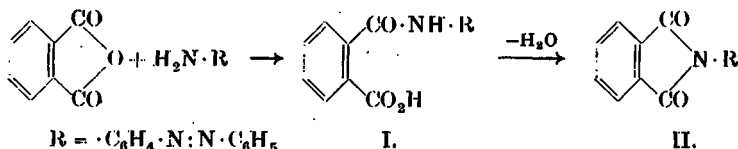


34. Walter Theilacker: Notiz zur Bildung N-substituierter Phthalimide.

(Eingegangen aus Tübingen am 19. Oktober 1948.)

Aus *p*-Amino-azobenzol und Phthalsäureanhydrid wird die entsprechende Phthalamidsäure und das Phthalimid dargestellt.

G. Wanag hat in einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ gezeigt, daß man *N*-substituierte Phthalimide leicht und quantitativ erhält, wenn man 1 Mol. primäres Amin mit 1.5 bis 2 Mol. Phthalsäureanhydrid in siedendem Eisessig (10–40 Mol.) behandelt. Er spricht die Vermutung aus²⁾, daß sich dabei zunächst die Phthalamidsäure I bildet, die dann unter Wasserabspaltung in das Phthalimid II übergeht:



Er hat auch in einigen Fällen die entsprechenden Phthalamidsäuren isoliert.

Wir können das am Beispiel des *p*-Amino-azobenzols bestätigen. Behandelt man dieses mit Phthalsäureanhydrid in Eisessiglösung in der Kälte, so entsteht die *N*-[*p*-Azophenyl]-phthalamidsäure. Die Phthalamidsäure geht beim Erhitzen in das *p*-Phthalimido-azobenzol über; sie zeigt denselben Schmelzpunkt wie ein reines Vergleichspräparat (252° gegenüber 257° des reinen *p*-Phthalimido-azobenzols³⁾) und gibt mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung. Erhitzt man die Phthalamidsäure rasch mit Eisessig, so geht sie spielend in Lösung, unmittelbar darauf erfolgt aber schon die Krystallisation der in Eisessig schwer löslichen Phthalimidoverbindung. Es bildet sich also auch hier zunächst die Phthalamidsäure, die unter der Einwirkung des siedenden Eisessigs (das sind die Bedingungen Wanags für die Darstellung der Phthalimide) Wasser abspaltet und in das Phthalimid übergeht. Der Eisessig wirkt demnach in diesem Falle als Kondensationsmittel. Dies geht auch daraus hervor, daß die Reaktion in anderen Lösungsmitteln, z. B. in siedendem Dioxan, nur zu einem Gemisch von Phthalamidsäure und Phthalimid führt.

Beschreibung der Versuche.

Man gibt 10 g *p*-Amino-azobenzol, 15 g Phthalsäureanhydrid (2 Mol.) und 100 g Eisessig zusammen, läßt das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, gießt in 300–400 ccm Wasser, kocht auf und filtriert heiß. Man erhält so 18 g rohe *N*-[*p*-Azophenyl]-phthalamidsäure (I), die man wiederholt in 2 *n* Na₂CO₃ auflöst und mit verd. Salzsäure wieder ausfällt. Nach dem Trocknen auf Ton schmilzt die gelbe Substanz bei 252°.

C₂₀H₁₅O₃N₃ (345.3) Ber. C 69.56 H 4.38 N 12.17
 Gef. C 68.98 H 4.46 N 12.02, 12.65.

Die Phthalamidsäure wird mit Sieden erhitzt, wobei zunächst alles in Lösung geht, bald darauf aber schon die Abscheidung des Phthalimids erfolgt, dessen Menge sich ständig vermehrt; man kocht noch einige Zeit weiter, läßt abkühlen und filtriert. Das so erhaltene blaßrötliche *p*-Phthalimido-azobenzol schmilzt bei 257° und ist nicht mehr in Natriumcarbonat-Lösung löslich.

C₂₀H₁₅O₂N₃ (327.3) Ber. C 73.38 H 4.00 N 12.84
 Gef. C 73.52, 73.18 H 4.14, 4.03 N 13.09, 12.69.

Ein Gemisch von 5 g *p*-Amino-azobenzol, 3.8 g (1 Mol.) Phthalsäureanhydrid und 50 ccm Dioxan wird 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird von dem ausgeschie-

¹⁾ C. 1939 II, 3815; B. 75, 719, 725, 1558 [1942]; 76, 479 [1943].

²⁾ G. Wanag, B. 75, 730, 1563 [1942].

³⁾ Wanag gibt als Schmelzpunkt des *p*-Phthalimido-azobenzols 252° an (C. 1939 II, 3815).

denen Stoff abgesaugt und dieser mit 2 *n* Na₂CO₃ behandelt, das Unlösliche abfiltriert und auf Ton getrocknet. Man erhält 2.3 g Phthalimido-azobenzol vom Schmp. 251–253°. Die alkal. Lösung säuert man an, saugt den entstandenen Niederschlag ab und trocknet ebenfalls auf Ton: 1.8 g Phthalamidsäure vom Schmp. 248–250°. Die Dioxanlösung wird mit Natriumcarbonat-Lösung verdünnt: darin sind unlöslich 0.35 g Phthalimid vom Schmp. 216–218°, löslich 2.5 g Phthalamidsäure vom Schmp. 241–243°. Gesamtausbe. 2.65 g Phthalimid und 4.3 g Phthalamidsäure.

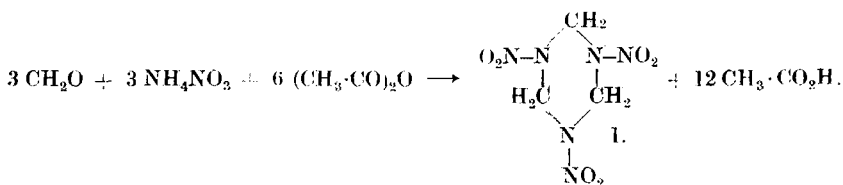
35. Hellmuth Fischer: Notiz über die Darstellung von Oktogen (Cyclotetramethyltetranitramin)*).

[Aus dem ehemaligen Laboratorium der Fabrik Bobingen der Gesellschaft m.b.H. zur Verwertung chemischer Erzeugnisse.]

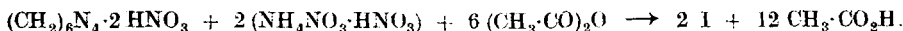
(Eingegangen am 23. Juni 1948.)

Es wird die Gewinnung des höheren Homologen des Hexogens, des Oktogens (Cyclotetramethyltetranitramins), beschrieben.

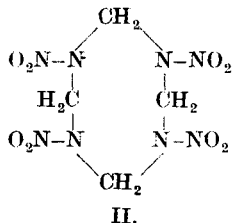
Nach einer von M. Eble¹⁾ gefundenen Reaktion läßt sich Hexogen (Cyclotrimethyltrinitramin) (I) durch wasserentziehende Mittel aus Paraformaldehyd und Ammoniumnitrat nach folgender Gleichung gewinnen:



Aber auch durch Wasserentzug von Hexamethyltetramin bei Gegenwart der entsprechenden Menge Salpetersäure und Ammoniumnitrat erhält man Hexogen, wenn Hexamethyltetramin als Salz, z.B. als Acetat, vorliegt. G. Knöffler²⁾ erhielt aus Hexamethyltetramin-dinitrat und „Ammoniumdinitrat“ sehr gute Ausbeuten nach folgender Gleichung:



Das nach diesen Reaktionen gewonnene Roh-Hexogen enthält verschiedene Nebenverbindungen, zusammen etwa 2%, u.a. eine bei 272–273° sich zersetzende Verbindung, die von mir aufgefunden und durch Elementaranalyse, NO₂-Gruppen-Bestimmung, Mol.-Gew.-Bestimmung und Zersetzung mittels konz. Schwefelsäure zu Distickstoffoxyd als Oktogen (II) charakterisiert wurde.



Zur Darstellung dieser Verbindung in größeren Mengen kann man die Eblesche Reaktion durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (Unterschuß von Essigsäureanhydrid) so führen, daß das Oktogen neben Hexogen bis zu 50% im Endprodukt anfällt; jedoch sinkt bei diesen Versuchen die Gesamtausbeute bis auf etwa 50%, berechnet auf eingesetzten Formaldehyd, ab.

* Die Versuche wurden im Jahre 1943 durchgeführt.

¹⁾ Die diesbezüglichen Arbeiten wurden im Laboratorium der früheren I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Rottweil, unter Mitarbeit von H. Herzog, H. Fischer u. H. Binder durchgeführt. Die erste Anmeldung zum Dtsch. Reichs-Pat. erfolgte im Jahre 1934: Dr. M. Eble ist 1938 gestorben.

²⁾ Mittel. aus dem ehemaligen Werk Reinsdorf der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff A.G.; die Umsetzung wurde im Jahre 1943 zum Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet: Dr. G. Knöffler ist im Jahre 1945 ums Leben gekommen.