl, dem Dimeren des angenommenen Trinitro-phenyls, Anzeichen einer Dissoziation zu einem derartigen Radikal erkennen lassen. Die Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Nitrobenzol gab keinerlei Anhaltspunkte hierfür. Möglicherweise ist die Festigkeit der Bindung im Hexanitro-diphenyl noch von derselben Größenordnung wie im Tetraphenyl-äthan, das bei der Molekulargewichts-Bestimmung ebenfalls keine Dissoziation in Diphenyl-Radikale erkennen läßt.

¹⁾ Soc. 127, 1599 [1925]. ²⁾ B. 55, 1819 [1922].

³⁾ H. H. Schlubach und E. C. Goes, B. 55, 2895 [1922].

⁴⁾ K. Heß und W. Weltzien, B. 54, 2511 [1921]; K. Ziegler, B. 54, 3003 [1921]; S. Skraup und L. Freundlich, B. 55, 1076 [1922].

⁵⁾ W. Schlenk und H. Mark, B. 55, 2296 [1922].

⁶⁾ B. 41, 438 [1908] und „Das Triphenyl-methyl“ [1914].

Um nun in der angedeuteten Richtung fortzuschreiten, haben wir versucht, durch Ersatz der beiden im Trinitro-chlor-benzol noch vorhandenen Wasserstoffatome durch andere Gruppen die Neigung zur Dissoziation zu verstärken. Wir haben zunächst die Methoxylgruppen gewählt.

Während wir über die Wirkung, welche am Benzolkern befindliche Methoxylgruppen auf eine außerhalb des Kerns am benachbarten Kohlenstoffatom stehende Hydroxylgruppe ausüben, besonders durch die Untersuchungen A. v. Baeyers⁷⁾ genau unterrichtet sind, fehlt es an analogen Erfahrungen über die Beeinflussung von im Kern selbst befindlichen Hydroxylgruppen durch Methoxylgruppen, und es läßt sich bei der außerordentlichen Unregelmäßigkeit, die hinsichtlich solcher kombinierter Einflüsse festgestellt wurde⁸⁾, auch kaum etwas Bestimmtes voraussagen.

Wir haben daher damit begonnen, die Methoxyderivate der Pikrinsäure und die beiden zugehörigen Chloride hinsichtlich der Änderung der Eigenschaften in dem erwähnten Sinne zu untersuchen.

Die Monomethoxy-pikrinsäure wurde nach der Vorschrift von J. Blanksma⁹⁾ durch Nitrieren von *m*-Nitro-phenol zum Tetranitro-phenol und Umsetzung dieser Verbindung mit Natriummethylat hergestellt. Durch Abänderung der Bedingungen gelang es, die Säure, die von J. Blanksma nur in Form ihres Strychninsalzes isoliert worden war, in reiner Form abzuscheiden^{9a)}.

Der Versuch der Überführung in das zugehörige Chlorid mittels Phosphorpentachlorids war ohne Erfolg. Wir stellten daher das Monomethoxy-pikrylchlorid durch Nitrierung von *m*-Chlor-anisol dar.

Die Dimethoxy-pikrinsäure wurde ebenfalls nach dem Vorgange von J. Blanksma¹⁰⁾ auf folgendem Wege in guter Ausbeute erhalten: 1.3.5-Trinitro-benzol wurde mit Natriummethylat in das 1-Methoxy-3.5-dinitro-benzol übergeführt, dieses mit Aluminiumchlorid nach L. Gattermann¹¹⁾ entmethylert, das 1-Oxy-3.5-dinitro-benzol zum 1-Oxy-2.3.4.5.6-pentanitro-benzol nitriert und diese interessante Verbindung mittels Natriummethylats in das 1-Oxy-3.5-dimethoxy-2.4.6-trinitro-benzol übergeführt.

Auch hier konnte das zugehörige Chlorid nur auf Umwegen erhalten werden. 1.3.5-Trichlor-benzol wurde zum 1.3.5-Trichlor-2.4-dinitro-benzol nitriert, diese Verbindung nach L. Jackson¹²⁾ durch Natriummethylat in das 1-Chlor-3.5-dimethoxy-2.4-dinitro-benzol übergeführt und hieraus durch weitere Nitrierung das 1-Chlor-3.5-dimethoxy-2.4.6-trinitro-benzol gewonnen.

Wir haben die Leitfähigkeiten der vier angeführten Verbindungen in Methylalkohol gemessen und sie mit denjenigen der Pikrinsäure und des Pikrylchlorids verglichen. Es zeigte sich, daß durch Einführung der Methoxylgruppen keine Erhöhung, sondern im Gegenteil eine Erniedrigung der Leitfähigkeit erreicht wird. Bei den Chloriden macht sich dieser Einfluß so stark bemerkbar, daß ihre Leitfähigkeit überhaupt nicht mehr meßbar wird.

Die beiden Chloride ließen sich auch nach dem Verfahren von F. Ullmann nicht in die zugehörigen Diphenyl-Derivate überführen, ein weiteres

⁷⁾ B. 35, 3013 [1902]. ⁸⁾ vergl. K. v. Auwers, B. 57, 1051 [1924].

⁹⁾ R. 21, 254 [1902].

^{9a)} inzwischen von M. Kohn und R. Lachner, M. 45, 605 [1925], auf anderem Wege erhalten.

¹⁰⁾ R. 21, 263 [1902]. ¹¹⁾ B. 25, 3531 [1892]. ¹²⁾ Am. 18, 667 [1896].

Zeichen, daß das Halogen durch Einführung von Methoxygruppen an Reaktionsfähigkeit eingeübt hat. Methoxygruppen in *meta*-Stellung erscheinen demnach nicht geeignet, die Stabilität eines substituierten Phenylradikals zu erhöhen.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen, sind wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

1. Molekulargewichts-Bestimmung des Hexanitro-diphenyls.

Das Material wurde nach F. Ullmann¹³⁾ dargestellt. Bestimmung in 32 g siedendem Nitrobenzol:

g	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
0.4818	0.21	359	424
0.7688	0.28	430	
0.9676	0.38	399	

2. Darstellung des 2.4.6-Trinitro-resorcin-monomethyläthers (Monomethoxy-pikrinsäure).

Tetranitro-phenol wurde nach der Vorschrift von J. Blanksma¹⁴⁾ dargestellt und konnte durch wiederholte Umkrystallisation aus trockenem Chloroform in schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 139° erhalten werden.

13.5 g dieses Materials wurden in wenig absol. Methylalkohol gelöst, bei Zimmertemperatur mit 2.36 g Natrium in Methylalkohol tropfenweise versetzt und 12 Stdn. stehen gelassen. In Abänderung des Verfahrens von J. Blanksma wurde nun nicht mit wäßriger, sondern mit trockner, gasförmiger Salzsäure angesäuert, im Vakuum auf ein Viertel des Volumens eingengt und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach 24 Stdn. hatten sich gut ausgebildete Krystalle ohne Spur einer öligen Verunreinigung abgeschieden. Schmelzpunkt nach mehrfacher Umkrystallisation aus trockenem Chloroform 87.5°. Ausbeute 7.9 g = 62%. Leicht löslich in Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Chloroform.

0.1240 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 711 mm). — 0.1590 g Sbst.: 0.1452 g AgJ.

$C_7H_3O_8N_3$. Ber. N 16.22, O.CH₃ 11.98. Gef. N 16.39, O.CH₃ 12.06.

3. Darstellung von 3-Chlor-2.4.6-trinitro-anisol (Monomethoxy-pikrylchlorid).

6 g *m*-Chlor-anisol, das durch Methylierung von *m*-Chlor-phenol mit Methylsulfat und Alkali gewonnen war, wurde bei sorgfältiger Kühlung auf -15° tropfenweise und unter Umrühren in eine Nitriersäure aus 30 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) und 30 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach beendetem Eintragen wurde 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und 12 Stdn. stehen gelassen. Beim Eingießen in Eiswasser erstarrte das Öl sogleich zu gelbgrünen Brocken, die zerkleinert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 86°. Ausbeute 7.2 g = 61.5%.

0.1182 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 712 mm). — $C_7H_4O_6N_3Cl$. Ber. N 15.14. Gef. N 15.04.

¹³⁾ B. 34, 2179 [1901]. ¹⁴⁾ R. 21, 254 [1902].

4. Darstellung von Trinitro-phloroglucin-dimethyläther (Dimethoxy-pikrinsäure).

3,5-Dinitro-anisol wurde aus 1,3,5-Trinitro-benzol nach den Angaben von Lobry de Bruyn¹⁵⁾ und A. F. Holleman¹⁶⁾ dargestellt. Ausbeute 84%. Die Entmethylierung mittels Salzsäure-Eisessig gelang nur unvollkommen. Dagegen ließ sie sich nach dem von L. Gattermann ausgearbeiteten Verfahren in vorzüglicher Ausbeute erreichen. 25 g feingepulvertes 3,5-Dinitro-anisol wurden mit etwa 35 g Aluminiumchlorid langsam auf 130° erwärmt und 1 Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Der Schmelzkuchen wurde nach dem Erkalten pulverisiert und mit verd. Salzsäure behandelt, das ungelöste 3,5-Dinitro-phenol abgesaugt, der geringe, in Lösung gegangene Teil des Phenols in Äther aufgenommen und das gesamte Rohprodukt durch wiederholtes Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Schmp. 123–124°. Ausbeute 80%.

Die Darstellung des Pentanitro-phenols aus dem 3,5-Dinitro-phenol nach der Vorschrift von J. Blanksma ergab unbefriedigende Ausbeuten. Das Phenol wurde daher nicht in fester Form, sondern in seiner Lösung in Schwefelsäure zugegeben. 6 g Dinitro-phenol wurden in 8 g konz. heißer Schwefelsäure gelöst und nach dem Erkalten in die dauernd auf –15° bis –10° gehaltene Nitriersäure getropft. Die Nitriersäure bestand aus 16 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,510), die zweimal über konz. Schwefelsäure abdestilliert war, und 20 g konz. Schwefelsäure. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion normal, und nach Zugabe von etwa $\frac{1}{5}$ der schwefelsauren Lösung beginnt das Pentanitro-phenol sich in feinen flimmernden Blättchen abzuschcheiden. Umkrystallisation aus trockenem Chloroform ergibt sogleich ein reines Produkt. Ausbeute 52%.

Die Überführung in den Trinitro-phloroglucin-dimethyläther erfolgte nach der Vorschrift von J. Blanksma¹⁷⁾. Nach Umkrystallisation aus Wasser lange, dünne, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 76,5°. Ausbeute 70%.

5. Darstellung von 5-Chlor-2,4,6-trinitro-resorcin-dimethyläther (Dimethoxy-pikrylchlorid).

Dinitro-trichlor-benzol wurde nach den Angaben von L. Jackson¹⁸⁾ hergestellt. Schmp. 131–131,5°. Ausbeute 82%. 17,5 g Dinitro-trichlor-benzol wurden in der zur Lösung hinreichenden Menge Benzol gelöst, mit 4,47 g in trockenem Methylalkohol gelöstem Natrium versetzt und 24 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen. Zuerst fiel Natriumchlorid aus, dann begann sich das Dimethoxy-dinitro-chlor-benzol in schönen, großen, hellgelben Prismen abzuschcheiden. Es wurde abgesaugt, mit Salzsäure und Wasser mehrfach gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 220°. Ausbeute 34,7%.

0,1054 g Sbst.: 10,4 ccm N (23°, 715 mm). — $C_8H_7O_6N_3Cl$. Ber. N 10,67. Gef. N 10,67.

Die Mutterlauge enthielt gleichzeitig entstandenen Dinitro-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 160°.

4,9 g Dimethoxy-dinitro-chlor-benzol wurden in 20 g Salpetersäure, die aus Kaliumnitrat und Schwefelsäure im Vakuum gewonnen war, sus-

¹⁵⁾ R. **9**, 208 [1890].

¹⁶⁾ R. **21**, 441 [1902].

¹⁷⁾ R. **21**, 263 [1902].

¹⁸⁾ Am. **18**, 668 [1896].

pendiert und ein Gemisch von 15 g der gleichen Salpetersäure mit 8 g rauchender Schwefelsäure zugetropft. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde der Kolben 2 Stdn. sich selbst überlassen, dann die Temperatur langsam auf 85° gesteigert und 1 Stde. auf dieser Höhe gehalten. Nach 12 Stdn. wurde auf Eiswasser gegossen und der fast weiße Niederschlag mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 88.5°. Ausbente 83.6%.

0.1188 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 717 mm). — 0.1186 g Sbst.: 0.1806 g AgJ.
C₈H₆O₈N₂Cl. Ber. N 13.66, O.CH₃ 20.76. Gef. N 13.58, O.CH₃ 20.10.

6. Leitfähigkeitsmessungen.

Der Methylalkohol wurde über Calciumoxyd getrocknet und zeigte eine Eigenleitfähigkeit von 7.21×10^{-8} . Da es nur darauf ankam, die Leitfähigkeiten unter gleichen Bedingungen zu vergleichen, sind die angeführten Werte nicht als absolute anzusehen.

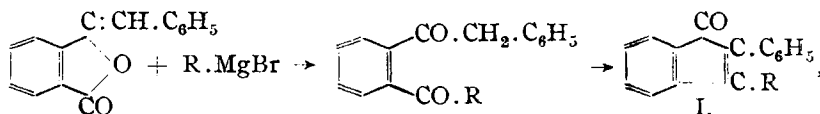
- I. Pikrinsäure bei 24.3°.
- II. Monomethoxy-pikrinsäure „ 24.52°.
- III. Dimethoxy-pikrinsäure „ 24.56°.
- IV. Pikrylchlorid .. 24.3°.

v	K _v × 10 ⁴				100 k × 10 ³			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
64000	3.62	2.71	1.716	1.007	6.26	3.56	1.58	0.61
128000	2.37	1.88	1.555	0.705	5.19	3.27	1.264	0.466
250000	1.624	1.225	0.77	---	5.34	2.85	1.14	---

492. Richard Weiß und Robert Saueremann: Über die Bildung von 2-Phenyl-3-aryl-indonen aus Benzal-phthalid, dessen Verseifung zu einer neuen Säure und die Darstellung eines stereoisomeren Benzal-phthalids.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1925.)

Um die Reaktionsfähigkeit des zuerst von Gabriel dargestellten Benzal-phthalids vom Schmp. 100° gegenüber Grignardschen Verbindungen zu prüfen, ließen wir auf diesen Körper drei verschiedene Aryl-magnesiumbromide einwirken. In allen Fällen konnten wir die Bildung von Indonen in befriedigenden Ausbeuten beobachten. Die Reaktion muß also nach folgendem Schema verlaufen:



wobei es uns jedoch nicht gelang, die als Zwischenprodukte angenommenen *o*-Aroyl-desoxybenzoinone zu fassen. Stets konnten nur die durch Wasser-Abspaltung daraus entstehenden Indone isoliert werden. Unter Anwendung von Phenyl-, *o*-Tolyl- und α -Naphthyl-magnesiumbromid stellten wir auf diesem Wege das schon bekannte 2.3-Diphenyl-indon (I, R = C₆H₅),