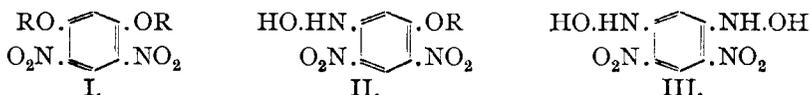


**182. W. Borsche und B. Feske:**  
**Über β-Polynitroaryl-hydroxylamine, IV.: Über 1.3-Dihydroxylamino-4.6-dinitro-benzol.**

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 6. März 1926.)

In der III. Mitteilung über β-Polynitroaryl-hydroxylamine<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß .OCH<sub>3</sub> bzw. .OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> nicht nur in den Äthern des einfachsten 2.4-Dinitro-phenols, sondern auch in verschiedenen seiner Substitutionsprodukte gut austauschbar gegen .NH.OH ist. Wir haben uns im Anschluß daran gefragt, ob sich auf gleiche Weise aus den Äthern des 4.6-Dinitro-resorcins (I) 1.3-Dihydroxylamino-4.6-dinitro-benzol (III) auf dem Wege I→II→III gewinnen lassen würde.



Bei der Veränderlichkeit der Monohydroxylamino-dinitro-benzole schien uns die Aussicht darauf ziemlich gering, um so geringer, als nach dem Verhalten des 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzols bei ähnlichen Umsetzungen damit zu rechnen war, daß der Austausch des .OR in den Hydroxylamino-dinitrophenoläthern (II) sich nicht so glatt vollziehen würde wie der Austausch eines .OR in den Dinitro-resorcinäthern. 3-Hydroxylamino-4.6-dinitro-anisol (II., R = CH<sub>3</sub>) reagierte in der Tat unter den üblichen Bedingungen nicht weiter mit Hydroxylamin. Dagegen haben wir aus 3-Hydroxylamino-4.6-dinitro-1-phenoxybenzol (II., R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) den gesuchten Stoff III erhalten, wenn auch immer nur in wenig befriedigender Ausbeute.

Über die Eigenschaften dieses ersten Dihydroxylamino-benzols berichten wir Näheres im Versuchsteil der vorliegenden Arbeit. Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure wird es zu dem bis dahin noch unbekanntem und auf den bisher bekannten Wegen wohl auch kaum zugänglichen 1.2.4.5-Tetra-nitro-benzol (IV) oxydiert. Hydroxylamino-dinitro-anisol und Hydroxylamino-dinitro-phenoxybenzol haben uns dadurch überrascht, daß sie sich in



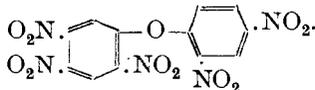
ihrem Verhalten gegen Basen nicht den anderen in der III. Mitteilung beschriebenen kernsubstituierten β-Dinitrophenyl-hydroxylaminen anschließen. Sie werden nämlich durch sie nicht unter Bildung von Amino-dinitrophenoläthern zersetzt, sondern vereinigen sich mit ihnen, wie das nicht weiter substituierte β-[2.4-Dinitro-phenyl]-hydroxylamin, zu salzartigen Verbindungen. Die von dem Anisol-Derivat abgeleiteten sind die beständigeren. Wir haben von diesen die Ammoniumverbindung analysiert, die in ihrer Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>) vollkommen dem Ammoniumsalz des β-[2.4-Dinitro-phenyl]-hydroxylamins, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>), entspricht, ferner eine Anilin-Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und eine Hydrazin-Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Letztere verdient besonderes Interesse, weil sie sich beim Kochen ihrer alkohol. Lösung alsbald in [3-Hydr-

<sup>1)</sup> B. 59, 683 [1926].

oxylamino-4.6-dinitro-phenyl]-hydrazin (V) verwandelt, in dem drei verschiedene Arten von Stickstoff-Radikalen,  $\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ ,  $\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$  und  $\cdot\text{NO}_2$ , an einem Benzolkern haften. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert Hydroxylamino-dinitro-anisol das 2.4.5-Trinitro-anisol (VI) von Vermeulen<sup>2)</sup>, Hydroxylamino-dinitro-phenoxybenzol den 2.4.5-Trinitro-



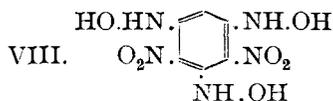
VI.



VII.

phenol-[2'.4'-dinitro-phenyl]-äther (VII), indem gleichzeitig zwei  $\text{NO}_2$  in den nicht substituierten Benzolkern eintreten.

Nachdem uns die Darstellung des Dihydroxylamino-dinitro-benzols gelungen war, haben wir schließlich noch versucht, auf ähnliche Weise auch zum 1.3.5-Trihydroxylamino-dinitro-benzol (VIII) zu kommen, aber



VIII.



IX.

vergeblich. Beim Erwärmen von Dinitro-phloroglucin-triphenyläther mit alkohol. Hydroxylamin-Lösung erhielten wir neben undefinierbaren Zersetzungsprodukten in der Hauptsache das unangegriffene Ausgangsmaterial zurück, das sich in Form des schwerlöslichen Dinitro-phloroglucin-tris-[dinitro-phenyl]-äthers (IX) besonders bequem aus dem Reaktionsgemisch abscheiden ließ.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. $\beta$ -[4.6-Dinitro-3-methoxy-phenyl]-hydroxylamin, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ (II., $\text{R} = \text{CH}_3$ ).

8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 120 ccm Alkohol werden mit einer Lösung von 2.6 g Natrium in 40 ccm Alkohol versetzt und noch heiß zu einer heißen Lösung von 11.9 g 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther vom Schmp.  $157^\circ$  (aus 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol durch 2 Mol. Natrium-methylat) in 80 ccm Alkohol gefügt. Das Ganze erwärmt man 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Dabei geht die anfänglich dunkelgrüne Farbe des Gemisches allmählich in Dunkelbraun über. Beim Eindunsten hinterläßt es leuchtendrote Krusten, die um  $130^\circ$  schmelzen. Sie lösen sich leicht mit tiefbrauner Farbe in verd. Natronlauge. Aus der Lösung fällt verd. Schwefelsäure das Hydroxylamin in gelben Flocken. Durch wiederholtes Aufnehmen mit Essigester und Ausfällen mit Ligroin weiter gereinigt, bildet es gelbe Nadelchen, die bei  $103^\circ$  unter starker Zersetzung schmelzen. Es läßt sich in diesem Zustande wochenlang unverändert aufbewahren.

0.0792 g Sbst.: 0.1072 g  $\text{CO}_2$ , 0.0245 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0735 g Sbst.: 11.8 ccm N ( $20^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ . Ber. C 36.68, H 3.08, N 18.31. Gef. C 36.93, H 3.46, N 18.60.

Bei einem Parallelversuch, bei dem wir auf 1 Mol. des Dimethyläthers nur 1 Mol. Hydroxylamin angewandt hatten, blieb der Äther größtenteils unangegriffen.

O-Benzoyl- $\beta$ -[4.6-dinitro-3-methoxy-phenyl]-hydroxylamin kommt aus heißem Alkohol in braunen Krystallen heraus und schmilzt bei  $131^\circ$ .

<sup>2)</sup> C. 1912, I 724.

0.0777 g Subst.: 0.1430 g CO<sub>2</sub>, 0.0255 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.44, H 3.33. Gef. C 50.21, H 3.67.

β-[4.6-Dinitro-3-methoxy-phenyl]-hydroxylamin-methyläther, aus dem Hydroxylamin durch Methylieren mit Natronlauge und Dimethylsulfat gewonnen, löst sich leicht in Methylalkohol und wird daraus durch vorsichtiges Verdünnen in grünlichbraunen, bei 135° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen gefällt.

0.0740 g Subst.: 10.95 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 17.30. Gef. N 17.15.

Zur Darstellung der Ammoniumverbindung erhitzt man 1 g des Hydroxylamins mit 15 ccm ammoniakalischer Ammoniumacetat-Lösung bis zum Sieden, filtriert heiß und überläßt das Filtrat bis zum nächsten Tage sich selbst. Sie setzt sich dann allmählich in schwarzbraunen Nadelchen ab, die sich bei 113° unter Zersetzung verflüssigen.

0.0832 g Subst.: 0.1068 g CO<sub>2</sub>, 0.0282 g H<sub>2</sub>O. — 0.0676 g Subst.: 11.65 ccm N (15°, 756 mm).

2 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>. Ber. C 35.36, H 3.60, N 20.63. Gef. C 35.02, H 3.79, N 20.79.

Die Anilin-Verbindung setzt sich in leuchtend roten Nadeln ab, wenn man 1 g des Hydroxylamins unter vorsichtigem Erwärmen in 15 ccm Anilin löst und in einer flachen Schale zur Krystallisation hinstellt. Sie schmelzen nach dem Auswaschen mit Äther bei 116° und verwandeln sich bei längerem Aufbewahren im Exsiccator allmählich wieder in das gelbe Hydroxylamin zurück.

0.0878 g Subst.: 0.1562 g CO<sub>2</sub>, 0.0363 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 48.44, H 4.38. Gef. C 48.53, H 4.63.

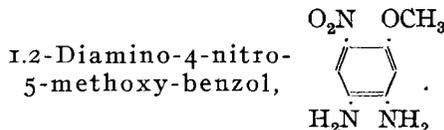
β-[4.6-Dinitro-3-methoxy-phenyl]-hydroxylamin-Hydrazin.

Man löst 1 g des Hydroxylamins in 20 ccm warmem Alkohol und fügt dazu 0.3 g Hydrazin-Hydrat. Aus dem schwarzbraunen Gemisch scheiden sich nach wenigen Augenblicken zu Büscheln vereinigte, violett schimmernde Nadelchen ab, die nach dem Auswaschen mit Alkohol analysenrein sind. Sie zersetzen sich, nachdem ihre Farbe kurz vorher in ein liches Braun übergegangen ist, bei 170°.

0.0570 g Subst.: 0.0674 g CO<sub>2</sub>, 0.0220 g H<sub>2</sub>O. — 0.0786 g Subst.: 18.0 ccm N (15°, 754 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 32.17, H 4.25, N 26.82. Gef. C 32.26, H 4.32, N 26.93.

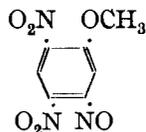
Erhält man die Mischung nach dem Hinzufügen des Hydrazins einige Minuten im Sieden, so geht das Salz wieder in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich nunmehr β-[3-Hydrazino-4.6-dinitro-phenyl]-hydroxylamin (V) als braunes Krystallmehl ab. Näheres über dieses siehe später.



Durch Reduktion von [Dinitro-methoxy-phenyl]-hydroxylamin mit Schwefelammonium dargestellt und gereinigt, wie a. a. O. beschrieben, krystallisiert aus heißem Wasser in dunkelroten Nadeln und schmilzt bei 184°.

0.0546 g Subst.: 0.0921 g CO<sub>2</sub>, 0.0257 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 45.90, H 4.96. Gef. C 46.02, H 5.26.

3-Nitroso-4,6-dinitro-  
anisol,

Aus 1.15 g Ausgangsmaterial in 10 ccm Eisessig durch Oxydation mit 0.66 g Chromtrioxyd, unter Kühlung mit Eiswasser. Aus Eisessig orangefarbene Krystalle, die sich bei 158° zu einer grünen Schmelze verflüssigen.

0.0618 g Sbst.: 0.0840 g CO<sub>2</sub>, 0.0133 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 37.00, H 2.22. Gef. C 37.08, H 2.41.

3,4,6-Trinitro-anisol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·OCH<sub>3</sub> (VI).

1 g des Hydroxylamins wird in 5 ccm Salpetersäure (D. 1.52) 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis und kristallisiert das Rohprodukt einige Male aus Eisessig + Wasser um. Dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 104° (Vermeulen a. a. O.: Schmp. 106–107°).

0.0622 g Sbst.: 0.0784 g CO<sub>2</sub>, 0.0133 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 34.57, H 2.07. Gef. C 34.39, H 2.39.

II.  $\beta$ -[4,6-Dinitro-3-phenoxy-phenyl]-hydroxylamin,  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (II., R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Dieser Stoff entsteht als Hauptprodukt, wenn man 4,6-Dinitroresorcin-diphenyläther<sup>3)</sup> unter denselben Bedingungen wie den Dimethyläther mit 2 Mol. Hydroxylamin umsetzt. Beim Verdunsten der anfänglich tiefgrünen, schließlich braungelben Reaktionsflüssigkeit bleiben rotviolette Krystallkrusten zurück, die durch Auswaschen mit kaltem Benzol vom Phenol befreit und danach mit dem gleichen Lösungsmittel zum Sieden erhitzt werden. Man saugt heiß von einem dunkelbraunen krystallinen Rückstand<sup>4)</sup> ab und verdünnt das Filtrat mit dem halben Volumen Ligroin. Beim Erkalten scheidet sich daraus [Dinitro-phenoxy-phenyl]-hydroxylamin in langen, gelben Nadeln ab, die bei 116° unter Zersetzung schmelzen. Diese gelben Nadeln sind aber unbeständig. Überläßt man sie in der Mutterlauge sich selbst, so treten nach einigen Tagen<sup>5)</sup> neben ihnen leuchtendrote Büschel derberer Nadeln auf, die sich auf Kosten der gelben ständig vermehren und schließlich allein übrig bleiben. Sie schmelzen bei 108° und können durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin wieder in die höher schmelzende labile Form umgewandelt werden.

0.0570 g Sbst.: 0.1038 g CO<sub>2</sub>, 0.0172 g H<sub>2</sub>O. — 0.0684 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 749 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 49.47, H 3.12, N 14.47. Gef. C 49.66, H 3.38, N 14.61.

Auch dieses Hydroxylamin ist in reinem Zustande wochenlang unverändert haltbar. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe, die im Verlauf einiger Minuten über Dunkelbraun in Tiefgrün umschlägt.

<sup>3)</sup> Aus 4.6 g Natrium in 200 g Phenol und 23.7 g 4,6-Dinitro-1,3-dichlorbenzol durch 1-tägiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Das Phenol wird im Dampfstrom abdestilliert und der nichtflüchtige Rückstand aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert. Farblose, derbe Nadeln, Schmp. 129°. Ausbeute 28–30 g.

0.0906 g Sbst.: 0.2025 g CO<sub>2</sub>, 0.0302 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.35, H 3.44. Gef. C 60.98, H 3.73.

<sup>4)</sup> Dihydroxylamino-dinitro-benzol; siehe später!

<sup>5)</sup> oder sofort, wenn man mit der stabilen Form impft.

O-Acetyl- $\beta$ -[4,6-dinitro-3-phenoxy-phenyl]-hydroxylamin krystallisiert in gelben Nadeln aus, wenn man 1 g des Hydroxylamins mit 8 ccm Acetanhydrid erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, und dann bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Sie schmelzen nach dem Waschen mit Äther bei 149°.

0.0720 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 751 mm). —  $C_{14}H_{11}O_7N_3$ . Ber. N 12.61. Gef. N 12.83.

Löst man das Hydroxylamin (0.5 g) bei 40—50° in Alkohol und fügt zu der Lösung einige Kubikzentimeter konz. Ammoniak, so färbt sie sich schwarzbraun und setzt beim Erkalten stahlblau schimmernde, schwarze Krystalle einer Ammoniumverbindung ab, die bei 114° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind nur in einer Ammoniak-Atmosphäre längere Zeit beständig. An der Luft liegend, beginnen sie sehr bald von der Oberfläche her sich braungelb zu färben und zu verwittern. Schließlich bleibt reines [Dinitro-phenoxy-phenyl]-hydroxylamin zurück:

0.0589 g Sbst.: 0.1074 g  $CO_2$ , 0.0180 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_9O_6N_3$ . Ber. C 49.47, H 3.12. Gef. C 49.74, M 3.41.

Etwas haltbarer ist die entsprechende Hydrazin-Verbindung, die auf Zusatz von Hydrazin-Hydrat zur alkohol. Lösung des Hydroxylamins sofort in schwarzen Kryställchen mit violetter Oberflächenreflex ausfällt. Sie zersetzt sich bei 193°.

0.0753 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{12}H_9O_6N_3, N_2H_4$ . Ber. N 21.67. Gef. N 21.48.

Kocht man dagegen die mit etwas mehr als 1 Mol. Hydrazin-Hydrat versetzte alkohol. Lösung des Hydroxylamins einige Minuten, bis die Fällung wieder verschwunden ist, so krystallisieren daraus beim Erkalten orangefelbe Nadeln von [3-Hydroxylamino-4,6-dinitro-phenyl]-hydrazin (V). Sie zersetzen sich nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol explosionsartig bei 214°.

0.0771 g Sbst.: 0.0897 g  $CO_2$ , 0.0260 g  $H_2O$ . — 2.219 mg Sbst.: 0.600 ccm N (21°, 711 mm).

$C_6H_8O_5N_5$ . Ber. C 31.32, H 3.51, N 30.47. Gef. C 31.74, H 3.77, N 30.53.

1,2,4-Trinitro-5-[2',4'-dinitro-phenoxy]-benzol,  $C_{12}H_5O_{11}N_5$  (VII), entsteht, wenn man 1 g Hydroxylamino-dinitro-phenoxybenzol mit 10 ccm Salpetersäure (D. 1.52) 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Es kommt aus seiner Lösung in Eisessig nach vorsichtigem Verdünnen in bräunlichgelben, würfelförmigen Krystallen heraus und schmilzt bei 186.5°.

0.0612 g Sbst.: 0.0826 g  $CO_2$ , 0.0093 g  $H_2O$ . — 0.0848 g Sbst.: 13.0 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{12}H_5O_{11}N_5$ . Ber. C 36.45, H 1.28, N 17.73. Gef. C 36.78, H 1.70, N 17.79.

### III. $\beta, \beta'$ -[4,6-Dinitro-phenylen-1,3]-dihydroxylamin, $C_6H_6O_6N_4$ (III).

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Dihydroxylamin nicht in einer Operation aus Dinitro-resorcin-diphenyläther darzustellen, sondern die beiden Phenoxygruppen nacheinander gegen  $\cdot NH(OH)$  auszutauschen, wie folgt:

17.6 g des Äthers in 80 ccm Alkohol werden 4 Stdn. mit der Hydroxylamin-Lösung (90 ccm) aus 4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat gekocht, filtriert und eingedunstet. Der Rückstand wird erneut mit 80 ccm Alkohol aufgenommen und wie vorher mit der Hydroxylamin-Lösung aus 8 g Chlorhydrat in Reaktion gebracht. Man saugt heiß ab und läßt bei gewöhnlicher Temperatur in einer geräumigen Schale eintrocknen. So erhält man das rohe Dihydroxylamin in phenol-durchtränkten, schwarzen Krusten. Sie werden

nacheinander mit Benzol und mit Alkohol ausgekocht. Ersteres löst nur die Verunreinigungen. Aus letzterem krystallisiert nach dem Anspritzen mit Wasser das Hauptprodukt der Reaktion in braungelben Nadelchen, die sich bei 184° explosionsartig zersetzen und nach den Analysenergebnissen exsiccator-trocken noch 1 Mol. Wasser enthalten.

0.0622 g Sbst.: 0.0710 g CO<sub>2</sub>, 0.0208 g H<sub>2</sub>O. — 0.0671 g Sbst.: 13.05 ccm N (15°, 744 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 29.03, H 3.25, N 22.59. Gef. C 29.26, H 3.52, N 22.57.

Dinitro-phenylen-dihydroxylamin hält sich in reinem Zustande monatelang, ohne sich merklich zu verändern. Es ist ähnlich wie Dinitro-phenoxy-phenylhydroxylamin dimorph. Läßt man seine Lösung in verd. Alkohol einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet es sich daraus allmählich in ziegelroten, dicken Tafeln ab. Sie schmelzen bei 172° unter Zersetzung und lassen sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser wieder in die bei 184° verpuffenden, orangegelben Nadeln zurückverwandeln. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure zeigt es dieselben Farbenreaktionen wie die Phenoxyverbindung. In verd. Natronlauge oder verd. Ammoniak löst es sich mit tief rotbrauner Farbe. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Erwärmen kein 1.3-Diamino-4.6-dinitro-benzol ab.

Aus seiner Lösung in warmem Essigsäure-anhydrid krystallisieren nach einiger Zeit lange, gelbe Nadeln von Diacetyl-dinitrophenylen-dihydroxylamin, vermutlich C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH.O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171°.

0.0606 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 751 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 17.84. Gef. N 17.58.

Unsere Bemühungen, Dihydroxylamino-dinitro-benzol auf die übliche Weise zu 1.3-Dinitroso-4.6-dinitro-benzol zu oxydieren, waren vergeblich. Nach Zugabe der Chromtrioxyd-Lösung trat alsbald eine von langsamer Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein, die sich auch durch sorgfältige Kühlung nicht verhindern ließ. Dagegen scheint sich die Dinitrosoverbindung vorübergehend zu bilden, wenn man das Dihydroxylamin in die 10-fache Menge kalter Salpetersäure (D. 1.52) einträgt. Es löst sich darin mit leuchtend grüner Farbe. Beim Erwärmen geht diese über Braun in Gelb über. Wir haben die Lösung über diesen Punkt hinaus im ganzen 1½ Stdn. bei Wasserbad-Temperatur gehalten, erkalten lassen und durch Einrühren in Eiswasser ausgefällt. Der Niederschlag setzte sich aus verd. Alkohol in hellgelben, bei 188° schmelzenden Kryställchen ab und erwies sich durch seinen N-Gehalt als das gesuchte 1.2.4.5-Tetranitro-benzol (IV).

0.0525 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 751 mm). — C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 21.71. Gef. N 21.57.

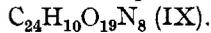
#### IV. Versuche zur Darstellung von Dinitro-*symm.*-trihydroxylamino-benzol C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (VIII).

Wie wir schon vorhin erwähnten, haben unsere Versuche, im Dinitro-phloroglucin-triphenyläther eine oder mehrere Phenoxy-Gruppen gegen Hydroxylamin-Reste auszutauschen, bisher noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt, obgleich wir dabei sowohl die Menge des Hydroxylamins wie auch die Kochdauer des Reaktionsgemisches mehrfach abänderten. Wir kommen an dieser Stelle aber noch einmal auf sie zurück, um die unlängst<sup>6)</sup> von Borsche und Trautner veröffentlichten Angaben über Dinitro-phloroglucin-

<sup>6)</sup> A. 447, 11 [1926].

triphenyläther durch einige neue Beobachtungen zu ergänzen. Schon Trautner hat bei der Untersuchung des Stoffes Anzeichen für Dimorphie gefunden, ohne ihnen weiter nachzugehen<sup>7)</sup>. Unsere Präparate davon, von deren Reinheit wir uns durch die Analyse überzeugt hatten, schmolzen, aus ihrer langsam erkaltenden Lösung in siedendem Alkohol auskrystallisiert, bei 107° (Form I), durch rasches Abkühlen abgeschieden, dagegen bei 87° (Form II). Wurde eine Probe von Form II auf dem Wasserbade erwärmt, so verflüssigte sie sich zunächst, erstarrte dann wieder und schmolz nunmehr bei 107°. Ein Gewichtsverlust (Abgabe von Krystall-Alkohol) trat dabei nicht ein. Form II erwies sich ferner als stark licht-empfindlich. Sie blieb, im Dunkeln aufbewahrt, wochenlang unverändert, färbte sich aber schon im zerstreuten Tageslicht von der Oberfläche her bald dunkel blaugrau, ohne daß die Lage des Schmelzpunktes dadurch nachweisbar beeinflußt worden wäre<sup>8)</sup>.

Dinitro-phloroglucin-tris-[dinitro-phenyl]-äther,



Trägt man 2 g Dinitro-phloroglucin-triphenyläther in 10 ccm Salpetersäure (D. 1.52) ein, so löst er sich unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden. Man erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbad, gießt nach dem Erkalten auf Eis und löst die Fällung nach dem Auswaschen und Trocknen in warmem Nitrobenzol. Sie krystallisiert daraus beim Anspritzen mit Alkohol in gelblich-weißen Nadeln vom Schmp. 279°.

2.798 mg Sbst.: 4.129 mg CO<sub>2</sub>, 0.443 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1238 g Sbst.: 17.0 ccm N (18°, 756 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>O<sub>19</sub>N<sub>8</sub>. Ber. C 40.30, H 1.40, N 15.70. Gef. C 40.26, H 1.77, N 16.04.

### 183. Karl Josephson: Die Enzyme des Emulsins (II.).

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

In der vorigen Mitteilung über die Enzyme des Emulsins<sup>1)</sup> wurden Versuche beschrieben, welche die Scheidung der β-Glucosidase von der in den Mandeln vorkommenden Amylase bezweckten. Durch vergleichende Versuche über die β-Glucosidase- und Amylase-Wirkung wurde festgestellt, daß das Stärke-Spaltungsvermögen gewisser Emulsin-Präparate nicht auf das 1.4-β-Glucosid spaltende Enzym<sup>2a)</sup> zurückgeführt werden kann.

Bei den damals vorgenommenen Reinigungsoperationen war besonders die Adsorption mit Tonerdehydrat benutzt worden. Obwohl das Aluminiumhydroxyd ein ziemlich geringes Adsorptionsvermögen für die β-Glucosidase in den durch eine Alkohol-Fällung gereinigten Emulsin-Lösungen

<sup>7)</sup> Dissertation, S. 58 (Göttingen 1922).

<sup>8)</sup> Über Beobachtungen gleicher Art am 2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther, dessen Umsetzungen wir zur Zeit untersuchen, siehe Beilstein, Handbuch, 4. Aufl., Bd. VI, S. 827.

<sup>1)</sup> B. 58, 2726 [1925].

<sup>2a)</sup> Nach der letzten Arbeit von Charlton, Haworth und Peat, Soc. 129, 89 [1926], wäre das bisher als 1.4-β-Glucosidase bezeichnete Enzym als 1.5-β-Glucosidase zu formulieren.