

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

## Die Gewinnung von 2,4,6-Triaminotoluol-Chlorhydrat

Von Fr. Hein und Fr. Wagner

Mit einer Figur

(Eingegangen am 27. Februar 1935)

Es wurde ausgegangen von 2,4,6-Trinitrotoluol, das in guter Qualität zur Verfügung stand. Schmelzpunkt wie angegeben  $81^{\circ}$ . Die Reduktion nach der von Weidel<sup>1)</sup> angewandten Methode mit Zinn und Salzsäure befriedigte nicht, da infolge hydrolytischer Spaltung zu leicht Verluste eintraten und Ammonchlorid entstand. Nach gleichfalls unbefriedigenden Reduktionsversuchen mit Natriumsulphhydrat<sup>2)</sup> bzw. Zinn(2)-chlorid in Alkohol<sup>3)</sup> gelang es schließlich, das Triaminotoluol-Chlorhydrat in besserer Ausbeute mittels Stannochlorwasserstoffsäure in Eisessig nach Dimroth<sup>4)</sup> herzustellen.

Die Präparation wurde folgendermaßen durchgeführt: 240 g Zinnchlorür  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wurden mit 600 ccm Eisessig übergossen und so lange mit Salzsäuregas behandelt, bis eine klare Lösung entstand. In diese Lösung wurden 10 g Nitro-körper portionsweise zugegeben, wobei Temperaturanstieg über  $40^{\circ}$  vermieden wurde. Die anfangs gelblich gefärbte Lösung trübte sich und es fiel das Zinndoppelsalz aus:



<sup>1)</sup> Monatsh. 19, 224 (1898).

<sup>2)</sup> Witt u. Kopetschni, Ber. 45, 1136 (1912).

<sup>3)</sup> R. Anschütz u. Fr. Heusler, Ber. 29, 2161 (1896).

<sup>4)</sup> Ber. 28, 1412 (1895).

Nach beendeter Eintragung blieb das Reaktionsprodukt etwa 8 Stunden stehen bzw. es wurde 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde filtriert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung weiter nach Palmer und Brenke<sup>1)</sup> mit  $H_2S$  entzintt.

Die quantitative Ausfällung des Zinns gelang erst nach reichlichem Zusatz von  $NaHCO_3$ , das die nach

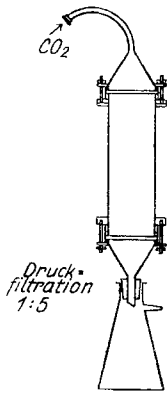


Fig. 1

entstandene freie Säure neutralisierte. Der  $SnS_2$ -Niederschlag wurde nach Zusatz von Kieselgur filtriert und 2-mal mit 25 ccm Alkohol (96 %) gewaschen. Zur Beschleunigung der Filtration wurde in einem geschlossenen, starkwandigen Gefäß mit einem  $CO_2$ -Überdruck von 2 Atm. gearbeitet (vgl. nebenstehende Figur).

Das klare gelbe Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und bei Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt, wobei das Triaminotoluol-Chlorhydrat in Form einer weißen, gelegentlich leicht gelb-bräunlichen Masse ausfiel, die abgesaugt, mit Alkohol (99 %) und reinem Äther gewaschen, im Exsiccator über  $CaCl_2$  und Natronkalk getrocknet wurde. Ausbeute 6,0 g Chlorhydrat  $\sim 55,5\%$  d. Th. Bei Verwendung äquivalenter  $SnCl_2$ -Mengen betrug die Ausbeute höchstens  $46,3\%$  d. Th.<sup>2)</sup>

Die folgenden Analysen sind stets an rein weißen Produkten ausgeführt worden.

Das Cl wurde fällungsanalytisch nach Volhard bestimmt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. 29, 1346 (1896).

<sup>2)</sup> Ähnliche Beobachtungen haben Thiele u. Escales am Dinitrostilben [Ber. 34, 2843 (1901)] und Pfeiffer u. Sergiewskaja am p-Nitrostilben [Ber. 44, 1110 (1911)] gemacht.

<sup>3)</sup> Die Halogenbestimmung nach Mohr litt daran, daß die zu untersuchende Lösung im Verlauf der Titration durch Zersetzungsprodukte der Base braun gefärbt wurde, was das Erkennen des Umschlages erschwerte.

|   | Einwaage    | Verbrauch<br>n/10-AgNO <sub>3</sub> | %<br>Cl |
|---|-------------|-------------------------------------|---------|
| Präp. mit Al. I-Ae I-Gemisch (1:1)<br>u. Ae I gewaschen, über 30-proz.<br>KOH u. CaCl <sub>2</sub> getrocknet <sup>1)</sup> . . . | 0,0292 g    | 3,30 ccm                            | 40,0    |
| Präp. über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> getrocknet . . .   | 0,0775 g    | 9,03 „                              | 40,7    |
| Präp. aus Methylalkohol umkrystallis.   | 0,0706 g    | 8,20 „                              | 40,7    |
|   | 0,0706 g    | 8,10 „                              | 40,2    |
|   | 0,0706 g    | 8,15 „                              | 40,4    |
| ber. f. CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , 3HCl, H <sub>2</sub> O                  | M.-G. 264,5 |                                     | 40,3    |
| ber. f. CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , 3HCl . .                                | M.-G. 246,5 |                                     | 43,2    |

### Wassergehaltsbestimmung

Die H<sub>2</sub>O-Bestimmung wurde 1. bei 20° im Vakuum, 15 mm im Exsiccator; 2. in der Trockenpistole bei 67° (Siedepunkt von Methanol) und 15 mm Vakuum durchgeführt.

|   | Einwaage | Wasser   | %H <sub>2</sub> O |
|---|----------|----------|-------------------|
| Präp. 46 Stdn. über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> i. V. 15 mm bei<br>20° bis zur Gewichtskonst. getrockn.         | 1,1278 g | 0,0752 g | 6,5               |
| Präp. 32 Stdn. über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> i. V. 15 mm bei<br>60° bis zur Gewichtskonst. getrockn.         | 0,4155 g | 0,0279 g | 6,7               |
| ber. für CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , 3HCl, H <sub>2</sub> O |          |          | 6,8               |

Gesamtanalyse eines Präparates, das über 30-prozent. KOH und CaCl<sub>2</sub> getrocknet war

|  | Ein-<br>waagen | Analytische<br>Daten               | %-<br>Gehalt | ber. <sup>2)</sup><br>% | ber. <sup>3)</sup><br>% |
|--|----------------|------------------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| Cl-Analyse nach Vol-<br>hard   | 0,0275 g       | 3,10 ccm<br>n/10-AgNO <sub>3</sub> | 40,0         | 40,3                    | —                       |
| N-Best. mikro-analyt.  | 4,408 mg       | 0,615 ccm N<br>(747 mm bei 22°)    | 15,9         | 15,9                    | —                       |
| H-Best. „ „  | 4,508 mg       | 2,440 mg H <sub>2</sub> O          | 6,0          | 6,0                     | —                       |
| C-Best. „ „  | 4,508 mg       | 5,230 mg CO <sub>2</sub>           | 31,1         | 31,7                    | —                       |
| H <sub>2</sub> O: 29 Stdn. über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>i. V. 15 mm bei 20° zur<br>Gewichtskonst. getr. | 0,3567 g       | 0,0247 g<br>Verlust                | 6,9          | 6,8                     | —                       |
| Cl-Best. der trocknen<br>Subst. nach Volhard   | 0,0651 g       | 7,80 ccm<br>n/10-AgNO <sub>3</sub> | 42,7         | —                       | 43,2                    |

<sup>1)</sup> Auswaschen mit Alkohol I allein verminderte ebenso wie Umkrystallisieren aus Wasser den Chlorgehalt, was wohl auf teilweise Abspaltung von Salzsäure zurückzuführen ist. Versuche, die Zusammensetzung azidimetrisch zu ermitteln, ergaben zu niedrige Cl-Werte.

<sup>2)</sup> Für CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.3HCl.1H<sub>2</sub>O (Mol.-Gew. 264,5).

<sup>3)</sup> Für CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.3HCl (Mol.-Gew. 246,5).

Danach wird zunächst das Monohydrat des Triamino-toluol-Trichlorhydrates erhalten.

Bei der Schmelzpunktbestimmung im Kullmann-Block zeigten sich folgende Erscheinungen an der lufttrocknen Substanz.

| Temperatur | Aussehen der Substanz             |
|------------|-----------------------------------|
| 100°       | weiß                              |
| 150        | gelblich, Anfang der Zersetzung   |
| 180        | gelb                              |
| 250        | dunkelgelb                        |
| 280        | rötlich-gelb                      |
| 320        | deutliche Zersetzung; Sublimation |
| 350        | dunkelbraun                       |