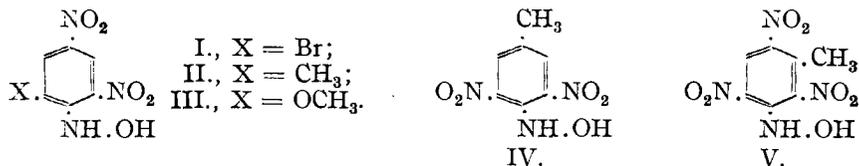


108. **W. Borsche und E. Feske:**
Über β-Polynitroaryl-hydroxylamine, III.¹⁾

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]
 (Eingegangen am 18. Februar 1926.)

Vor einigen Jahren hat Borsche gefunden, daß sich die Methyl- und Phenyläther der 2.4- und 2.6-Dinitro-phenole mit alkoholischen Lösungen von freiem Hydroxylamin beim Erwärmen recht glatt zu den entsprechenden, bis dahin vergeblich gesuchten β-Dinitrophenyl-hydroxylaminen umsetzen, und so zunächst β-2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin, β-2.6-Dinitrophenyl-hydroxylamin und β-Pikryl-hydroxylamin dargestellt. In der vorliegenden Mitteilung sollen einige weitere Stoffe dieser Art beschrieben werden, die wir nach dem neuen Verfahren gewonnen haben, nämlich:

- 1-Hydroxylamino-2.4-dinitro-6-brom-benzol (I),
- 2-Hydroxylamino-3.5-dinitro-toluol (II),
- 4-Hydroxylamino-3.5-dinitro-toluol (IV) und
- 3-Hydroxylamino-2.4.6-trinitro-toluol (V).



2-Hydroxylamino-3.5-dinitro-anisol (III) haben wir aus dem Rohprodukt der Umsetzung nicht rein herausarbeiten können, 2.4-Dinitro-naphthol-1-methyl- und -phenyläther²⁾ nach unserem Verfahren vergeblich in 1-Hydroxylamino-2.4-dinitro-naphthalin umzuwandeln versucht.

In ihren Reaktionen schließen sich die neuen β-Polynitrophenyl-hydroxylamine im allgemeinen den schon bekannten einfachsten Vertretern ihrer Gruppe an.

Vor allem lassen sie sich mit Ausnahme von III durch heiße Salpetersäure leicht zu den zugehörigen Nitroverbindungen oxydieren, von denen bisher nur 2.3.5-Trinitro-toluol, C₆H₂(CH₃)(1)(NO₂)₃(2.3.5), bekannt war. Eine unerwartete Beobachtung machten wir, als wir 2-Hydroxylamino-3.5-dinitro-toluol (II) mit verd. Ammoniak erwärmten. Dabei löste es sich nur vorübergehend, dannchieden sich Krystallflocken aus, die sich als 2-Amino-3.5-dinitro-toluol erwiesen. Dieselbe Veränderung erlitt es in ätherischer Lösung auf Zusatz von Anilin. Es handelte sich also nicht, wie wir zuerst dachten, um eine einfache Verdrängung von .NH.OH durch .NH₂, sondern um „Disproportionierung“ nach der Gleichung:



¹⁾ II. Mitteilung: B. 56, 1939 [1923].

²⁾ Aus 2.4-Dinitro-1-chlor-naphthalin und Na-Phenolat in Phenol bei 100°. Aus Alkohol feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 183,5°.

wie sie auch β -Phenyl-hydroxylamin selbst in alkalischer Lösung bei Sauerstoff-Ausschluß erfährt³⁾.

Ebenso verhalten sich β -2.6-Dinitrophenyl-hydroxylamin und die Hydroxylamine I, III und IV. Dagegen wird V beim Lösen in verd. Ammoniak in anderer Weise zersetzt. 3-Amino-2.4.6-trinitro-toluol konnten wir dabei nicht nachweisen.

Beschreibung der Versuche.

I. 1-Hydroxylamino-2.4-dinitro-6-brom-benzol (I).

II. I g = 0.04 Mol. 2.4-Dinitro-6-brom-anisol⁴⁾ werden in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und heiß mit dem gleichen Volumen heißer, alkoholischer Hydroxylamin-Lösung (aus 3.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat) vermischt. Die Mischung färbt sich sofort dunkelrot, bei weiterem Erwärmen allmählich braun. Nach 1—1½ Stdn. wird sie in eine Schale filtriert und bei Zimmertemperatur eingedunstet. Dabei erhält man das Hydroxylamin in rotbraunen, zu Krusten vereinigten Nadeln, die sich in Alkalilauge oder Ammoniakwasser mit dunkelrotbrauner Farbe lösen, aber aus den Lösungen durch Säuren nicht unverändert zurückerhalten werden. Versuche, das Rohprodukt durch Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln zu reinigen, blieben wegen seiner Zersetzlichkeit ebenfalls erfolglos. Wir fanden aber, daß es für präparative Zwecke ohne weiteres verwendbar ist. Für die Analyse wurde es mit kaltem Wasser verrieben, abgesaugt, getrocknet und danach wiederholt mit kaltem Benzol ausgezogen. Es bildete schließlich ein hellgelbes, krystallines Pulver, das bei 93° unter lebhafter Zersetzung schmolz und beim Aufbewahren ziemlich bald zu verschmieren begann.

0.1353 g Sbst.: 0.1314 g CO₂, 0.0225 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 753 mm). — 0.1058 g Sbst.: 0.0718 g AgBr.

C₆H₄O₆N₃Br. Ber. C 25.91, H 1.45, N 15.10, Br 28.75.

Gef. „ 26.50, „ 1.86, „ 14.89, „ 28.88.

1-Dibenzoylhydroxylamino-2.4-dinitro-6-brom-benzol, aus 1 Mol. des Hydroxylamins und 2 Mol. Benzoylchlorid in Pyridin, krystallisiert aus Alkohol in gelblichen, zu rundlichen Körnern vereinigten Nadeln und schmilzt bei 143—144°.

0.0925 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 745 mm).

C₂₀H₁₂O₇N₃Br. Ber. N 8.65. Gef. N 8.95.

2.4-Dinitro-6-brom-anilin, C₆H₂(NH₂)(1)(NO₂)₂(2.4) Br(6).

Erwärmt man 1.4 g Hydroxylamino-dinitro-brom-benzol mit 20 ccm verd. wäßrigem Ammoniak, so löst es sich zunächst. Aus der Lösung setzen sich aber sehr bald reichlich bräunlichgelbe Krystallflocken des Amins ab. Aus verd. Aceton erhielten wir es in glänzenden Blättchen vom Schmp. 149°, daraus durch Sublimation und nochmaliges Umlösen aus Alkohol ganz rein in hellgelben Nadeln von dem im Schrifttum⁵⁾ angegebenen Schmp. 153°.

0.0877 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 743 mm).

C₆H₄O₄N₃Br. Ber. N 16.04. Gef. N 15.95.

³⁾ Bamberger und Brady, B. 33, 271 [1900]. — Die Reaktion wird in diesem Fall allerdings durch die Bildung von Azoxy-benzol aus dem gebildeten Nitrosobenzol und unverändertem Phenyl-hydroxylamin verwickelt.

⁴⁾ Aus 2.4-Dinitro-6-brom-phenol und Diazo-methan. Ersteres gewinnt man am besten durch Bromieren von 2.4-Dinitro-phenol in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (siehe G. Gahrtz, Dissertat., Göttingen 1905, S. 47).

⁵⁾ Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., II 321.

1.2-Diamino-4-nitro-6-brom-benzol, $C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)Br$.

Aus dem Hydroxylamin wie früher⁶⁾ beschrieben durch Reduktion mit Schwefelammonium bereitet, krystallisiert es aus verd. Alkohol oder verd. Aceton in feinen, roten Nadeln und schmilzt bei 203–205°.

0.0781 g Sbst.: 12.15 ccm N (18°, 745 mm).

$C_6H_6O_2N_3Br$. Ber. N 18.11. Gef. N 17.89.

Beim Erhitzen seiner alkohol. Lösung mit Benzil reagierte das Diamin wider Erwarten nicht. Dagegen vereinigte es sich mit Phenanthrenchinon zu einem in Alkohol sehr schwer löslichen Nitro-brom-phenanthrophenazin, das in grünlichen, bei 245° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

2.892 mg Sbst.: 6.285 mg CO_2 , 0.746 mg H_2O .

$C_{20}H_{10}O_2N_3Br$. Ber. C 59.42, H 2.50. Gef. C 59.30, H 2.89.

1-Nitroso-2.4-dinitro-6-brom-benzol, $C_6H_2(NO)(NO_2)_2(2.4)Br(6)$.

Es setzt sich in braunen Körnchen ab, wenn man 1.4 g Ausgangsmaterial in 10 ccm Eisessig bei 0° mit 0.7 g Chromtrioxyd in wenig Wasser oxydiert, löst sich in warmem Eisessig leicht mit tiefgrüner Farbe und kommt nach dem Anspritzen mit Wasser in dunkelgelben Kryställchen wieder heraus, die bei 99° zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen.

3.211 mg Sbst.: 3.118 mg CO_2 , 0.282 mg H_2O .

$C_6H_2O_5N_3Br$. Ber. C 26.10, H 0.73. Gef. C 26.55, H 0.98.

1.2.4-Trinitro-6-brom-benzol, $C_6H_2(NO_2)_3Br$.

2.8 g des Hydroxylamins werden in 10 ccm Salpetersäure (D. 1.52) gelöst und durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade oxydiert. Beim Einrühren in Eiswasser fällt die Trinitroverbindung in weißen Flocken aus. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Essigsäure in klaren, gelblichen Kryställchen von würfel-ähnlichem Habitus und verflüssigt sich bei 101°.

0.1200 g Sbst.: 0.1088 g CO_2 , 0.0118 g H_2O . — 0.0730 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_6H_2O_6N_3Br$. Ber. C 24.67, H 0.69, N 14.39. Gef. C 24.73, H 1.10, N 13.99.

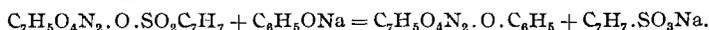
Um, wenn möglich, noch eine weitere Nitrogruppe in das Molekül des Stoffes einzuführen, wurden 0.5 g davon in 10 ccm konz. Schwefelsäure mit 2 ccm Salpetersäure (D. 1.52) 3 Stdn. auf 100° erwärmt, aber beim Aufarbeiten unverändert zurückgewonnen.

II. 2-Hydroxylamino-3.5-dinitro-toluol (II).

Wir haben dieses Hydroxylamin sowohl aus dem Methyl- wie aus dem Phenyläther des Dinitro-*o*-kresols erhalten. Letzterer war bisher noch nicht bekannt. Er entsteht in einer Ausbeute von etwa 80% d. Th., wenn man 11 g 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol⁷⁾ mit einer Lösung von 1.15 g Natrium

⁶⁾ B. 56, 1498 [1923].

⁷⁾ Bei der Darstellung von 3.5-Dinitro-2-chlor-toluol aus Dinitro-*o*-kresol und Toluol-*p*-sulfochlorid (Ullmann und Shirang M. Sané, B. 44, 3730 [1911]) bildet sich nebenher ziemlich reichlich Toluol-*p*-sulfonsäure-dinitro-*o*-tolylester. Wir hofften, ihn durch Erhitzen mit Na-Phenolat ebenfalls in Dinitro-*o*-kresol-phenyläther überführen zu können:



Die Reaktion verlief aber anders, sie lieferte Dinitro-*o*-kresol-Natrium und den Phenylester der Toluol-*p*-sulfonsäure, $C_7H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$, aus Alkohol derbe, weiße Krystalle vom Schmp. 93°.

0.0532 g Sbst.: 0.1222 g CO_2 , 0.0236 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_3S$. Ber. C 62.90, H 4.88. Gef. C 62.67, H 4.96.

in 50 g geschmolzenem Phenol 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, danach das Phenol mit Wasserdampf abbläst und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, und bildet gelbe, stark glänzende Nadeln vom Schmp. 108.5°.

0.0657 g Sbst.: 0.1375 g CO₂, 0.0221 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₅N₂. Ber. C 56.92, H 3.68. Gef. C 57.09, H 3.76.

Für die Bereitung des Hydroxylamino-dinitro-toluols erwies sich der Methyläther als geeigneter. 10.6 g davon werden mit 180 ccm einer alkohol. Hydroxylaminlösung (aus 3.6 g NH₂OH, HCl) 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, heiß filtriert und bei Zimmertemperatur eingetrocknet. Dabei bleibt das Hydroxylamin in braunen Krusten zurück, die nach dem Auswaschen mit kaltem Benzol analysenrein sind. Ausbeute daran etwa 6 g, Schmp. 107° (unt. Zers., bei raschem Erhitzen).

0.0947 g Sbst.: 0.1370 g CO₂, 0.0314 g H₂O.

C₇H₇O₅N₃. Ber. C 39.43, H 3.31. Gef. C 39.46, H 3.71.

Das Hydroxylamin löst sich in verd. Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe, verd. Schwefelsäure fällt es daraus in gelben Krystallflocken vom Schmp. 110°. Auch durch Auskochen mit Benzol kann der Schmelzpunkt des Rohproduktes bis auf diese Temperatur getrieben werden. Beim Aufbewahren beginnt es sich bereits nach einigen Tagen zu zersetzen.

Von Derivaten des Stoffes haben wir nach den früher beschriebenen Methoden dargestellt:

2-Acetylhydroxylamino-3.5-dinitro-toluol. Aus Aceton + Alkohol braune Nadelchen vom Schmp. 214°.

0.0872 g Sbst.: 0.1349 g CO₂, 0.0274 g H₂O.

C₉H₉O₆N₃. Ber. C 42.35, H 3.56. Gef. C 42.20, H 3.52.

2-Benzoylhydroxylamino-3.5-dinitro-toluol. Aus siedendem Alkohol, der sie leicht löst, braune, derbe Krystalle vom Schmp. 121.5°.

0.0630 g Sbst.: 0.1218 g CO₂, 0.0200 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₆N₃. Ber. C 52.99, H 3.50. Gef. C 52.74, H 3.55.

2-Dibenzoylhydroxylamino-3.5-dinitro-toluol. Aus Alkohol hellbraune, rundliche Aggregate, Schmp. 178°.

0.0696 g Sbst.: 6.15 ccm N (17°, 750 mm).

C₂₁H₁₆O₇N₃. Ber. N 9.98. Gef. N 10.26.

2-Methylhydroxylamino-3.5-dinitro-toluol. Aus 1 g Ausgangsmaterial in 50 ccm *n*-Natronlauge beim Schütteln mit 1.5 g Dimethylsulfat. Die dunkelrotbraune Lösung wird von etwas 3.5-Dinitro-toluidin-2 (aus Methylalkohol braune Nadeln vom Schmp. 213°) abfiltriert, schwefelsauer gemacht und die Fällung aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Braune Blättchen mit lebhaft glänzender Oberfläche, Schmp. 85°. 0.0518 g Sbst.: 8.25 ccm N (15°, 756 mm). — C₈H₉O₅N₃. Ber. N 18.51. Gef. N 18.78.

2-Amino-3.5-dinitro-toluol, C₆H₂(CH₃)(1)(NH₂)(2)(NO₂)₂ (3.5)
aus 2-Hydroxylamino-3.5-dinitro-toluol.

a) Durch Ammoniak: 1 g des Hydroxylamins wird mit 30 ccm verd. wäßrigem Ammoniak zum Sieden erhitzt. Dabei löst es sich vorübergehend mit dunkelbrauner Farbe, dann scheiden sich reichlich braune Flocken ab, die heiß abgesaugt werden. Auf dem Filter bleiben etwa 0.45 g des Amins vom Schmp. 214° (nach dem Umkrystallisieren). Das Filtrat gibt mit verd. Schwefelsäure eine braune Fällung, die sich von 80° an zu zersetzen beginnt und bei nochmaligem Aufkochen mit Ammoniakwasser verschmiert.

b) Durch Anilin: 1 g des Hydroxylamins in 45 ccm Äther wurde zur Darstellung seiner Anilinverbindung mit 1 g Anilin zusammengebracht, da nichts ausfiel, eingengt und der Rest des Äthers schließlich durch Verdunstenlassen entfernt. Es hinterließ eine öldurchtränkte Krystallmasse, die, mit etwas Äther ausgewaschen und in siedendem Alkohol gelöst, braune, bei 214° schmelzende Nadeln von Dinitro-*o*-toluidin ergab.

0.0680 g Sbst. (von Versuch a): 12.75 ccm N (22°, 740 mm). — 0.0866 g Sbst. (von Versuch b): 0.1360 g CO₂, 0.0308 g H₂O.

C₇H₇O₄N₃. Ber. C 42.64, H 3.58, N 21.32. Gef. C 42.84, H 3.98, N 21.12.

2.3-Diamino-5-nitro-toluol, C₆H₂(CH₃)(1)(NH₂)(2.3)NO₂(5).

Aus dem Hydroxylamin durch Reduktion mit Schwefelammonium. Es löst sich spielend in Alkohol. Aus heißem Wasser setzt es sich in feinen, roten Nadeln ab, deren Schmelzpunkt wir bei 175° konstant fanden.

0.0738 g Sbst.: 0.1357 g CO₂, 0.0351 g H₂O.

C₇H₉O₂N₃. Ber. C 50.29, H 5.43. Gef. C 50.16, H 5.32.

Kym und Ringer, die den Stoff schon vor uns untersucht haben⁸⁾, geben seinen Schmelzpunkt zu 185° an. Doch konnten wir den Schmelzpunkt eines nach ihrer Vorschrift dargestellten Vergleichspräparates ebenfalls nicht über 175° hinauftreiben. Beide Präparate lieferten ferner die gleiche Diacetylverbindung (aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 236°) und mit Benzil dasselbe 5-Methyl-2.3-diphenyl-7-nitro-chinoxalin, das aus Alkohol in gelben, bei 193° schmelzenden Krystallen herauskommt.

0.0449 g Sbst.: 0.1210 g CO₂, 0.0185 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₂N₃. Ber. C 73.87, H 4.43. Gef. C 73.52, H 4.61.

2-Nitroso-3.5-dinitro-toluol, C₆H₂(CH₃)(NO)(NO₂)₂.

1 g des Hydroxylamins wird in 10 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 0.31 g Chromtrioxyd in einigen Tropfen Wasser oxydiert. Nach 1/2 Stde. saugt man ab und krystallisiert aus wenig Eisessig + Wasser um. Gelbe, glänzende Blättchen, die sich bei 133° unter langsamer Zersetzung zu einer grünen Schmelze verflüssigen.

0.0836 g Sbst.: 0.1219 g CO₂, 0.0210 g H₂O.

C₇H₅O₅N₃. Ber. C 39.81, H 2.39. Gef. C 39.78, H 2.81.

2.3.5-Trinitro-toluol, C₆H₂(CH₃)(NO₂)₃.

Es wird aus 1 g Ausgangsmaterial in 5 ccm Salpetersäure (D. 1.5) durch 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade und Eintragen des erkalteten Gemisches in 50 ccm Eiswasser als schweres, gelbes Öl erhalten, das schnell erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser bei 97° schmilzt. Denselben Schmelzpunkt fanden Körner und Contardi für das Präparat, das sie aus 3.5-Dinitrotoluidin-2 durch Diazoreaktion gewannen⁹⁾.

0.0632 g Sbst.: 0.0860 g CO₂, 0.0128 g H₂O.

C₇H₅O₆N₃. Ber. C 37.00, H 2.22. Gef. C 37.12, H 2.22.

III. 4-Hydroxylamino-3.5-dinitro-toluol (IV).

3.5-Dinitro-4-methoxy-toluol, das nach unseren Erfahrungen am einfachsten aus Dinitro-*p*-kresol durch Methylieren mit Diazo-methan gewonnen wird, reagiert mit Hydroxylamin unter den üblichen Bedingungen sehr viel träger als der Methyläther des Dinitro-*o*-kresols und ist auch nach halbtägigem Erhitzen erst zum Teil umgesetzt. Das gelbbraune Filtrat vom

⁸⁾ B. 48, 1674 [1915]. ⁹⁾ C. 1916, I 1019.

Kochsalz hinterläßt beim Verdunsten ein Gemisch von Hydroxylamino-dinitro-toluol, Ausgangsmaterial und Dinitro-*p*-kresol-Natrium, dem erstere beiden — bei einem Ansatz mit 10 g Dinitro-methoxy-toluol, — durch dreimaliges Auswaschen mit je 30 ccm Benzol entzogen werden. Aus den vereinigten Benzolauszügen fällt Ligroin vor allem das Hydroxylamin. Es wird von etwa beigemengtem Dinitro-*p*-kresol-methyläther durch Aufnehmen mit sehr verd. Natronlauge befreit, wieder ausgefällt und nochmals aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert. Danach bildet es goldgelbe Blättchen, die bei 87° unter Zersetzung schmelzen und sich beim Aufbewahren bald unter Braunfärbung zersetzen.

0.0930 g Sbst.: 0.1342 g CO₂, 0.0306 g H₂O. — 0.0664 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 762 mm).

C₇H₇O₅N₃. Ber. C 39.43, H 3.31, N 19.72. Gef. C 39.37, H 3.68, N 19.78.

Von verd. Natronlauge oder verd. wäßrigem Ammoniak wird das Hydroxylamin in der Kälte zunächst mit tief-indigoblauer Farbe gelöst, die sich aber sehr rasch über Dunkelgrün und Rotbraun zu Gelbbraun aufhellt. Versetzt man diese Lösung vorsichtig mit verd. Schwefelsäure, so wird sie wieder dunkelblau, dann braun und schließlich hellgelb, indem zugleich das Hydroxylamin in gelben Blättchen ausfällt. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung scheiden sich fast augenblicklich gelbe, bei 168° schmelzende Nadelchen von 3,5-Dinitro-toluidin-4 daraus ab.

β -4-Dibenzoylhydroxylamino-3,5-dinitro-toluol: Aus 1 Mol. des Hydroxylamins und 2½ Mol. Benzoylchlorid in Pyridin; setzt sich aus Alkohol in weißen Krystallkörnern ab und schmilzt bei 175.5°.

0.0706 g Sbst.: 6.1 ccm N (20°, 761 mm). — C₂₁H₁₅O₇N₃. Ber. N 9.98. Gef. N 10.08.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D. 1.5) wird 4-Hydroxylamino-3,5-dinitro-toluol auffallend leicht zerstört. Eiswasser gab mit dem Reaktionsgemisch nur geringe Mengen eines krystallinischen Niederschlages, in dem wir das 3,4,5-Trinitro-toluol von Körner und Contardi¹⁰⁾ nicht sicher nachweisen konnten.

IV. Versuche zur Darstellung von 2-Hydroxylamino-3,5-dinitro-anisol (III).

Wir haben diesen Stoff weder aus 3,5-Dinitro-veratrol noch aus 3,5-Dinitro-guajacol-2-phenyläther C₆H₂(OCH₃)₁(OC₆H₅)₂(NO₂)₂(3,5) in reiner krystallisierter Form erhalten.

3,5-Dinitro-veratrol gewinnt man am einfachsten aus 3,5-Dinitro-guajacol durch Methylieren mit Diazo-methan. Wir fanden seinen Schmelzpunkt bei 99°, während Blanksma, der es aus 2,3,5-Trinitro-anisol und Natriummethylat darstellte, dafür 101° angibt¹¹⁾.

0.0841 g Sbst.: 0.1294 g CO₂, 0.0251 g H₂O.

C₈H₈O₈N₂. Ber. C 42.10, H 3.54. Gef. C 41.98, H 3.34.

3,5-Dinitro-guajacol-2-phenyläther bereiteten wir uns aus 3,5-Dinitro-2-chlor-anisol¹²⁾ durch eintägiges Erwärmen mit der berechneten Menge Natrium in überschüssigem Phenol. Er krystallisiert aus Alkohol in derben, weißen Nadeln und schmilzt bei 123°.

¹⁰⁾ C. 1915, I 731. ¹¹⁾ C. 1904, II 205.

¹²⁾ Borsche und Quast, B. 50, 1347 [1917].

0.1150 g Sbst.: 0.2263 g CO₂, 0.0359 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₆N₂. Ber. C 53.78, H 3.47. Gef. C 53.68, H 3.49.

Beide Ausgangsmaterialien wurden in bekannter Weise mit Hydroxylamin in Reaktion gebracht. Beim Verdunsten des Alkohols hinterließ der Ansatz mit Dinitro-veratrol, der 3 Stdn. gekocht war, ein schwarzbraunes, zähes Harz, der Ansatz mit Dinitro-guajacol-phenyläther nach doppelt so langer Erhitzungsdauer braune, nach Pheñol riechende Krusten, die bei öfterem Auswaschen mit Benzol in ein braunes, von 155° ab unter schwacher Gasentwicklung schmelzendes Pulver zerfielen. Beide Rückstände gaben weder bei Krystallisationsversuchen noch bei unseren Bemühungen, sie durch Umfällen aus verd. Natronlauge zu reinigen, noch beim Acylieren mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid, noch bei der Oxydation mit Salpetersäure ein gut charakterisiertes Produkt, dagegen beim Aufkochen mit verd. Ammoniak nach anfänglicher Lösung reichlich 2-Amino-3,5-dinitro-anisol, C₆H₂(OCH₃)(1)(NH₂)(2)(NO₂)₂(3,5), in rotbraunen Nadelchen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 177° schmolzen¹³⁾.

0.0628 g Sbst.: 0.0911 g CO₂, 0.0207 g H₂O. — 0.0804 g Sbst.: 13.95 ccm N (18°, 731 mm).

C₇H₇O₆N₃. Ber. C 39.43, H 3.31, N 19.72. Gef. C 39.57, H 3.69, N 19.58.

V. 3-Hydroxylamino-2.4.6-trinitro-toluol (V).

10.3 g = 0.04 Mol. 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol vom Schmp. 92°¹⁴⁾ werden in 80 ccm heißem Alkohol gelöst und mit der heißen Lösung der äquimolekularen Menge Hydroxylamin in 120 ccm Alkohol versetzt. Das Gemisch färbt sich sofort tiefbraun, wird aber auf dem siedenden Wasserbade bald wieder heller und schließlich orange-gelb. Schon nach 1/4 Stde. ist die Umsetzung beendet¹⁵⁾. Ihr Produkt bleibt beim Verdunsten des Alkohols in braunen Krusten zurück, die wiederholt mit kaltem Benzol ausgezogen, dann unter vorsichtigem Erwärmen in Alkohol gelöst und aus der filtrierten Flüssigkeit durch Verdünnen bis zu beginnender Trübung wieder gefällt wurden. So bekommt man das reine 3-Hydroxylamino-2.4.6-trinitro-toluol in dunkelgelben, bei 99° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzenden Krystallen.

0.0851 g Sbst.: 0.1024 g CO₂, 0.0204 g H₂O. — 0.0801 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 747 mm).

C₇H₈O₇N₄. Ber. C 32.57, H 2.34, N 21.72. Gef. C 32.83, H 2.68, N 21.66.

Das Hydroxylamin ist monatelang haltbar, ohne sich merklich zu verändern. Es löst sich in Alkalilauge und Ammoniak mit tief rotbrauner Farbe. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich auch beim Erwärmen oder längerem Stehen kein 3-Amino-2.4.6-trinitro-toluol ab.

3-Acetylhydroxylamino-2.4.6-trinitro-toluol krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 121°.

0.0658 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 752 mm). — C₉H₈O₈N₄. Ber. N 18.67. Gef. N 18.49.

¹³⁾ Nach Blanksma (a. a. O.): Schmp. 174°, nach Meldola und Hey (C. 1907, II 1501): 181°.

¹⁴⁾ Aus *m*-Kresol-methyläther durch Nitrieren (Blanksma, C. 1903, I 78).

¹⁵⁾ Bei längerem Kochen verwandelt sich das Hydroxylamin in ein dunkelbraunes Harz, aus dem sich weder 3-Amino-2.4.6-trinitro-toluol (siehe dazu Borsche, B. 56, 1939 [1923]) noch ein anderer krystallisierter Stoff abscheiden ließ.

2.3.4.6-Tetranitro-toluol, $C_6H(CH_3)(I)(NO_2)_4$ (2.3.4.6).

1 g des Hydroxylamins wird bei Zimmertemperatur in 10 ccm Salpetersäure (D. 1.52) eingetragen. Dabei entsteht eine leuchtend grüne Lösung, die aber beim Erhitzen auf dem Wasserbad bald hellgelb wird. Nach 4 Stdn. läßt man abkühlen, gießt auf Eis und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig + Wasser um. Er bildet danach weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 135⁰.

3.269 mg Sbst.: 3.714 mg CO₂, 0.608 mg H₂O. — 0.0824 g Sbst.: 14.6 ccm N (21⁰, 750 mm).

C₇H₄O₈N₄. Ber. C 30.88, H 1.50, N 20.60. Gef. C 31.00, H 2.08, N 20.30.

109. Ad. Grün und Richard Limpächer:

Über den Verlauf der Substitutionsreaktionen bei Halogenhydrinen.

(I. Mitteilung.)

[Aus d. Hauptlaborat. d. Georg-Schicht-A.-G., Aussig a. d. E.]

(Eingegangen am 20. Februar 1926.)

Über die Umsetzungen der Halogenhydrine, bei welchen Halogen durch irgendeine Atomgruppe ersetzt wird, sind wir noch nicht genügend unterrichtet. Die ursprüngliche Auffassung, daß sie durchwegs einfache Austauschreaktionen sind, wurde bereits in mehreren Fällen widerlegt, in anderen wenigstens angezweifelt. Das letztere gilt auch für die Reaktionen der Glycerin-halogenhydrine mit fettsauren Salzen, die für die Synthese von Fetten früher unentbehrlich waren und auch heute noch wichtig sind. So haben Abderhalden und Eichwald¹⁾, dann mit besonderem Nachdruck Emil Fischer, Bergmann und Bärwind²⁾ darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung eines fettsauren Salzes auf ein Glycerin-halogenhydrin intermediär Glycid (Epihydrin-alkohol, γ -Oxy-propylen-oxyd) und freie Säure entstehen könnten, die sich erst weiterhin unter Aufspaltung des Dreirings aneinanderlagern. In diesem Fall könnte das Acyl-oxy-Radikal natürlich sowohl an das früher mit dem Halogen verbundene Kohlenstoffatom treten, als auch an die Stelle der Hydroxylgruppe; man darf also nicht ohne weiteres aus der Konstitution des Ausgangsproduktes auf die des erhaltenen Glycerids schließen. Nachdem die Entscheidung dieser Frage für unser engeres Arbeitsgebiet von besonderem Interesse und auch darüber hinaus von einigem Belang ist, nahmen wir die bisher fehlende experimentelle Prüfung in Angriff und untersuchten zunächst den einfachsten Fall, die Umsetzung zwischen Glycerin-monohalogenhydrin und fettsaurem Salz.

van Rhomburg³⁾, Krafft⁴⁾ und Guth⁵⁾ zeigten, daß durch Einwirkung der Silber- und Alkalisalze verschiedener Säuren auf Glycerin- α -monochlorhydrin Monoglyceride entstehen, die seinerzeit natürlich als die α -Verbindungen angesehen wurden. Für unsere Versuche wählten wir an Stelle der Chlorverbindung das unter viel milderer Bedingungen reagierende α -Monojodhydrin, das schon van Eldik-Thieme⁶⁾ sowie Fischer, Bergmann und Bärwind (a. a. O.) anwendeten. Was die zweite Reaktions-

1) B. 48, 1849 [1916].

2) B. 53, 1589 [1920].

3) R. 1, 186 [1882].

4) B. 36, 4339 [1903].

5) Z. Biol. 44, [N. F.] 26, I 78 [1903].

6) J. pr. [2] 85, 284 [1912].