

# Über Chlornitroäther und Bromnitroäther des Hydrochinons sowie des Toluhydrochinons und die Beweglichkeit der Halogenatome in denselben

## X. Mitteilung über Bromphenole<sup>1</sup>

Von

Moritz Kohn und Richard Marberger

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1924)

In einer von M. Kohn und L. W. Guttman vor kurzem veröffentlichten Abhandlung ist gezeigt worden, daß der 2, 6-Dibromhydrochinondimethyläther (I) durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure glatt zum Dibromdinitrohydrochinondimethyläther (II) nitriert werden kann.

Wir haben zunächst Versuche zur Entmethylierung dieses Äthers in Angriff genommen. Dabei hat sich leider herausgestellt, daß beim Kochen mit dem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig stets reichliche Mengen von Brom abgespalten werden. Die Bildung des elementaren Broms wird offenbar durch die Reduktion der Nitrogruppen durch den Bromwasserstoff bewirkt. Eine große Zahl von Entmethylierungsversuchen des 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (II) mit dem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Eisessig hat nur zur Substanzen geführt, deren Farbe, Zusammensetzung und andere Eigenschaften bei den einzelnen Bereitungen sehr wechselnde waren, so daß wir schließlich, nachdem wir Zeit und Material vergeblich geopfert hatten, diese Versuche aufzugeben gezwungen waren.

Wir haben daher später versucht, den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (II) der Einwirkung von Pyridin zu unterwerfen. Es hatten nämlich M. Kohn und F. Grauer<sup>2</sup> schon vor elf Jahren beobachtet, daß Pyridin an den Pikrinsäuremethyläther (Trinitroanisol) sich addiert unter Bildung des N-Methylpyridiniumpikrats. Später hat R. v. Walter<sup>3</sup>, der die Publikation

---

<sup>1</sup> IX. Mitteilung: M. Kohn und S. Straßmann, Ein Beitrag zur Kenntnis der Brom- und Bromnitrophenole.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 1751 (1913).

<sup>3</sup> Journal für praktische Chemie, 91, 329 u. f. (1915) und M. Kohn, Journal für praktische Chemie, 91, 468 (1915).

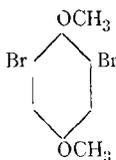
von M. Kohn und Fr. Grauer übersehen hatte, Pikrinsäureäthyläther (Trinitrophenetol) auf Pyridin wirken lassen, wobei er das N-Äthylpyridiniumpikrat erhalten hat.

Wie wir gefunden haben, reagiert auch der 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (II) mit Pyridin; aber erst beim Erhitzen des Äthers mit überschüssigem Pyridin auf die Siedetemperatur des letzteren ist die Addition beendet. Das Reaktionsgemisch ist, wenn die Umsetzung eine vollständige war, in Wasser völlig klar löslich.

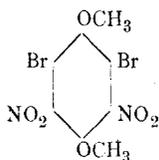
Beim Ansäuern bildet sich eine gelbe Fällung. Die in sehr guter Ausbeute entstehende Substanz liefert beim Umkrystallisieren prächtige, schwefelgelbe Krystalle. Der Körper gibt ein rotes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Kalisalz und ein orangerotes, in Wasser etwas leichter lösliches Silbersalz. Da die Substanz eine Methoxygruppe enthält und die Einwirkung von Jodmethyl auf ihr Silbersalz wieder zum 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (II) führt, kann sie nur der 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (III) sein, womit auch die übrigen analytischen Befunde in vollstem Einklang stehen.

Die Einwirkung des Pyridins auf den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (II) vollzieht sich demnach in der Weise, daß hier ebenfalls durch direkte Addition das N-Methylpyridiniumsalz des 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläthers (IV) gebildet wird.

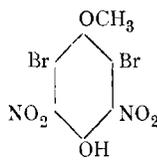
Wir haben ferner den 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (V)



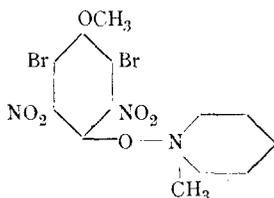
I



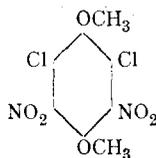
II



III



IV



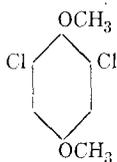
V

dargestellt. Dabei sind wir vom Trichlorphenol ausgegangen, welches nach der ausgezeichneten Vorschrift von Kehrman und Tisler<sup>1</sup> zum »*m*-Dichlorchinon« oxydiert wurde.

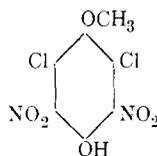
<sup>1</sup> Journal für praktische Chemie [2] 40; 480 u. f.

Die Reduktion des 2,6-Dichlorchinons sowie die Methylierung des Hydrochinons mit Kali und Dimethylsulfat vollzieht sich glatt. Ebenso liefert die Nitrierung des Dimethyläthers (VI) in sehr guter Ausbeute den 2,6-Dichlor-3,5-Dinitrohydrochinondimethyläther (V).

Durch Behandlung mit Pyridin erfolgt auch hier Entmethylierung der zwischen den beiden Nitrogruppen stehenden Methoxylgruppe. Man gewinnt in ausgezeichneter Ausbeute den 2,6-Dichlor-3,5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (VII)



VI

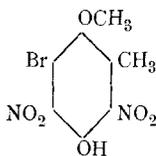


VII

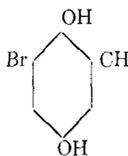
der in prächtigen schwefelgelben Krystallen ausfällt.

Wir haben schließlich auch den Dinitrobromtoluhydrochinonmonomethyläther (VIII) dargestellt. Die Substanz (VIII) ist ebenfalls in sehr guter Ausbeute gewinnbar und ähnelt in ihren Eigenschaften dem Dichlor- und Dibromdinitrohydrochinonmonomethyläther (VII und III). Das Ausgangsmaterial bildet hier das *o*-Kresol. Dasselbe wird durch Bromierung mit 2 Molen Brom in das Dibrom-*o*-Kresol (1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dibrombenzol) umgewandelt und aus letzterem durch Oxydation mit Chromsäure nach den Angaben von Kehrman<sup>1</sup> Bromtoluchinon gewonnen.

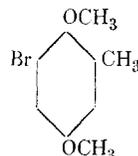
Das Bromtoluchinon wird mit schwefeliger Säure in üblicher Weise reduziert; das Hydrochinon (IX)



VIII



IX



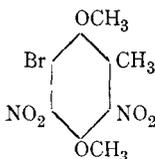
X

mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und der flüssige Dimethyläther (X) mit rauchender Salpetersäure nitriert.

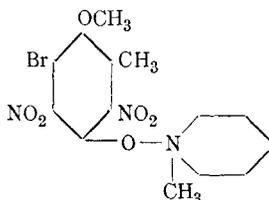
Die Entmethylierung des Bromdinitrotoluhydrochinondimethyläthers (XI) durch Erhitzen mit überschüssigem Pyridin führt zum N-Methylpyridiniumsalz des Bromdinitrotoluhydrochinonmonomethyläthers (XII); durch Ansäuern wird der freie Monomethyläther (VIII) abgeschieden.

<sup>1</sup> Berliner Berichte, 48, 2023.

Als unsere Arbeit begonnen wurde, war bereits ein Dinitromonomethyläther des Hydrochinons bekannt. Weselsky und Benedikt<sup>1</sup> hatten nämlich im Jahre 1881 durch Einwirkung einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure auf eine ätherische Lösung des Hydrochinonmonomethyläthers neben dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Mononitrohydrochinonmonomethyläther einen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Dinitromonomethyläther erhalten.



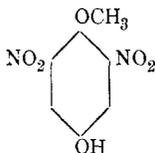
XI



XII

Über die Struktur ihres Nitroäthers haben die Entdecker keinerlei Angaben gemacht, aber es mußte a priori wahrscheinlich erscheinen, daß der Dinitroäther beide Nitrogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl enthält.

Als unsere Arbeit bereits dem Abschlusse nahe war, erschien eine Publikation Kehrmanns,<sup>2</sup> die einen bündigen und einwandfreien Nachweis für die Richtigkeit der eben dargelegten Auffassung des Benedikt-Weselsky'schen Dinitroäthers enthält. Denn Kehrmann zeigt, daß der Dinitrohydrochinonmonomethyläther der Struktur:



verschieden ist vom Benedikt-Weselsky'schen Äther.

Die von uns dargestellten drei Dinitrohydrochinonmonomethyläther (VIII, VII, III) sind demnach dem Benedikt-Weselsky'schen Dinitromonomethyläther nahe verwandt, da sie alle gleichfalls ihre Nitrogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl enthalten.

Im 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (II) sowie im 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (V) befindet sich jedes Halogenatom in Ortho- und Parastellung zu einer Nitrogruppe, ebenso steht im Dinitrobrömtoluhydrochinondimethyläther (XI)

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1881; 369—371.

<sup>2</sup> Helv. chim. akta, 6, 949—951 (Zentralblatt, 1924, I, 476) und Reverdin und A. de Luc, Zentralblatt, 1912, I, 131.

das Bromatom in *o*- und *p*-Stellung zu je einer Nitrogruppe. Solche Halogenatome zeichnen sich aber bekanntlich durch große Reaktionsfähigkeit aus und können daher leicht ausgetauscht werden. Aber auch von den zwischen den zwei Nitrogruppen sitzenden Methoxylen in diesen drei Äthern konnte eine leichte Austauschbarkeit erwartet werden.

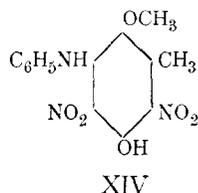
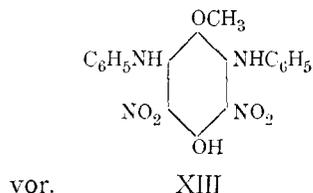
Wir haben versucht, diese drei Äther mit Anilin umzusetzen. Schon beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Salzwasserbade werden sie sehr leicht angegriffen und es erfolgt bereits reichliche Abspaltung von Halogenwasserstoff. Über die Natur der so entstehenden, gelben, alkalilöslichen Substanzen sind wir nicht in der Lage, präzise Angaben zu machen, da die Analysen noch keine übersichtlichen Ergebnisse geliefert haben, und sich uns auch Zweifel über die Einheitlichkeit der Substanzen aufgedrängt haben.

Das Endprodukt der Umsetzung kann erst durch Erhitzen auf die Siedetemperatur des Anilins gewonnen werden. Man erhält dabei aus dem Dibrom- sowie aus dem Dichlordinitroäther (II, V) denselben schön dunkelroten Körper. Die Analyse dieser völlig halogenfreien Substanz lehrt, daß sie bloß ein Methoxyl enthält und überdies an Stelle der beiden Halogenatome Anilidoreste eingetreten sind. Es liegt demnach der Dinitrodianilidohydrochinonmonomethyläther (XIII) vor.

Die Substanz löst sich in Ammoniak sowie in verdünnten Alkalien und wird beim Ansäuern wieder ausgefällt. Man hätte eigentlich einen Austausch der zwischen den beiden Nitrogruppen befindlichen Methoxylgruppe gegen den Anilidorest erwarten können, während tatsächlich Entmethylierung erfolgt ist. Daß übrigens Anilin auf Methoxylgruppen auch verseifend wirken kann, haben bereits Wegscheider und Klemenc<sup>1</sup> vor längerer Zeit festgestellt.

Auch der Bromdinitrotoluhydrochinondimethyläther (XI) wird schon beim Erwärmen mit Anilin auf dem Salzwasserbade allmählich angegriffen. Vollständig ist allerdings die Reaktion erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Das prächtig rote, schön kristallisierende Reaktionsprodukt ist halogenfrei und enthält eine Methoxylgruppe. Es ist in Alkalien und in Ammoniak löslich. Die vollständigen Analysen führen zu der Formel  $C_{14}H_{13}O_6N_3$ . Es liegt demnach der Dinitroanilidotoluhydrochinonmonomethyläther (XIV) vor.



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 377 (1911).

## 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (II).<sup>1</sup>

Nach den Angaben von M. Kohn und L. W. Guttman haben wir, wie eingangs schon erwähnt wurde, den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther dargestellt. Ausgangsmaterial ist das Phenol. Der Schmelzpunkt ist 150°.

Die Reinheit wurde auch noch durch die Methoxylbestimmung kontrolliert:

I. 0·4999 g Substanz lieferten 0·6179 g AgJ.

II. 0·3274 g » » 0·4059 g AgJ.

Gef.: I. 16·33%<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O, II. 16·37%<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O;

ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br: 16·06%<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O.

## 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (V).

Das 2, 6-Dichlorchinon, welches nach Angaben Kehrmanns und Tisler<sup>2</sup> aus Trichlorphenol durch Oxydation mit Chromsäure bereitet worden ist, wird in üblicher Weise durch Kochen mit schwefeliger Säure zum 2, 6-Dichlorhydrochinon reduziert. Letzteres wird mit Kali und Dimethylsulfat in den 2, 6-Dichlorhydrochinondimethyläther (VI) übergeführt. Der Dimethyläther wird mit rauchender Salpetersäure nitriert. Man nimmt auf je 3 g des Dimethyläthers 10 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure, in die der Äther unter Eiskühlung in kleinen Anteilen eingetragen wird. Nachdem sich alles in der Salpetersäure gelöst hat, wird das Reaktionsgemisch auf Eisstücke gegossen. Es scheidet sich ein lichtgelber Körper aus, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, gut entwickelte, rein weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 121 bis 123° bildet.

I. 6·1750 mg Substanz lieferten 0·534 cm <sup>3</sup> N bei t = 16°, B 706 mm.	} Über 50prozentiger KOH aufgefangen.
II. 5·7750 mg » » 0·515 cm <sup>3</sup> N » t = 16°, B 706	
III. 6·014 mg » » 5·95 mg AgCl.	
IV. 0·4069 g » » bei der Methoxylbestimmung 0·6471 g AgJ.	
V. 0·2890 g » » » » » 0·4684 g AgJ.	

Gef.: I. 9·45%<sub>0</sub> N, II. 9·78%<sub>0</sub> N, III. 24·4%<sub>0</sub> Cl, IV. 21·10%<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O, V. 21·40%<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O;

ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 9·43%<sub>0</sub> N, 23·90%<sub>0</sub> Cl, 20·87%<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O.

Herr Dr. K. Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz mit:

Die weißen oder schwach gelblichen Krystalle waren teils säulig, teils taflig ausgebildet, meist skelettartig entwickelt. Die tafligen Skelette zerfielen leicht nach einer im folgenden als Pyramidenfläche bestimmten Fläche, ohne daß eine Spaltbarkeit

<sup>1</sup> A. a. O.

<sup>2</sup> A. a. O.

nach derselben erkannt werden konnte. Die säuligen Krystalle entsprachen solchen Teilen, sie sind also nach einer Basiskante der Pyramide gestreckt. Die tafligen Krystalle ließen  $\perp$  auf die Tafelenebene eine spitze, positive Bisectrix erkennen, die Achsenebene halbierte den spitzen Winkel ( $2\bar{1}2 : 2\bar{1}2$ ). Die Doppelbrechung war nicht

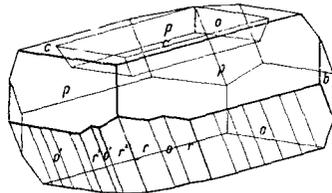


Fig. 1.

2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther.

sehr hoch, sie konnte an den meist durch massenhafte Luft- und Mutterlaugeneinschlüsse stark getrübbten Krystallen nicht gemessen werden. Der Achsenwinkel  $2E\gamma$  ist zirka  $87^\circ$ .

Die Messungen wurden durch Polarstellung nach der Tafelfläche erhalten, sie zeigten eine große Annäherung an tetragonale Formen, doch deutete eine Abweichung in den Positionswinkeln für vordere und rückwärtige Pyramide auf niederere als rhombische Symmetrie, weshalb sie als monoklin aufgefaßt wurden. Danach ist folgende Winkeltabelle zusammengestellt:

Bstbe.	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet	
			$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
<i>c</i>	001	7	$\infty$	0	$\infty$	0
<i>b</i>	010	3	0	$89^\circ 59'$	0	$90^\circ$ —
<i>v</i>	111	10	$45^\circ 22.8'$	$67 43.3'$	$45^\circ 21.6'$	$67 43.7'$
<i>o</i>	$\bar{1}11$	14	$45 24.4$	$68 45.8$	$45 21.6$	$68 40.2$
<i>r</i>	$2\bar{1}2$	13	$63 40.1$	$63 40.9$	$63 43.3$	$63 48$

Kantenwinkel:  $p:p' = 81^\circ 09.8'$ ,  $o:o' = 81^\circ 44.8'$ ,  $o:p = 82^\circ 43.6'$   
 $r:r' = 46^\circ 48.6'$ .

Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0.98746 : 1 : 1.75961, \beta = 90^\circ 42' 44''$$

$$p_0 = 1.78196, q_0 = 1.75949, \mu = 89^\circ 17' 16''.$$

Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingachsse ist die *a*-Achse scheinen aufzutreten, doch ist wegen der Annäherung an die höhere Symmetrie nicht mit Sicherheit zu erkennen, ob Zwillinge oder nur eine Brechung der Flächen (Vicinal) vorhanden ist. Ein Krystall gab annähernd gleiche Positionswerte für *o* und *p*, die in der Mitte zwischen den für *o* und *p* gegebenen Werten lagen. Da die optischen Eigenschaften mit der rhombischen Symmetrie in Einklang sind, so wurde auch noch die Berechnung für diese Annahme gemacht, danach sind die Positionswerte für

$$p(111) \varphi = 45^\circ 23', \text{ ber. } 45^\circ 20\frac{1}{4}'; \rho = 68^\circ 22.8', \text{ ber. } 68^\circ 29'.$$

$$r(212) \varphi = 63 40.1', \text{ > } 63 42.2; \rho = 63 40.9, \text{ > } 63 34\frac{1}{2}'.$$

Die entsprechenden Kantenwinkel sind:

$$p:p' = 81^\circ 40\frac{2}{3}', p:p''' = 82^\circ 51.6'$$

$$r:r' = 46 44.8, r:r'' = 106 48.4.$$

Das Achsenverhältnis für diese Annahme ist  $0.98830 : 1 : 1.78287$ .

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden meist nur skelettförmige Krystalle, z. T. mit hypoparallelem Verband der Individuen erhalten, es wurde daher versucht, solche unter Zusatz von etwas Aceton (etwa  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  Volumen) zu ziehen. Auf diese Weise wurden zwar kleinere, meist nach einer Pyramidenfläche etwas verzerrte Krystalle aber mit guten Reflexen erhalten. Diese zeigten aber eine konstante Abweichung, namentlich im Winkel  $\varphi$  von den vorigen, sie gehören sicher dem rhombischen System an. Die Flächen, die entwickelt sind, sind aber die gleichen, wie bei den vorigen.

Dabei sei betont, daß bei der letzteren  $r$  wohl meist nur als negative Pyramide vorhanden war, bisweilen jedoch auch die positive entsprechende beobachtet wurde, doch wurde diese als zum Zwillingindividuum gehörig aufgefaßt. Bei beiden Krystallarten gaben  $r$  und  $p$ , beziehungsweise  $o$  eine Oscillationsstreifung, wie solche in Fig. 1 angedeutet ist.

Die Messungsergebnisse dieser Krystalle sind folgende:

Bstbe.	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet	
			$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
$p$	111	31	48° 15'	67° 31·6'	48° 11 $\frac{1}{3}$ '	67° 31·8'
$r$	212	32	65 51·6'	63 07·6	65 54·4	63 34
$c$	001	8	$\infty$	0	—	—
$b$	010	3	0	89 50	—	—

Kantenwinkel:  $p:p' = 76^\circ 03'4''$ ,  $p:p''' = 87^\circ 03'8''$ ,  $r:r' = 42^\circ 42'9''$ ,  $r:r''' = 109^\circ 02'4''$ .

Das Achsenverhältnis ist danach  $a:b:c = 0.89446:1:1.61190$ ,  $p_0 = 1.80214$ ,  $q_0 = c$ .

Die optischen Eigenschaften sind dieselben, wie bei der ersten Modifikation, der Achsenwinkel dürfte vielleicht etwas größer sein, aber jedenfalls wenig.

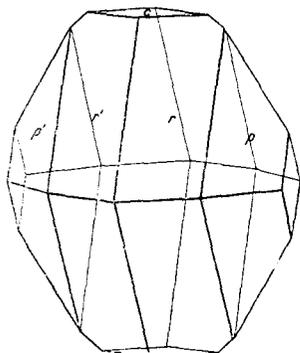


Fig. 2.

2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther.

nicht so stark ausgeprägt, weshalb sie bei der Zeichnung weggelassen wurde.

Nach längerem Erwärmen der Lösung, wobei der größte Teil des Acetons sich verflüchtigt hatte, wurden skelettartige Krystalle, ähnlich den aus Alkohol erhaltenen, ausgeschieden, welche aber den Winkeln nach der rhombischen Modifikation entsprachen.

Vorausgesetzt, daß nicht eine Umsetzung einer der Methoxygruppen eintrat, ist also die Substanz als dimorph zu bezeichnen, wobei beide Modifikationen sehr ähnliche Eigenschaften besitzen.

Fig. 1 stellt die Krystalle der ersten, monoklinen Modifikation dar, wobei die Oscillationsstreifung und die Skelettbildung angedeutet sind, Fig. 2 die rhombische, bei geringerer Übersättigung und aus acetonreicherer Lösung erhalten. Die Oscillationsstreifung durch Abwechseln von  $p$  und  $r$  pflegt zwar auch hier nicht zu fehlen, ist aber

## 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (VII).

(1-Oxy-4-Methoxy-3, 5-Dichlor-2, 6-Dinitrobenzol.)

9 g des 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (V) werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Luftkühler mit 18 g

Pyridin auf dem Drahtnetz so lange (zirka 20 Minuten) gekocht, bis das Reaktionsprodukt völlig klar in Wasser löslich ist. Zu der wässrigen Lösung wird sodann 20prozentige Kalilauge im Überschuß zugefügt, worauf ein prächtig rotes krystallinisches Kalisalz zur Ausscheidung gelangt. Dieses wird abgesaugt und auf dem Filter mit verdünnter Lauge gewaschen, um das überschüssige Pyridin zu beseitigen. Um den freien Monomethyläther (VII) zu erhalten, erwärmt man das Kalisalz mit 10prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade und nachher über freier Flamme bis zum Schmelzen des Rohproduktes. Man kühlt ab, wobei die Schmelze erstarrt. Die abgesaugte Substanz wird, nachdem sie im Vakuum getrocknet ist, aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Das vakuumtrockene Präparat schmilzt bei 97°. Beim darauffolgenden Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther erhält man zollange schwefelgelbe Krystalle.

I.	0.2084 g	Substanz	lieferten	0.2311 g	CO <sub>2</sub> ,	0.0323 g	H <sub>2</sub> O.		
II.	0.1875	»	»	0.2056	CO <sub>2</sub> ,	0.0265 g	H <sub>2</sub> O.		
III.	9.710 mg	»	»	0.887 cm <sup>3</sup>	N bei t = 17°	und B	703 mm	über 50prozentige KOH auf- gelangen	
IV.	9.215	»	»	0.833	N » t = 17°	» B	704		
V.	0.1972 g	»	»	17.6	N » t = 19°	» B	741		
VI.	0.1502	»	»	12.90	N » t = 17°	» B	743		
VII.	4.164 mg	»	»	0.346	N » t = 14°	» B	734		
VIII.	0.2001 g	»	»	bei der Cariusbestimmung				0.2220 g	AgCl.
IX.	0.2561 g	»	»	» » Methoxylbestimmung				0.2229 g	AgJ.
X.	0.2715 g	»	»	» »				0.2156 g	AgJ.

Gef.: I. 30.24<sub>0</sub> C; 1.730<sub>0</sub> H; II. 29.84<sub>0</sub> C, 1.580<sub>0</sub> H; III. 9.94<sub>0</sub> N; IV. 9.85<sub>0</sub> N; V. 10.17<sub>0</sub> N; VI. 9.88<sub>0</sub> N; VII. 9.54<sub>0</sub> N; VIII. 24.98<sub>0</sub> Cl; IX. 11.50<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O; X. 10.40<sub>0</sub> CH<sub>3</sub>O;

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  
29.68<sub>0</sub> C, 1.42<sub>0</sub> H, 9.89<sub>0</sub> N, 25.06<sub>0</sub> Cl, 11.00 CH<sub>3</sub>O.

Herr Dr. K. Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz mit:

Gelbe, flächenarme Nadeln mit hoher Doppelbrechung durch eine Orthodomenfläche schief abgeschnitten. Die Richtung  $\gamma$  des größeren Brechungsindex liegt nahezu in der genannten Orthodomenfläche (101) und bildet mit der Prismenkante zirka 46°. Achsenebene scheint die Symmetrieebene zu sein. Ein zufällig erhaltenes Bruchstückchen ohne krystallographische Konturen zeigte den Austritt einer optischen Achse mit ziemlich gerade gestrecktem Balken, der Achsenwinkel ist also groß. Pleochroismus deutlich:  $\gamma$  strohgelb,  $\alpha$  gelblichweiß.

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an, scheinend zur prismatischen Klasse.

Achsenverhältnis  $a : b : c = 1.12679 : 1 : 0.90567$ ,  $\beta = 93^\circ 59' 6''$  ( $p_0 = 0.80377$ ,  $q_0 = 0.90346$ )  $\mu = 180^\circ - \beta$ .

Winkel an den Kanten, gerechnet:  $m : c$  87° 20' 8",  $m : d$  64° 01' 9".

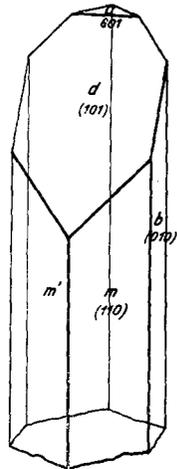


Fig. 3.

Dichlordinitrohydrochinonmonomethyläther.

Eine ziemlich gute Spaltbarkeit scheint nach *b* zu gehen, eine unvollkommene nach *a*, beim Zerdrücken der Krystalle erhielt man Blättchen nach der ersteren Fläche ziemlich häufig, nach *a* wurde keines beobachtet, doch gab ein Krystall einen allerdings schlechten Reflex nach einer in der Lage von *a* vorhandenen Bruchfläche.

Fig. 3 gibt ein idealisiertes Bild der Krystalle; *c* fehlt häufig.

Bbste.	Symb.	Anz.	gemessen		berechnet <sup>1</sup>	
			$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
<i>b</i>	010	19	—00°01'	89°59·7'	0° —	90° —
<i>a</i>	100	2	90 25	89 58	90 —	90 —
<i>m</i>	110	39	41 39·	90 00·2	41 39·	90 —
<i>c</i>	001	7	89 24·	3 59·6	90 —	3 59·6'
<i>d</i>	101	9	90 02	41 12 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	90 —	41 12 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>
<i>n</i>	210	1	59 22	90	60 39·8	90 —

<sup>1</sup> Der Winkel  $\varphi$  für *m*,  $\rho$  für *c* und *d* sind zur Rechnung verwendet.

### Bromdinitrotoluhydrochinondimethyläther (XI).

(1-Methyl-2, 5-Dimethoxy-3-Brom-4, 6-Dinitrobenzol.)

Das nach der Vorschrift Kehrman<sup>1</sup> durch Oxydation von Dibrom-*o*-Kresol mit einer Chromsäurelösung dargestellte Bromtoluchinon wurde von uns durch bloßes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Es zeigt den richtigen Schmelzpunkt 93·5°. Die Destillation mit Wasserdampf, welche Kehrman empfiehlt, kann, wie wir uns überzeugt haben, ohne weiters unterbleiben.

Das so gewonnene Bromtoluchinon wird mit schwefeliger Säure zum 3-Bromtoluhydrochinon (IX) reduziert. Letzteres wurde mit Dimethylsulfat und Kalilauge methyliert. Der so entstandene Methyläther ist flüssig. Der Methyläther erwies sich auch als Rohprodukt zur Nitrierung völlig geeignet. Auf je ein Gramm des Dimethyläthers wurden 5 *cm*<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure genommen. Der Dimethyläther wird in die eisgekühlte Salpetersäure tropfenweise eingetragen und öfters umgerührt. Manchmal krystallisiert der so entstandene Bromdinitrotoluhydrochinondimethyläther schon in der Salpetersäure aus. Nach beendigter Reaktion wird auf Eisstücke gegossen, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Der so gewonnene Bromdinitrotoluhydrochinondimethyläther bildet weiße, glänzende, faserige Krystalle vom Schmelzpunkt 124 bis 126°.

<sup>1</sup> Kehrman, Berliner Berichte, 48, 2023 (1915).

I. 4·495 mg	Substanz lieferten	0·368 cm <sup>3</sup> N	bei t = 17°	und B 706 mm	} über 50 pro- zentiger KOH aufgefangen.
II. 8·100	»	»	0·652 N » t = 17°	» B 703	
III. 0·2547 g	»	»	bei der Methoxylbestimmung 0·3684 g Ag J.		

Gef.: I. 8·95% N; II. 8·76% N; III. 19·10% CH<sub>3</sub>O;

ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br: 8·72% N, 19·31% CH<sub>3</sub>O.

### Bromdinitrotoluhydrochinonmonomethyläther (VIII).

(1-Methyl-6-Methoxy-3-Oxy-5-Brom-2, 4-Dinitrobenzol.)

9 g des Bromdinitrotoluhydrochinondimethyläther (XXVI) werden mit 18 g Pyridin in einem Kölbchen mit aufgesetztem Luftkühler gekocht. Nach zirka 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf seine Löslichkeit in Wasser geprüft. Auch im übrigen wird so verfahren wie bei der Darstellung des 2, 6-Dichlor- und des 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläthers. Die Reinigung erfolgt auch hier über das rote Kalisalz. Das im Vakuum getrocknete Produkt wird aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Der Körper ist krystallinisch. Schmelzpunkt 86°. Er ist lichtgelb und ähnelt in den Eigenschaften dem 2, 6-Dichlor- und dem 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther.

I. 4·861 mg	Substanz lieferten	0·391 cm <sup>3</sup> N	bei t = 14°	und B 731 mm	} über 50 pro- zentiger KOH aufgefangen
II. 5·121	»	»	0·408 N » t = 14°	» B 733	
III. 0·2033 g	»	»	bei der Cariusbestimmung 0·1262 g Ag Br.		
IV. 0·3379	»	»	» » Methoxylbestimmung 0·2779 g Ag J.		
V. 0·3201	»	»	» » » » » 0·2483 Ag J.		

Gef.: I. 9·20% N, II. 9·13% N, III. 26·4% Br, IV. 10·8% CH<sub>3</sub>O,  
V. 10·3% CH<sub>3</sub>O;

ber. für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br: 9·13% N, 26·05% Br, 10·1% CH<sub>3</sub>O.

### 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (III).

(1-Oxy-4-Methoxy-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol.)

Auch mit dem von M. Kohn und L. W. Guttman<sup>1</sup> im hiesigen Laboratorium dargestellten 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläther (II) wurde die Entmethylierung durch Kochen mit Pyridin vorgenommen. Wie schon in der Einleitung dargelegt, sind wir schließlich zu diesem Verfahren gelangt, nachdem wir eine Reihe vergeblicher Versuche zur Entmethylierung mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig angestellt hatten.

Durch Behandlung mit Pyridin in der früher beschriebenen Weise erhält man hier den 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther, der aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert prächtige, schwefelgelbe, säulenförmige Krystalle liefert, die bei 135 bis 137° schmelzen.

<sup>1</sup> A. a. O.

Die Analysen der mehrfach umkrystallisierten Substanz ergaben:

- |               |                    |                         |             |              |                          |
|---------------|--------------------|-------------------------|-------------|--------------|--------------------------|
| I. 4·534 mg   | Substanz lieferten | 0·290 cm <sup>3</sup> N | bei t = 15° | und B 724 mm | } über 50pro-            |
| II. 5·906     | »                  | »                       | 0·373 N     | » t = 16°    |                          |
| III. 0·2031 g | »                  | »                       | »           | »            | » zentiger Lauge         |
| IV. 0·2085    | »                  | »                       | »           | »            | bei der Cariusbestimmung |
| V. 0·2758     | »                  | »                       | »           | »            | 0·2019 g AgBr.           |
|               |                    |                         |             |              | Methoxylbestimmung       |
|               |                    |                         |             |              | 0·1351 g AgJ.            |
|               |                    |                         |             |              | 0·1768 g AgJ.            |

Gef.: I. 7·220% N, II. 7·100% N, III. 42·30% Br, IV. 8·550% CH<sub>3</sub>O,  
V. 8·660% CH<sub>3</sub>O.

ber. für C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 7·520% N, 43·010% Br, 8·330% CH<sub>3</sub>O.

### Methylierung des 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläthers (III).

Einige Gramme des Monomethyläthers (III) wurden in einer Porzellanschale mit verdünntem Ammoniak in kleinem Überschuß versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene eingedampft. Dann wurde neuerlich mit Wasser übergossen und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das überschüssige Ammoniak vollständig verjagt war und die Lösung neutrale Reaktion angenommen hatte. Nach dem Erkalten hatten sich schöne, gelbe Krystalle des Ammonsalzes abgeschieden. Diese wurden mit einem Überschuß einer zirka 50prozentigen heißen Silbernitratlösung zusammengebracht. Aus diesem Gemisch schossen beim Erkalten orangerote Krystalle des Silbersalzes an. Letzteres wurde abgesaugt, mit Methylalkohol übergossen, dann Jodmethyl zugefügt und auf dem Wasserbade zunächst unter Rückfluß erhitzt, bis die rote Farbe des Silbersalzes der lichtgelben des Jodsilbers völlig gewichen war. Nachher wurde das Gemisch in eine Schale gegossen und der Methylalkohol sowie das überschüssige Jodmethyl verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, filtriert und das Filtrat mit Wasser gefällt. Nach dem Absaugen wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene weiße Körper zeigte den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften des 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers.

Einfacher gestaltet sich die Methylierung des Monomethyläthers (III), wenn man diesen (1 Mol) mit frisch gefälltem, in wenig Wasser aufgeschlemmten Silberoxyd (1 Mol) erwärmt, bis neutrale Reaktion eingetreten ist. Man saugt das Silbersalz ab, fügt etwas Methylalkohol zu und erwärmt mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflußkühler bis zur Bildung des gelben Jodsilbers. Nachdem das Gemisch zur Trockene eingedampft ist, wird der Dimethyläther mit Alkohol ausgezogen.

### 2, 6-Dianilido-3, 5-Dinitrohydrochinonmonomethyläther (XIII).

(1-Oxy-4-Methoxy-2, 6-Dinitro-3, 5-Dianilidobenzol.)

1 Mol des 2, 6-Dibrom-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers wird mit 40 Molen Anilin in einem Kölbchen mit aufgesetztem

Luftkühler über freier Flamme erhitzt, bis das Gemisch gerade zu sieden anfängt. In diesem Augenblick wird die Flamme gelöscht und man läßt das Gemisch ausreagieren. Nach beendigter Reaktion gießt man in Wasser, hierauf versetzt man mit konzentrierter Salzsäure und erhält so einen rotbraunen voluminösen Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren krystallisiert man aus Alkohol um und erhält einen prächtig dunkelroten, seidig glänzenden faserigen Körper, der unter Zersetzung bei  $181^{\circ}$  schmilzt.

Die Analysen dieser Substanz ergaben:

I. 0·1543 g	Substanz	lieferten	17·9 $cm^3$ N	bei $t = 14^{\circ}$	und B 758 mm	} über 33pro- zentiger KOH aufgefangen
II. 0·1314	»	»	15·3	N » $t = 15^{\circ}$	» B 761	
III. 0·3367	»	»	bei der Methoxylbestimmung 0·2070 g Ag J.			
IV. 0·2216	»	»	»	»	» 0·1329 g Ag J.	

Gef.: I.  $13\cdot64\%_0$  N; II.  $13\cdot67\%_0$  N; III.  $8\cdot12\%_0$   $CH_3O$ ; IV.  $7\cdot92\%_0$   $CH_3O$ ;  
ber. für  $C_{19}H_{16}O_6N_4$ :  $14\cdot20\%_0$  N,  $7\cdot82\%_0$   $CH_3O$ .

Auch durch Behandlung des 2, 6-Dichlor-3, 5-Dinitrohydrochinondimethyläthers (V) mit Anilin kann man zum selben Endprodukt gelangen. In diesem Falle genügen 30 Mole Anilin auf 1 Mol der Substanz. Im Übrigen wird genau so verfahren wie eben beschrieben wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigt die so gewonnene Substanz ebenfalls den Schmelzpunkt  $181^{\circ}$  (unter Zersetzung).

Die Analysen dieses Präparates ergaben:

I. 0·2048 g	Substanz	lieferten	0·4360 g $CO_2$	und	0·0721 g $H_2O$ .
II. 0·2053	»	»	0·4369 $CO_2$	»	0·0757 $H_2O$ .
III. 0·1533	»	»	0·3255 $CO_2$	»	0·0572 $H_2O$ .
IV. 5·265 mg	»	»	0·674 $cm^3$ N	bei $t = 17^{\circ}$	und B 725 mm
V. 0·1555 g	»	»	18·9	N » $t = 16$	» B 756 (33pro- zentige KOH).
VI. 0·3828 g	Substanz	lieferten	bei der Methoxylbestimmung 0·2314 g Ag J.		
VII. 0·3876	»	»	»	»	» 0·2402 Ag J.

Gef.: I.  $58\cdot06\%_0$  C,  $3\cdot94\%_0$  H; II.  $58\cdot04\%_0$  C,  $4\cdot12\%_0$  H; III.  $57\cdot9\%_0$  C,  $4\cdot17\%_0$  H; IV.  $14\cdot37\%_0$  N; V.  $14\cdot13\%_0$  N; VI.  $7\cdot98\%_0$   $CH_3O$ ; VII.  $8\cdot18\%_0$   $CH_3O$ ;  
ber. für  $C_{19}H_{16}O_6N_4$ :  $57\cdot6\%_0$  C,  $4\cdot04\%_0$  H,  $14\cdot2\%_0$  N,  $7\cdot82\%_0$   $CH_3O$ .

Die Substanz ist in verdünnter Lauge sowie in Ammoniak ziemlich leicht löslich und fällt auf Zusatz von Säuren zuerst als gelblicher, voluminöser Niederschlag aus. Nach einiger Zeit ballt sie sich zu roten Flocken, die unter dem Mikroskop als prächtige rote Nadeln erscheinen.

#### Anilido-Dinitro-Toluhydrochinonmonomethyläther (XIV).

(1-Methyl-6-Methoxy-2, 4-Dinitro-3-Oxy-5-Anilidobenzol.)

4 g des Monobromdinitrotoluhydrochinondimethyläthers (XI) werden mit 24 g Anilin in ein Kölbchen mit Luftkühler bis zum

Sieden erhitzt. Nach dem beginnenden Sieden entfernt man die Flamme und läßt das Gemisch ausreagieren. Nach beendigter Umsetzung wird es in Wasser gegossen und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich ein dunkelroter Niederschlag aus, der abgesaugt und auf dem Saugfilter mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird aus Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Man erhält dunkelrote, glänzende, blätterige Krystalle, die bei 138 bis 139° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0·1389 *g* Substanz lieferten 0·2702 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0529 *g* H<sub>2</sub>O.

II. 0·1630           »           »       18·1 *cm*<sup>3</sup> N bei *t* = 17°, B 758 *mm* (über 33-prozentiger Lauge).

III. 4·114 *mg* Substanz lieferten 0·466 *cm*<sup>3</sup> N bei *t* = 15°, B 719 *mm* (über 50-prozentiger Lauge).

IV. 0·3177 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·2289 *g* AgJ.

Gef.: I. 53·050% C, 4·260% H; II. 13·040% N; III. 12·700% N;

IV. 9·510% CH<sub>3</sub>O.

ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>: 52·660% C, 4·100% H, 13·170% N, 9·720% CH<sub>3</sub>O.

Die Lösung der Substanz in verdünnter Lauge wie auch in Ammoniak gibt auf Zusatz von Säuren eine zuerst gelbliche Fällung, die nach einiger Zeit krystallinisch wird und sich zu roten Flocken zusammenballt. Unter dem Mikroskop sieht man rote, zu Sternen angeordnete Nadeln.