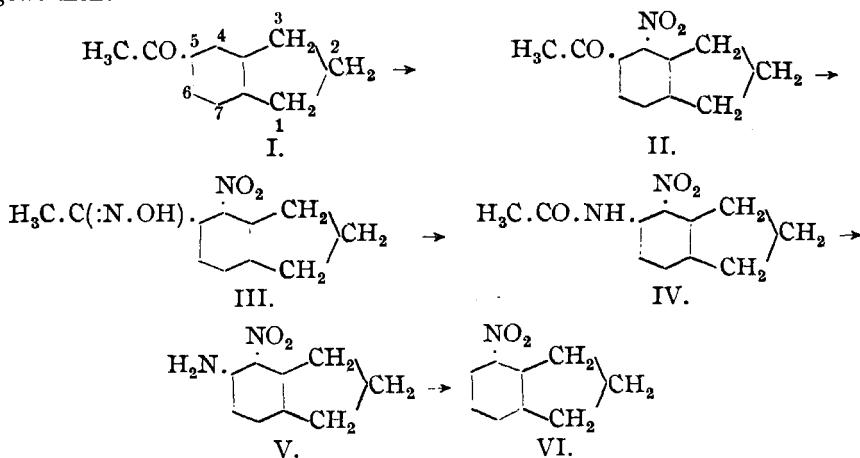


**298. W. Borsche und A. Bodenstein: Über Hydrinden (III.)<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Allgem. Chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. Juli 1926.)

Die Nitrierung des Hydrindens führt bekanntlich zu einem Gemisch von 4- und 5-Nitro-hydrinden, dessen Zerlegung in die Einzelbestandteile bisher ebensowenig gelungen ist wie die Trennung der zugehörigen Amine. Von letzteren kann aber wenigstens die 5-Verbindung nach dem Verfahren von F. Mayer und Gillig<sup>2)</sup> aus dem rohen Amino-hydrinden in reinem Zustande gewonnen werden. Sie ist ferner leicht zugänglich aus dem Oxim des 5-Acetyl-hydrindens durch Beckmannsche Umlagerung<sup>3)</sup>. Aus 5-Acetyl-hydrinden haben Borsche und John auch zuerst kleine Mengen von 4-Nitro- bzw. 4-Amino-hydrinden auf folgendem Wege gewonnen:



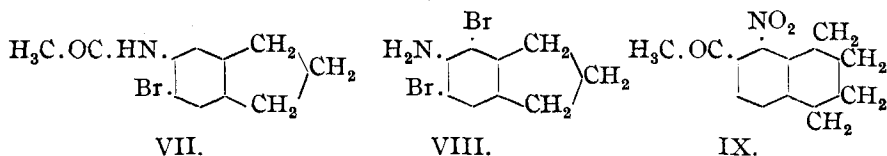
Diese Versuche wurden ihrerzeit ausdrücklich als vorläufige bezeichnet. Wir haben sie inzwischen mit größeren Materialmengen wiederholt und können nunmehr die Angaben von Borsche und John nach verschiedenen Richtungen berichtigen und ergänzen. Reines 5-Acetyl-4-nitro-hydrinden (II) schmilzt, wie wir fanden, nicht bei 51–52<sup>0</sup>, sondern bei 82<sup>0</sup><sup>4)</sup>, das Oxim (III) daraus bei 171<sup>0</sup>, 4-Nitro-5-acetamino-hydrinden (IV) bei 107<sup>0</sup>. Bequemer als vom Acetyl-hydrinden aus gewinnt man es durch Nitrieren von 5-Acetamino-hydrinden. Das 5-Amino-4-nitro-hydrinden

<sup>1)</sup> II. Mitteilung: Borsche und John, B. 57, 656 [1924].

<sup>2)</sup> siehe H. Gillig, Studien in der Reihe des Diphenyls usw., Dissertat., Frankfurt a. M. 1923, S. 50, 51.      <sup>3)</sup> Borsche und John, a. a. O.

<sup>4)</sup> Der scheinbar einheitliche Stoff vom Schmp. 51–52<sup>0</sup>, den John beim Umkristallisieren von rohem Acetyl-nitro-hydrinden erhielt, ist in Wirklichkeit ein konstant schmelzendes Gemisch aus 4- und aus 6-, vielleicht auch noch 7-Nitro-5-acetyl-hydrinden. Denn das ebenfalls scheinbar einheitliche Oxim daraus liefert bei der Umlagerung und Entacetylierung neben wenig reinem 4-Nitro-5-amino-hydrinden (V) in der Hauptsache den Johnsen Stoff vom Schmp. 92–93<sup>0</sup>, aus dem wir durch Entfernung der Aminogruppe ein nur zum Teil erstarrendes, durch 6-(=5-)Nitroderivat verunreinigtes 4-Nitro-hydrinden bekamen.

daraus (V) verflüssigt sich bei 128—129°. Durch Entaminieren liefert es reines 4-Nitro-hydrinden (VI) vom Schmp. 40°.



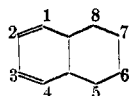
Wird 5-Acetamino-hydrinden in Eisessig bromiert, so bildet sich recht glatt 5-Acetyl-6-brom-hydrinden (VII), denn die Elimination der Acetamino-Gruppe führt zu demselben Brom-hydrinden wie der Austausch von  $\text{NH}_2$  gegen Br im 5-Amino-hydrinden. Weiteres Brom wird von der Acetamino-Verbindung nur schwierig aufgenommen. Dagegen gibt 5-Amino-hydrinden selbst in Chloroform mit 2  $\text{Br}_2$  leicht ein Dibrom-Substitutionsprodukt, das beide Brom-Atome recht fest gebunden und demnach jedenfalls im Benzol-Kern, vermutlich in 4 und 6 (VIII), enthält. Das Dibrom-hydrinden daraus ist bei Zimmer-Temperatur flüssig, aber durch ein schön krystallisierendes Dinitro-Derivat bequem zu charakterisieren.

Schließlich haben wir im Zusammenhange mit den eben besprochenen noch einige Vergleichsversuche in der Tetralin-Reihe angestellt. Einmal lag uns daran, zu erfahren, ob bei der Nitrierung von  $\beta$ -Acetyl-tetralin ähnlich reichlich die  $\alpha$ -Nitro-Verbindung (IX) entstände wie aus  $\beta$ -Acetyl-hydrinden. Sie war in der Tat wiederum das einzige der möglichen Isomeren, das wir aus dem Rohprodukt rein abscheiden konnten. Ihre Konstitution wird durch das Verhalten des zugehörigen Oxims bei der Beckmannschen Umlagerung bewiesen. Es geht dabei in das schon von Schroeter<sup>5)</sup> beschriebene 5-Nitro-6-acetamino-tetralin<sup>6)</sup> über. Zweitens wollten wir gern wissen, ob die *Bz*-Brom-tetraline ähnlich träge mit Magnesium reagieren wie 5-Brom-hydrinden. Wir haben sie nach Smith<sup>7)</sup> aus  $\beta$ -Amino-tetralin dargestellt, die  $\alpha$ -Verbindung durch Bromieren usw. von  $\beta$ -Acetamino-tetralin (das sich also bei dieser Substitutions-Reaktion anders verhält als  $\beta$ -Acetamino-hydrinden!), die  $\beta$ -Verbindung aus dem freien Amin über das Diazoniumbromid. Letztere haben wir bisher auch mit aktiviertem Mg nicht grignardieren können.  $\alpha$ -Brom-tetralin reagiert dagegen gut und gab etwa 50% d. Th. an Tetralin-5-carbonsäure<sup>8)</sup>.

<sup>5)</sup> A. **426**, 67 [1922].

<sup>6)</sup> Von Schroeter als 1-Nitro-2-acetamino-tetralin bezeichnet, entsprechend

folgender Bezifferung des Tetralins:



Naphthalins zum Tetralin der Substitution des Tetralins vorausgeht (Tetralin = 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin), halte ich es für richtiger, im hydrierten Ring mit der Zählung zu beginnen, wie es auch in M. M. Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen und in den „Literatur-Registern“ geschieht.

Borsche.

<sup>7)</sup> C. **1904**, II 116, 338.

<sup>8)</sup> Zuerst beschrieben von Bamberger und Bordt, B. **22**, 630 [1889].

### Beschreibung der Versuche.

#### I. 4-Nitro- und 4-Amino-hydrinden.

##### 5-Acetyl-4-nitro-hydrinden, $C_{11}H_{11}O_3N$ (II).

10 g reines 5-Acetyl-hydrinden (Sdp.<sub>11</sub> 134–135°, Sdp.<sub>748</sub> 267–268°) werden in 100 ccm eiskalter konz. Schwefelsäure gelöst. Zu der auf –12° abgekühlten Lösung werden unter Turbinieren 10 ccm Schwefelsäure + 3 ccm Salpetersäure ( $d = 1.5$ ) so langsam getropft, daß die Temperatur während der Nitrierung immer unter 0° bleibt. Man läßt 2 Stdn. stehen und gießt dann in 500 ccm Eiswasser. Das ölig ausfallende Nitrierungsprodukt wird nach kurzer Zeit krystallin; Ausbeute etwa 10 g. Mehrere Portionen davon werden vereinigt und in der 4-fachen Menge 90-proz. Alkohol einige Stunden mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten 5-Acetyl-4-nitro-hydrinden in langen, farblosen Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren scharf bei 82° schmelzen. Von dem in den Mutterlaugen zurückbleibenden Teil läßt sich durch weiteres Fraktionieren nur noch wenig gewinnen. Gesamtausbeute bestenfalls etwa 15% des Roh-Acetyl-nitro-hydrindens, neben 40% des um 52° schmelzenden Gemisches.

##### 4-Nitro-5-acetamino-hydrinden, $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (IV).

a) aus 5-Acetyl-4-nitro-hydrinden: Setzt man das reine Nitroketon nach der früher gegebenen Vorschrift mit Hydroxylamin um, so erhält man in recht guter Ausbeute ein Oxim, das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 171° herauskommt.

0.1061 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 754 mm). —  $C_{11}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 12.72. Gef. N 12.83.

10 g davon werden in Äther mit 15 g Phosphorpentachlorid umgelagert und unter den a. a. O. angeführten Vorsichtsmaßregeln aufgearbeitet. Das Umlagerungsprodukt erstarrt beim Zersetzen mit Eiswasser fast augenblicklich. Es krystallisiert aus niedrig siedendem Petroläther, der es ziemlich schwer löst, in feinen gelben Nadeln, schmilzt bei 107° und ist identisch mit dem Stoff, der beim Nitrieren von 5-Acetamino-hydrinden als Hauptprodukt entsteht (siehe unten).

0.0719 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 754 mm). —  $C_{11}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 12.72. Gef. N 12.67.

b) aus 5-Acetamino-hydrinden: Reines 5-Acetamino-hydrinden ist aus dem Umlagerungsprodukt des 5-Acetyl-hydrinden-oxims direkt schwierig zu gewinnen. Wir haben es deshalb zunächst auf 5-Amino-hydrinden verarbeitet und dieses wieder acetyliert, indem wir es in der 3-fachen Menge Eisessig mit der berechneten Menge Acetanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmten, durch Wasser ausfällten und aus verd. Alkohol umkrystallisierten. Schmp. 108°, wie früher angegeben.

11 g davon werden anteilsweise in solchen Abständen in 100 g Salpetersäure ( $d = 1.5$ ) eingetragen, daß die Temperatur der Lösung immer unter 30° bleibt. Nach 2 Stdn. fällt man durch Einrühren in Eiswasser. Die Nitroverbindung fällt dabei in gelben Flocken aus, die sich beim Umkrystallisieren aus etwa 70-proz. Alkohol in dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 107° verwandeln. Ausbeute 6.6 g.

4-Nitro-5-amino-hydrinden,  $C_9H_{10}O_2N_2$  (V).

Aus der Acetylverbindung durch Kochen mit 20-proz. Salzsäure. Man verdünnt, filtriert, fällt mit Ammoniak und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Orangerote Nadeln, die sich bei 128–129° verflüssigen.

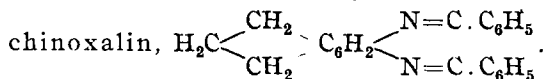
0.0922 g Sbst.: 12.7 ccm N (21°, 750 mm). —  $C_9H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.78.

Die Benzoylverbindung daraus krystallisiert aus verd. Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 125–126°.

0.1019 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 754 mm). —  $C_{16}H_{14}O_3N_2$ . Ber. N 9.93. Gef. N 10.10

Sie liefert nach der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das schon a. a. O. beschriebene 2-Phenyl-4.5-trimethylen-benzimidazol.

## 4.5-Diamino-hydrinden und 2.3-Diphenyl-5.6-trimethylen-



1.2 g Nitro-amino-hydrinden werden mit Zinn und Salzsäure reduziert, das durch Entzinnen und Eindampfen abgeschiedene Chlorhydrat des Diamins in Alkohol gelöst und mit den berechneten Mengen Benzil und Natriumacetat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Kondensationsprodukt krystallisierte aus verd. Alkohol in Nadeln und schmolz bei 162°.

0.0606 g Sbst.: 0.1905 g  $CO_2$ , 0.0299 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{18}N_2$ . Ber. C 85.66, H 5.63. Gef. C 85.76, H 5.52.

4-Nitro-hydrinden,  $C_9H_9O_2N$  (VI).

7 g Nitro-amino-hydrinden vom Schmp. 128–129° werden in 80 ccm Alkohol + 20 ccm rauchender Salzsäure mit 3 g Nitrit in 15 ccm diazotiert. Dann erwärmt man am Steigrohr bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung und treibt schließlich das Nitro-hydrinden mit Wasserdampf über. Es bildet ein dunkelgelbes Öl vom Sdp.<sub>16</sub> 145–146° und erstarrt nach der Destillation schnell zu einer festen Krystallmasse. Aus tiefsiedendem Petroläther erhält man es in wohlausgebildeten, dicken Prismen vom Schmp. 40°. Ausbeute etwa 3.5 g.

0.1124 g Sbst.: 0.2737 g  $CO_2$ , 0.0544 g  $H_2O$ .

$C_9H_9O_2N$ . Ber. C 66.23, H 5.56. Gef. C 66.41, H 5.42.

4-Amino-hydrinden,  $C_9H_{11}N$ .

3.2 g 4-Nitro-hydrinden werden mit dem gleichen Gewicht Eisenpulver und 100 g 75-proz. Essigsäure einen Tag auf dem Wasserbade digeriert. Dann übersättigt man mit Alkali und treibt mit Dampf über. Das Amin zeigt den Sdp.<sub>16</sub> 130–131°; es ist bei Zimmer-Temperatur flüssig, erstarrt aber beim Einstellen in Eis und schmilzt dann bei etwa 9°.

4-Acetamino-hydrinden, dargestellt durch Acetylieren der Base mit Eisessig + Acetanhydrid, setzt sich beim Verdunsten seiner Lösung in 70-proz. Alkohol in farblosen, derben Prismen ab und verflüssigt sich bei 40–41°.

2.928 mg Sbst.: 8.069 mg  $CO_2$ , 1.997 mg  $H_2O$ .

$C_{11}H_{13}ON$ . Ber. C 75.39, H 7.48. Gef. C 75.18, H 7.63.

4-Benzoyl-amino-hydrinden krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 136°, wie früher angegeben.

Hydrindyl-4'-azo-1-naphthol-2,  $C_9H_9.N:N.C_{10}H_6.OH$ , erhielten wir jetzt aus Eisessig in roten, bei  $148^\circ$  schmelzenden Prismen.

2.801 mg Sbst.: 8.120 mg  $CO_2$ , 1.555 mg  $H_2O$ .

$C_{19}H_{16}ON_2$ . Ber. C 79.12, H 5.60. Gef. C 79.10, H 6.20.

Der um  $52^\circ$  schmelzende Hauptanteil des rohen Acetyl-nitrohydrindens liefert bei dem gleichen Arbeitsgang über die schon von John beschriebenen Zwischenstufen hinweg (Oxim-Gemisch: Schmp. ca.  $153-154^\circ$ , Gemisch isomerer Amino-nitrohydrindene: Schmp. ca.  $92-93^\circ$ ) ein Nitrohydrinden, das etwas tiefer siedet als die reine 4-Nitro-Verbindung (Sdp.<sub>16</sub>  $141-142^\circ$ ) und nur langsam und unvollkommen erstarrt<sup>9)</sup>. Das Amin daraus zeigt den Sdp.<sub>16</sub>  $126-127^\circ$  und scheidet beim Stehen nach einiger Zeit etwas festes 5-Amino-hydrinden (Schmp.  $36^\circ$ ) ab.

## II. Amino-brom-hydrindene und Brom-hydrindene.

5-Amino-6-brom-hydrinden,  $H_2N.C_6H_2Br \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > CH_2$ .

Es wird durch Entacetylieren des 5-Acetamino-6-brom-hydrindens dargestellt, letzteres, indem man 17.5 g 5-Acetamino-hydrinden, in Eisessig gelöst, bei Zimmer-Temperatur mit der gleichen Gewichtsmenge Brom einige Stunden sich selbst überläßt. Dann gießt man in Eiswasser und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Nadeln, die bei  $143^\circ$  schmelzen, Ausbeute 22–23 g.

0.0626 g Sbst.: 0.0465 g AgBr. —  $C_{11}H_{12}ONBr$ . Ber. Br 31.45. Gef. Br 31.61.

Kocht man Acetamino-brom-hydrinden 1–2 Stdn. mit der 4-fachen Menge 20-proz. Salzsäure, so fällt beim Erkalten der größte Teil des gebildeten 5-Amino-6-brom-hydrindens als schwerlösliches, bei  $214^\circ$  schmelzendes Chlorhydrat aus, das wir ohne weitere Reinigung in 5-Bromhydrinden verwandelten. Aus dem Filtrat fällt Ammoniak den Rest der Base. Sie krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei  $43^\circ$ .

2.906 mg Sbst.: 5.430 mg  $CO_2$ , 1.317 mg  $H_2O$ .

$C_6H_{10}NBr$ . Ber. C 50.95, H 4.75. Gef. C 50.98, H 5.05.

5-Brom-hydrinden,  $C_6H_3Br \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > CH_2$ .

a) Aus 5-Amino-6-brom-hydrinden: 5 g Chlorhydrat der Base in 125 ccm Alkohol + 10 ccm konz. Salzsäure werden mit 1.5 g Nitrit in 5 ccm Wasser diazotiert, danach am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung erwärmt und schließlich mit Dampf destilliert. Dabei geht das meiste Brom-hydrinden bereits mit dem Alkohol über, aus dem es in üblicher Weise durch Verdünnen und Ausäthern abgeschieden wird. Ausbeute an Rohprodukt 3.5 g, an reinem 2.7 g. Farbloses Öl von charakteristisch würzigem Geruch und Sdp.<sub>16</sub>  $113-114^\circ$ . Es erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch krystallin und schmilzt danach bei  $-7^\circ$ .

0.0964 g Sbst.: 0.0918 g AgBr. —  $C_6H_3Br$ . Ber. Br 40.56. Gef. Br 40.52.

b) Aus 5-Amino-hydrinden: 6.65 g davon werden in etwa 50 ccm 20-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst, ohne Rücksicht auf das beim Ab-

<sup>9)</sup> Die Krystalle erweisen sich durch Löslichkeits-Verhältnisse, Form und Schmelzpunkt als 4-Nitro-hydrinden.

kühlen auskrystallisierende Bromhydrat wie üblich diazotiert und mit Kupferbromür umgesetzt und schließlich der Dampf-Destillation unterworfen. Dem Destillat entzieht man die flüchtigen Reaktionsprodukte durch Äther, befreit sie durch Waschen mit verd. Natronlauge von Oxyhydrinden, trocknet und fraktioniert. Dabei folgt einem geringen Vorlauf vom Hydrinden als Hauptfraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 112—113° reines 5-Bromhydrinden; Ausbeute daran 2 g, neben 1.5 g 5-Oxyhydrinden.

#### 4.6-Dinitro-5-brom-hydrinden.

Um die beiden Brom-hydrindene verschiedener Herkunft sicher miteinander zu identifizieren, haben wir je 1 g davon in 12 ccm konz. Schwefelsäure bei 0° tropfenweise mit 2 ccm Schwefelsäure + 1 g Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) versetzt, 1 Stde. in Eis sich selbst überlassen und dann in Eiswasser eingerührt. In beiden Fällen erhielten wir hellbraune Flocken desselben Dinitro-brom-hydrindens, das aus Alkohol nach dem Kochen mit Tierkohle in weißen, bei 128° schmelzenden Nadeln herauskam.

3.085 mg Sbst. (Brom-hydrinden von Versuch a): 4.280 mg CO<sub>2</sub>, 0.870 mg H<sub>2</sub>O. —  
3.714 mg Sbst. (Brom-hydrinden von Versuch a): 0.316 ccm N (19°, 732 mm). —  
4.130 mg Sbst. (Brom-hydrinden von Versuch b): 1.141 mg Br.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 37.65, H 2.46, N 9.76, Br 27.84.

Gef. „ 37.84, „ 3.10, „ 9.58, „ 27.62.

Das Brom in diesem Stoff ist weniger reaktionsfähig als wir erwartet hatten. Er muß aber trotzdem die Nitro-Gruppen in 4 und 6 enthalten. Denn durch mehrstündiges Erwärmen mit der berechneten Menge Natrium-methylat in Methanol läßt sich daraus, neben Produkten weitergehender Zersetzung, dasselbe 4.6-Dinitro-5-methoxy-hydrinden gewinnen, das sich glatt beim Methylieren des 4.6-Dinitro-5-oxy-hydrindens von John mit Diazo-methan bildet. Es krystallisiert aus Methanol in prächtigen gelben Nadeln und verflüssigt sich bei 72°.

3.370 mg Sbst.: 0.348 ccm N (20°, 748 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.80. Gef. N 11.86.

#### Hydrinden-5-carbonsäure aus 5-Brom-hydrinden.

Wir haben uns vergeblich bemüht, 5-Brom-hydrinden (4 g in 26 ccm Äther) durch Zugabe von Jod oder Jodmethyl mit Magnesium (0.6 g) in Reaktion zu bringen. Erst als wir das Magnesium nach A. v. Baeyer<sup>10)</sup> aktiviert hatten, trat bei anhaltendem Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich die gewünschte Umsetzung ein. Die Lösung wurde dann mit CO<sub>2</sub> gesättigt und lieferte beim Aufarbeiten 0.4 g der bei 183° schmelzenden Hydrinden-5-carbonsäure.

#### 5-Amino-4.6-dibrom-hydrinden.

6.65 g 5-Amino-hydrinden in 65 ccm Chloroform werden langsam mit 18 g Brom in 35 ccm Chloroform vermischt. Nach einiger Zeit beginnt unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung die Abscheidung von Amino-dibrom-hydrinden-Bromhydrat, die man durch gelindes Erwärmen beschleunigen kann. Wenn sie beendet ist, zerlegt man das Salz in alkohol. Lösung mit Natronlauge und krystallisiert die Base aus dem gleichen Lösungsmittel um. Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 70°. Ausbeute 11 g.

0.1011 g Sbst.: 0.1300 g AgBr. — C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. Br 54.93. Gef. Br 54.77.

<sup>10)</sup> B. 38, 2759 [1905].

5-Acetyl-amino-4.6-dibrom-hydrinden ist aus 5-Acetyl-amino-hydrinden durch Bromieren nicht ohne weiteres zu erhalten, dagegen leicht durch Acetylieren des Dibrom-amins. Es krystallisiert aus Alkohol in breiten Nadeln und schmilzt bei 168—169°.

2.880 mg Sbst.: 4.168 mg CO<sub>2</sub>, 0.908 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ONBr<sub>2</sub>. Ber. C 39.65, H 3.33. Gef. C 39.47, H 3.53.

#### 4.6-Dibrom-hydrinden

erhielten wir aus dem zugehörigen Amin auf ganz dieselbe Weise wie 5-Brom-hydrinden als gelbliches Öl von kräftig aromatischem Geruch und Sdp.<sub>15</sub> 148°.

2.771 mg Sbst.: 3.997 mg CO<sub>2</sub>, 0.837 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1444 g Sbst.: 0.1957 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 39.15, H 2.92, Br 57.93. Gef. C 39.34, H 3.38, Br 57.77.

#### 4.6-Dinitro-5.7-dibrom-hydrinden.

Dibrom-hydrinden läßt sich nicht ganz so leicht nitrieren wie die einfach bromierte Verbindung. Wir haben deshalb das Nitrierungs-Gemisch vor dem Ausfällen 2—3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Das Rohprodukt bildet ein gelbes, klebendes Harz, der reine Stoff, den man daraus durch Umkrystallisieren aus Alkohol (+ Tierkohle) erhält, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 143°.

3.312 mg Sbst.: 3.615 mg CO<sub>2</sub>, 0.625 mg H<sub>2</sub>O. — 3.580 mg Sbst.: 0.226 ccm N (18°, 741 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 29.52, H 1.66, N 7.65. Gef. C 29.77, H 2.01, N 7.23.

### III. 6-Acetyl-5-nitro-tetralin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (IX).

6-Acetyl-tetralin<sup>11)</sup> ist gegen Salpetersäure noch empfindlicher als 5-Acetyl-hydrinden. Wir haben deshalb immer nur kleine Mengen davon (3.5 g = 0.02 Mol) auf einmal verarbeitet und die Temperatur während der Nitrierung mit besonderer Sorgfalt unter 0° gehalten. Das rohe Acetyl-nitro-tetralin ist ein dunkelbraunes Harz. Durch Auskochen mit Äther läßt sich ihm ein Stoff entziehen, der aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln krystallisiert, bei 145° schmilzt und sich durch Zusammensetzung und Verhalten als 6-Acetyl-5-nitro-tetralin erweist. Ausbeute daran etwa 30% der Theorie.

0.2045 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 750 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 6.39. Gef. N 6.45.

Das Oxim daraus bildet weiße Nadeln vom Schmp. 161°.

0.1554 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 752 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.97. Gef. N 12.05.

Der Stoff, der bei der Beckmannschen Umlagerung daraus hervorgeht, krystallisiert aus Äther + etwas Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 128—129°. Er ist das bereits von Schroeter (a. a. O.) beschriebene 6-Acetamino-5-nitro-tetralin. 0.0803 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 751 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.97. Gef. N 12.01.

<sup>11)</sup> Dargestellt nach Scharwien, B. 35, 2511 [1902].