

312. Frédéric Reverdin, Auguste Dresel u. Ernest Delétra:
Ueber das Chlor-dinitro-toluol $C_6H_2(CH_3)(Cl)(NO_2)(NO_2)$ (1.3.4.6)
und ein neues Chlor-trinitro-toluol.

(Eingegangen am 16. Mai 1904.)

Durch Nitriren des *m*-Chlortoluols bei gewöhnlicher Temperatur mit Hülfe einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure haben wir das schon früher von F. Reverdin und P. Crépieux (diese Berichte 33, 2506 [1900]) beschriebene Chlor-dinitrotoluol, $C_6H_2(CH_3)(Cl)(NO_2)(NO_2)$ (1.3.4.6) erhalten. Zum Zwecke einer vollständigen Charakterisirung haben wir davon folgende Derivate dargestellt.

Das Oxyphenyl-dinitrotolylamin, welches in der genannten Abhandlung beschrieben ist, hat uns durch Acetylierung das Acetyl-derivat $C_6H_4(O.C_2H_5O)^4NH.C_6H_2(CH_3)^3(NO_2)_2^{4,6'}$ geliefert, welches aus Aceton in langen, schönen, hellgelben Nadeln, aus Benzol in roth-braunen Blättchen vom Schmp. 146–147° krystallisirt.

0.1824 g Stbst.: 21.4 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{15}H_{13}O_6N_3$. Ber. N 12.69. Gef. N 12.72.

Wird dieser Körper in essigsaurer Lösung der Einwirkung von Natriumchlorat und Chlorwasserstoffsäure unter den früher für das Acetoxydinitrodiphenylamin (Reverdin und Crépieux, diese Ber. 36, 3266 [1903]) angegebenen Bedingungen unterworfen, so erhält man ein Chlorderivat, welches durch Krystallisation aus mit Alkohol verdünntem Aceton, wie auch aus Benzol und Ligroin schwer zu reinigen ist, bei 128° schmilzt und wahrscheinlich die Constitution eines Monochlor-(2)-acetoxy-(4)-phenyldinitrotolylamins besitzt.

Durch directe Chlorirung des Oxyphenyldinitrotolylamins erhält man, je nach den angewandten Mengenverhältnissen an Chlorat und an Chlorwasserstoffsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein hydroxy-lirtes Dichlorderivat oder ein entsprechendes Dichlorchinonderivat. Diese Verbindungen sind analog denjenigen, welche man erhält, wenn man vom Oxydinitrodiphenylamin ausgeht.

Durch Condensation des Chlordinnitrotoluols mit dem Chloramino-phenol $C_6H_3(OH)(Cl)(NH_2)$ (1.2.4) in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Natriumacetat haben wir das Oxymonochlor-phenyl-dinitrotolylamin, $C_6H_3(OH)^4(Cl)^3.NH.C_6H_2(CH_3)^3(NO_2)_2^{4,6'}$, in Form von gelbrothen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 176° erhalten; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und Wasser.

0.1698 g Stbst.: 19.9 ccm (14°, 718 mm).

$C_{13}H_{10}O_5ClN_3$. Ber. N 12.98. Gef. N 13.01.

Das Oxydichlorphenyl-dinitrotolylamin $C_6H_2(OH)^4(Cl)^3, (Cl)^5NH.C_6H_2(CH_3)^3(NO_2)_2^{4'6'}$, dargestellt aus dem entsprechenden Dichloraminophenol, krystallisirt in grünlichgelben, prismatischen Blättchen vom Schmp. 230° . Es besitzt dieselben Löslichkeiten wie das vorhergehende Derivat.

0.1513 g Sbst.: 16.2 ccm N (14° , 718 mm).

$C_{13}H_9O_5Cl_2N_3$. Ber. N 11.73. Gef. N 11.89.

Das Methoxyphenyl-dinitrotolylamin, $C_6H_4(OCH_3)^4NH.C_6H_2(CH_3)^3(NO_2)_2^{4'6'}$, dargestellt ausgehend vom *p*-Anisidin, krystallisirt in zwei Modificationen. Aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol scheidet es sich in Form von glänzenden, ziegelrothen Prismen, aus Alkohol allein in glänzenden, goldgelben, verfilzten Nadeln ab, welche sich sofort beim Erhitzen, allmählich, wenn man sie der gewöhnlichen Temperatur überlässt, in die rothe Modification umwandeln; Schmp. 139° . Der Körper ist ziemlich löslich in Ligoïn, sehr leicht in Aceton, Alkohol etc.

0.1516 g Sbst.: 19.1 ccm N (17° , 718 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N_3$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.79.

Das *p*-Aminophenyl-dinitrotolylamin, $C_6H_4(NH_2)^4NH.C_6H_2(CH_3)^3(NO_2)_2^{4'6'}$, erhalten mit Hülfe des *p*-Phenylendiamins, krystallisirt aus mit Wasser verdünntem Aceton in purpurrothen Nadeln, die wenig löslich in Ligoïn, leicht hingegen in den anderen Lösungsmitteln löslich sind. Schmp. 166° .

0.1638 g Sbst.: 28.6 ccm N (14° , 722 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_4$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.50.

Unterwirft man neuerdings das Chlordinitrotoluol der Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure 66° Bé. und Salpetersäure 46.8° Bé. unter Erwärmen auf $150-175^{\circ}$, so bildet sich das Chlortrinitro-

toluol, $NO_2 \begin{array}{c} NO_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl \quad NO_2 \end{array} CH_3$, welches aus verdünnter Essigsäure oder aus

einer Mischung von Benzol und Ligoïn in langen, weissen Nadeln und aus Aceton und Wasser in weissen Blättchen vom Schmp. 148.5° krystallisirt.

Viel vortheilhafter kann man dieses Derivat direct darstellen, indem man das *m*-Chlortoluol mit 3 Theilen Schwefelsäure von 66° Bé. und 3 Theilen Salpetersäure von 49.4° Bé. bei ungefähr 160° unter Rückflusskühlung in leichtem Sieden erhält.

0.1610 g Sbst.: 22.8 ccm N (13° , 725 mm).

$C_7H_4O_6N_3Cl$. Ber. N 16.06. Gef. N 15.96.

Das fragliche Chlortrinitrotoluol ist leicht löslich in Essigsäure, Benzol, Aceton und Chloroform, wenig löslich in Alkohol, Aether

und Lignoïn. Es krystallisirt sehr leicht aus verdünnter Essigsäure, verdünntem Aceton, Benzol und Chloroform. Seine alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge sofort eine dunkelblaue Färbung an, welche bei einem Ueberschuss des Reagens in gelbbraun übergeht. Unter den gleichen Bedingungen nimmt die alkoholische Lösung des Chlordinitrotoluols, in der Hitze mit Ammoniak versetzt, eine leichte grünblaue Färbung an, welche bei Gegenwart eines Ueberschusses bestehen bleibt. Das Hinzufügen von Natronlauge verursacht sofort eine dunkelblaue Färbung, welche aber bei Gegenwart eines Ueberschusses rasch in braunroth übergeht.

Das Chlortrinitrotoluol besitzt wohl die oben angegebene Constitution, denn es liefert beim schwachen Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak das Trinitro-toluidin¹⁾ vom Schmp. 136°, welches der

Formel $\text{NO}_2 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ entspricht.

Wie man nach seiner Constitutionsformel leicht voraussetzen kann, ist das Chloratom, welches das neue Chlortrinitrotoluol enthält, beweglich, und man erhält deshalb auch leicht Condensationsproducte mit Aminen.

Durch Condensation mit Anilin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat haben wie ein Phenyl-2'.4'.6'-trinitrotolylamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)^3(\text{NO}_2)_3^{2'.4'.6'}$, erhalten, welches aus verdünntem Aceton in breiten, goldfarbigen, rautenförmigen Blättchen krystallisirt, die bei 150° schmelzen; es ist löslich in Essigsäure, Alkohol und Benzol, gut löslich in Aceton und Chloroform, wenig löslich in Aether, sehr wenig löslich in Lignoïn. Es krystallisirt leicht aus Essigsäure, Alkohol oder verdünntem Aceton.

0.1498 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 720 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.63.

Das entsprechende Derivat des *p*-Toluidins, das 4-Tolyl-2'.4'.6'-trinitrotolylamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)^4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)^3(\text{NO}_2)_3^{2'.4'.6'}$, bildet feine gelblichrothe Nadeln vom Schmp. 127°. Es krystallisirt leicht aus Essigsäure oder verdünntem Aceton und besitzt dieselben Löslichkeiten wie das vorhergehende.

0.1258 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 715 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 16.86. Gef. N 17.07.

Das 4-Oxyphenyl-2'.4'.6'-trinitrotolylamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)^3(\text{NO}_2)_3^{2'.4'.6'}$, dargestellt, ausgehend vom *p*-Aminophenol, krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in braunen Nadeln vom

¹⁾ Diese Berichte 15, 1864 [1882]; Ann. d. Chem. 259, 222.

Schmp. 207°. Es ist leicht löslich in Essigsäure, löslich in Alkohol und Aceton, wenig löslich in Aether und Chloroform, fast unlöslich in Ligoïn.

0.1347 g Sbst.: 20.4 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{13}H_{10}O_7N_4$. Ber. N 16.76. Gef. N 16.71.

Das 4-Aminophenyl-2'4'6'-trinitrotolylamin, $C_6H_4(NH_2)^4 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)^3(NO_2)_3^{2'4'6'}$, erhalten, ausgehend vom *p*-Phenylendiamin, krystallisirt aus mit Wasser verdünntem Aceton in dunkelrothen Blättchen vom Schmp. 198.5°. Es ist leicht löslich in Aceton und Essigsäure, ziemlich löslich in Benzol und Alkohol, wenig löslich in Ligoïn und Wasser.

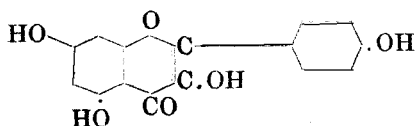
0.1401 g Sbst.: 26.8 ccm N (13°, 718 mm).

$C_{13}H_{11}O_6N_5$. Ber. N 21.02. Gef. N 21.34.

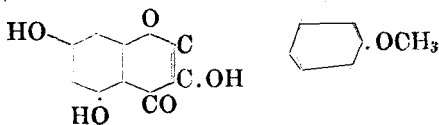
313. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor: Synthese des Kämpferols.

(Eingegangen am 13. Mai 1904.)

Das Kämpferol ist im Jahre 1896 von Gordin und Kostanecki¹⁾ durch Kochen des Kämpferids²⁾ mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Die dem Kämpferol resp. dem Kämpferid zuertheilten Formeln³⁾:



Kämpferol,



Kämpferid,

werden durch die vorliegende Synthese des Kämpferols bestätigt.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das von Kostanecki und Tambor⁴⁾ beschriebene 2'-Oxy-4'6'4-trimethoxy-chalkon (I), welches

¹⁾ Diese Berichte 34, 3723 [1901]; vergl. Gordin, Dissertation, Bern 1897.

²⁾ Brandes, Arch. d. Pharm. [2] 19, 52; Jahns, diese Berichte 14, 2385 [1881]; Arch. d. Pharm. 1882, 161.

³⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895]; Herstein und Kostanecki, diese Berichte 32, 318 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 792 [1904].