

denen Stoff abgesaugt und dieser mit 2 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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.

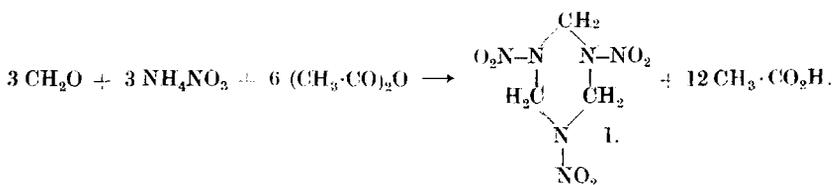
### 35. Hellmuth Fischer: Notiz über die Darstellung von Oktogen (Cyclotetramethyltetranitramin)\*).

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

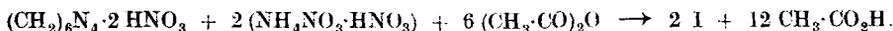
(Eingegangen am 23. Juni 1948.)

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

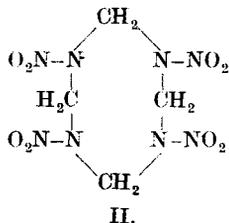
Nach einer von M. Eble<sup>1)</sup> gefundenen Reaktion läßt sich Hexogen (Cyclotrimethyltrinitramin) (I) durch wasserentziehende Mittel aus Paraformaldehyd und Ammoniumnitrat nach folgender Gleichung gewinnen:



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. Knöffler<sup>2)</sup> 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, NO<sub>2</sub>-Gruppen-Bestimmung, Mol.-Gew.-Bestimmung und Zersetzung mittels konz. Schwefelsäure zu Distickstoffoxyd als Oktogen (II) charakterisiert wurde.



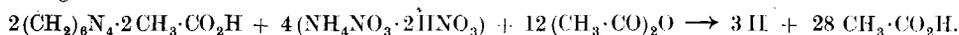
Zur Darstellung dieser Verbindung in größeren Mengen kann man die Eblesche Reaktion durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (Unterschuß von Essigsäureanhydrid) so führen, daß das Oktogen neben Hexogen bis zu 50% im Endprodukt anfällt; jedoch sinkt bei diesen Versuchen die Gesamtausbeute bis auf etwa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

\* Die Versuche wurden im Jahre 1943 durchgeführt.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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.

Besser gelangt man nach den im Versuchsteil beschriebenen Versuchsbedingungen zu einem fast reinen Produkt, wobei man die folgende Reaktionsgleichung zugrunde legen kann:



### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Alfred Eberle und Josef Hafner.)

Zu einer Lösung von Hexamethylentetramin ( $1/2$  Mol) in Essigsäure läßt man bei etwa  $50^\circ$  unter Rühren aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig 1.) eine Mischung von 1 Mol Ammoniumnitrat mit 2 Mol konz. Salpetersäure (99-proz.) und 2.) Essigsäureanhydrid ( $3\frac{1}{2}$  Mol) unter Rühren zutropfen, wobei der Zulauf des Essigsäureanhydrids so eingestellt wird, daß anfangs ein geringer Überschuß an „Ammoniumtrinitrat“ vorhanden ist. Nach dem Abkühlen, Abmischen, Waschen und Aufkochen des Produkts mit Wasser erhält man in einer Ausbeute von etwa 40% ein Produkt vom Schmp.  $250-260^\circ$ , das Oktogen mit wenig Nebenprodukten darstellt und durch Umkrystallisieren aus Aceton rein erhalten werden kann.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$  (296.2) Ber. C 16.22 H 2.72 N 37.83

Gef. C 16.46 H 2.70 N 37.90 Mol.-Gew. 277 (Rast).

Da das Oktogen in seinen sprengstofftechnischen Eigenschaften keine Vorteile gegenüber Hexogen zeigte, wurden die Versuche zur Ausbeutesteigerung und Reaktionsverbesserung nicht fortgesetzt.