

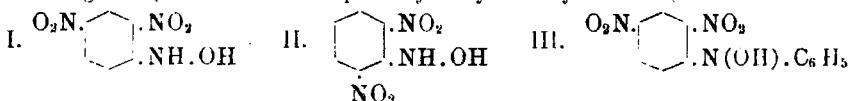
222. W. Borsche: Über β -Nitroaryl-hydroxylamine: β -2.4- und β -2.6-Dinitrophenyl-hydroxylamin.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Während β -Nitroaryl-hydroxylamine mit *m*-Stellung von NO_2 und $\text{NH}\cdot\text{OH}$ durch partielle Reduktion von *m*-Dinitro-benzolen unter geeigneten Bedingungen leicht erhalten werden können, sind die entsprechenden *o*- bzw. *p*-nitrierten Verbindungen meines Wissens bisher noch nicht bekannt geworden. Das »Pikryl-hydroxylamin« von Nietzki und Dietschy¹⁾ ist, wie später gezeigt werden soll, kein nitriertes β -Phenyl-hydroxylamin, sondern gehört zu einer anderen Gruppe von Stoffen. Ein β -phenyliertes β -2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin haben Wieland und Gambarjan dargestellt, indem sie 1.3-Dinitro-4-brom-benzol in alkohol. Lösung mit überschüssigem β -Phenyl-hydroxylamin reagieren ließen²⁾. Aber bei der Übertragung dieser Reaktion auf Hydroxylamin selbst sind sie anscheinend auf ähnliche Schwierigkeiten gestoßen, wie sie mir bei dem gleichen Versuch vor einer Reihe von Jahren entgegengestanden. Denn die von ihnen angekündigte Mitteilung darüber oder einen Hinweis darauf habe ich in der seither erschienenen Literatur nicht auffinden können.

Die überraschend große Reaktionsfähigkeit der 2.4-Dinitro-phenoläther, über die ich in der voranstehenden Abhandlung berichtete, hat mich nun angeregt, an diese alten Versuche anzuknüpfen und die Bereitung von β -2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin (I) auf dem neuen



Wege noch einmal in Angriff zu nehmen: und jetzt mit vollem Erfolg. Durch Erwärmen von 2.4-Dinitro-anisol oder 2.4-Dinitro-diphenyläther mit alkohol. Hydroxylamin-Lösung gelang es mir in einfachster Weise, die lange gesuchte Verbindung in quantitativer Ausbeute und so gleich in fast analysenreiner Form zu gewinnen. Das Verfahren erwies sich weiter als allgemein anwendbar. Ich habe so bereits eine ganze Reihe weiterer β -Polynitrophenyl-hydroxylamine erhalten, von denen heute aber nur noch das β -2.6-Dinitrophenyl-hydroxylamin (II) eingehender besprochen werden soll, während ich Näheres über Eigenschaften und Umwandlungen anderer Verbindungen der Gruppe späteren Veröffentlichungen vorbehalten möchte.

Die genauere Untersuchung des β -2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamins wurde mir zunächst durch seine Veränderlichkeit in gelöstem Zustande sehr erschwert. Schon beim Erwärmen mit Äther verwandelt es sich unter Umständen nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Stickoxyden in ein rotes Harz, aus dem kein gut definierter Stoff mehr zu gewinnen ist. Dagegen läßt es sich fest wochenlang unverändert aufbewahren. Es läßt sich ferner unter geeigneten Bedingungen in eine Reihe prachtvoll krystallisierender, beständiger Abkömmlinge überführen.

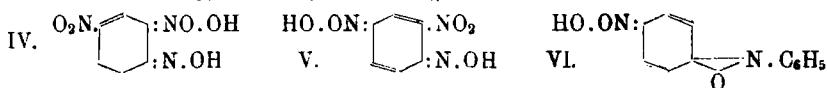
Wie das β -Phenyl- β -2.4-dinitrophenyl-hydroxylamin (III) von Wieland und Gambarjan besitzt es keine basischen, sondern ausgesprochen saure

1) B. 34, 55 [1901].

2) B. 39, 3036 [1906].

Eigenschaften. Selbst orangerot, löst es sich nicht nur in Alkalilauge, sondern auch in Alkalicarbonat-, -acetat- usw. Lösungen mit tief rotbrauner Farbe zu beständigen Salzen, die es auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert zurückliefern und sich jedenfalls von einer desmotrop-isomeren, chinoiden *aci*-Form ableiten.

Ob diese *o*- oder *p*-chinoid (IV bzw. V), ob sie als Chinonoxim-nitronsäure



oder entsprechend der von Wieland und Gambarjan für *aci*- β -Phenyl- β -2,4-dinitrophenyl-hydroxylamin bevorzugten Formulierung (VI) aufzufassen ist, möchte ich vorläufig unentschieden lassen. Der Einfachheit halber werde ich mich in der vorliegenden Mitteilung, so weit nötig, der Formel IV bedienen.

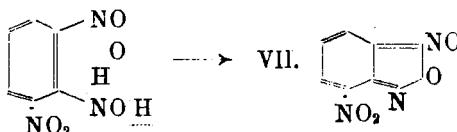
Neben diesen rotbraunen Salzen, von denen ich bisher nur die Anilin-Verbindung, $C_6H_5O_5N_3$, $C_6H_5.NH_2$, in festem Zustande unter den Händen gehabt und analysiert habe, scheint noch eine zweite Reihe zu existieren, die sich mit dunkelgrüner Farbe in Wasser lösen. Letzterer gehören an die Na-Verbindung, die aus einer gesättigten Lösung von β -Dinitrophenyl-hydroxylamin in Äther durch Na-Äthylat-Lösung gefällt wird, die aus ihrer wässrigen Lösung durch $BaCl_2$ abgeschiedene Ba-Verbindung und ein durch seine Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit bemerkenswertes Ammoniumsalz. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{13}O_{10}N_7$ = $C_6H_5O_5N_3$, $C_6H_4O_5N_3(NH_4)$, es liegt deshalb nahe, es als eine Art Chinhydrion aus chinoider *aci*- und benzoider *Pseudoform* des β -2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamins zu betrachten.

Mit Essigsäure-anhydrid ergibt β -2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamin eine gelbe, alkali-lösliche Mono- und eine fast weiße, alkali-unlösliche Diacetyl-verbindung, beim Benzoylieren in Pyridin ein gelbes, alkali-lösliches Monobenzoylderivat. Aus der intensiv roten Färbung der alkalischen Lösungen folgere ich, daß auch in ihnen eine chinoide *aci*-Form enthalten ist, daß also bei der Bildung der Acylverbindungen zuerst H am O durch Acyl ersetzt wird (vergl. I, V). Dasselbe gilt für den mit tief violettroter Farbe in Alkali löslichen orangefarbenen β -2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamin-monomethyläther, den man beim Schütteln von β -2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamin mit Natronlauge und Dimethylsulfat bekommt, während das gelbe Dimethyllderivat, das daraus bei weiterem Methylieren mit Diazo-methan entsteht, wieder ein alkali-unlöslicher, neutraler Stoff ist.

Als Derivat des β -Phenyl-hydroxylamins erweist sich das Produkt aus 2,4-Dinitro-anisol und Hydroxylamin durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, die es unter Spiegelbildung reduziert, durch sein Verhalten gegen Schwefelammonium, durch das es in der Wärme glatt zu 4-Nitro-*o*-phenylen-diamin reduziert wird, und durch sein Verhalten bei der Oxydation. Während CrO_3 es bei vorsichtigem Vorgehen recht glatt in 1-Nitroso-2,4-dinitro-benzol zu verwandeln gestattet, gibt rauchende Salpetersäure damit in ausgezeichneter Ausbeute 1,2,4-Trinitro-benzol, das bisher nur schwierig zugänglich war, so aber bequem in beliebigen Mengen gewonnen werden kann.

β -2,6-Dinitrophenyl-hydroxylamin (II) hat mir bei der Kostbarkeit des für seine Darstellung erforderlichen 1,3-Dinitro-2-chlor-benzols

bisher nur in kleinen Mengen für meine Versuche zur Verfügung gestanden. Es zeigt in seinem Verhalten viele Ähnlichkeit mit der 2.4-Dinitroverbindung, aber auch manche Beziehungen zu dem später zu beschreibenden 3-2.4.6-Trinitrophenyl-hydroxylamin, vor allem in der Veränderlichkeit seiner Alkaliverbindungen. Von Alkalilauge oder Ammoniakwasser wird es zunächst mit indigoblauer Farbe aufgenommen; sie schlägt aber bald in Braun um und hellt sich schließlich zu Gelb auf, während sich gleichzeitig gelbe Kräckchen abscheiden. Vielleicht handelt es sich hier um einen Übergang analog der Umwandlung von *o*-Nitrophenyl-hydraxinen in Azimidole; denn gelben alkali-unlöslichen Endprodukt würde dann Formel VII zukommen.



Beim Benzoylieren in Pyridin liefert es auffallend leicht ein nur noch schwach gefärbtes Dibenzoylderivat. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu dem bisher noch unbekannten 1.2.3-Trinitro-benzol oxydiert.

Beschreibung der Versuche.

A. β -2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin (I).

8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 100 ccm heißem absolutem Alkohol werden mit einer Lösung von 2.6 g Na in 50 ccm Alkohol versetzt, das Ganze zu einer heißen Lösung von 19.8 g 2.4-Dinitro-anisol in 100 ccm Alkohol gefügt und $\frac{1}{2}$ Tag auf dem Wasserbade gekocht. Die Mischung färbt sich dabei zunächst grün und nimmt dann allmählich einen charakteristischen, grünstichig-rotbraunen Ton an. Nach dem Erkalten wird sie vom NaCl abgesaugt und in einer flachen Schale bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Dabei bleibt des Dinitrophenyl-hydroxylamin beinahe analysenrein in orangefarbenen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Krystallkrusten zurück.

Benutzt man statt des Dinitro-anisols die äquivalente Menge (26 g) 2.4-Dinitro-diphenyläther als Ausgangsmaterial, so ist die Umsetzung bereits nach 2–3 Stdn. vollendet. Das Rohprodukt ist dann natürlich von dem abgespaltenen Phenol durchtränkt, von dem man es aber durch Waschen mit kaltem Benzol und Abpressen auf Ton leicht befreien kann.

* Während festes Dinitrophenyl-hydroxylamin in offenen Gefäßen wochenlang ohne wahrnehmbare Veränderung aufbewahrt werden kann (in verschlossenen macht sich die allmählich eintretende Zersetzung schon nach einigen Tagen durch den Geruch nach Stickoxyden deutlich bemerkbar), ist es in Lösung naamentlich in der Wärme außerordentlich empfindlich. Ich habe es für die Analyse deshalb zunächst durch Lösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigt und es so in orangefarbenen, flachen Nadelchen erhalten. Kleine Mengen davon lassen sich jedoch meist ganz gut aus Äther umkrystallisieren, wenn man die heiß gesättigte Lösung schnell bis zum Einsetzen der Krystallisation einengt und dann abkühlt. Man bekommt Blättchen oder, bei langsamerer Abscheidung, flache Nadeln, die sich um 80° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen (Mittelwert aus zahlreichen Bestimmungen; der Schmp. hängt stark von der Schnelligkeit des Erhitzens ab).

0.1130 g Sbst. (umgefällt): 0.1523 g CO_2 , 0.0292 g H_2O . — 0.1373 g Sbst. (umkryst.)
0.1822 g CO_2 , 0.0310 g H_2O . — 0.1042 g Sbst. (umgefällt): 19.4 ccm N (16° , 738 mm)

$C_6H_5O_5N_3$. Ber. C 36.18, H 2.53, N 21.11.
Gef. » 36.77, 36.20, » 2.89, 2.53, » 20.72.

Der Stoff löst sich etwas in warmem Wasser, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Eisessig und Aceton, dagegen kaum oder garnicht in Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Die Lösungen zersetzen sich durchweg beim Kochen, die wäßrige sofort, die alkoholische etwas langsamer, die ätherische erst nach einiger Zeit unter Entwicklung von Stickoxyden und Bildung dunkelroter bis braunschwarzer Harze, neben denen sich manchmal geringe Mengen krystallisierender Produkte von wechselnden Eigenschaften nachweisen ließen.

Für die Darstellung des Dinitrophenyl-hydroxylamins ist von Wichtigkeit, daß diese Zersetzung durch Hydroxylaminsalze wenigstens in bestimmten Fällen verhindert werden kann: 1 g wurde nach 3-stündigem Kochen mit 20 ccm Alkohol und 1 g $NH_2OH \cdot HCl$ unverändert zurückgewonnen. Im gleichen Sinne wirken Hydrazinsalze, Semicarbazid-Chlorhydrat usw., vermutlich, indem sie die geringen Mengen von Stickoxyden unschädlich machen, die beim Beginn der Zersetzung auftreten und sie dann »katalytisch« beschleunigen. Auch bei Zimmertemperatur verändern sich Dinitrophenyl-hydroxylamin-Lösungen schnell, wenn man sie ohne derartige Zusätze in verschlossenen Gefäßen aufhebt oder sie in offenen Kölbchen langsam einzudunsten versucht.

Von konz. Schwefelsäure wird β -2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin ohne Farbenumschlag aufgenommen. Gießt man die Lösung auf Eis, so fallen orangefarbene, schleimige Flocken aus, die auf Ton zu amorphen, rotbraunen Brocken eintrocknen. Sie sind ihrem ganzen Verhalten nach jedenfalls nicht mehr die ursprüngliche Substanz, haben sich aber bisher auch nicht in eine gut charakterisierte, einheitliche Verbindung überführen lassen.

Alkalische Lösungen von β -2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin sind kochbeständig. Durch Mineralsäuren wird es aus ihnen als milchige Trübung, die sich schnell in orangefarbene Nadelchen verwandelt, gefällt. Eine feste Na-Verbindung erhält man, wenn man eine Lösung von 1 g Dinitrophenyl-hydroxylamin in 35 ccm Äther mit 0.11 g Na in 10 ccm absol. Alkohol versetzt. Sie bildet nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver, verpufft erhitzt lebhaft, ohne vorher zu schmelzen, und löst sich mit dunkelgrüner Farbe in Wasser. Die Lösung liefert mit den Lösungen vieler anderer Kationen tiefgefärbte Niederschläge, unter denen die blauschwarze, aus glitzernden Kryställchen bestehende Fällung mit $BaCl_2$ besonders charakteristisch ist. Eine Ammoniumverbindung bleibt in schwarzen Krystallen auf dem Filter, wenn man 1 g Dinitrophenyl-hydroxylamin feingepulvert einige Minuten mit 30 ccm ammoniakalischer Ammoniumacetat-Lösung kocht und heiß filtriert; aus dem Filtrat krystallisiert der Rest in schwarzen Nadeln mit grünem Flächenreflex. Sie schmelzen bei 142° unter Aufschäumen, geben mit Wasser eine grüne Lösung und mit Mineralsäuren wieder reines Dinitrophenyl-hydroxylamin.

0.1984 g Sbst.: 0.2529 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.0974 g Sbst.: 20.3 ccm N (190, 743 mm).
 $C_6H_4O_5N_3 \cdot NH_4$, $C_6H_5O_5N_3$. Ber. C 34.67, H 3.15, N 23.66.
Gef. » 34.78, » 3.13, » 23.70.

Zur Darstellung der Anilin-Verbindung wird eine Lösung von 1 g Dinitrophenyl-hydroxylamin in 30 ccm Äther mit 1 g Anilin versetzt und die Hälfte des Äthers abdestilliert. Beim Erkalten krystallisiert der Stoff in dunkelroten, schiefrwinkligen Platten, Schmp. 111—112° unt. Zers.

0.1774 g Sbst.: 0.3144 g CO_2 , 0.0644 g H_2O .
 $C_6H_5O_5N_3$, $C_6H_5NH_2$. Ber. C 49.27, H 4.14. Gef. C 49.18, H 4.13.

Reduktion zu 4-Nitro-o-phenylen-diamin.

0.5 g Ausgangsmaterial werden unter Erwärmen in 15 ccm wäßrigem Ammoniak gelöst, mit 10 ccm Schwefelammonium-Lösung vom Reagensgestell versetzt und aufgekocht. Nach wenigen Augenblicken Farbenumschlag zu rot, beim Abkühlen gesteht die Mischung zu einem Brei roter Blättchen, die nach dem Absaugen durch Lösen in kochender Salzsäure und Fällen mit Ammoniak vom Schwefel befreit werden. Aus Alkohol flache, dunkelrote Nadeln, Ausbeute 0.3 g, Schmp. 199—200°³), die sich mit Benzil beim Erwärmen in alkoholischer Lösung glatt zu dem schwerlöslichen 2.3-Diphenyl-6-nitro-chinoxalin von Hinsherg⁴) vereinigen.

1-Nitroso-2.4-dinitro-benzol, C₆H₃O₅N₃.

2 g Dinitrophenyl-hydroxylamin werden durch vorsichtiges Erwärmen in 20 ccm Eisessig gelöst, schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt und unter fortgesetzter Kühlung mit 0.67 g CrO₃ in einigen Tropfen Wasser oxydiert. Binnen kurzem beginnt die Nitrosoverbindung aus der dunkelbraunen Flüssigkeit in hellgelben Blättchen auszufallen. Nach 1/2 Stde. wird sie abfiltriert, mit etwas Eisessig ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Löslich in warmem Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol mit rein grüner Farbe, die aber beim Erkalten zu Gelb oder Braungelb verblaßt. Da der Stoff durch Alkohol schnell verändert wird, aus Aceton erst beim Verdünnen oder völligen Verdunsten und aus Benzol, mit dem Lösungsmittel vereinigt, in leicht verwitternden gelben Rhomben wieder herauskommt, wird er am besten aus möglichst wenig heißem Eisessig umkristallisiert, aus dem er sich in rundlichen Anhäufungen von derben, dunkelgelben Nadeln absetzt. Er schmilzt bei 133° ohne Zersetzung zu einer tiefgrünen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem gelben, kristallinen Tropfen erstarrt, und löst sich in warmer Natronlauge unter Zersetzung mit tief rotbrauner Farbe.

0.1234 g Sbst.: 0.1653 g CO₂, 0.0208 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 0.1706 g CO₂, 0.0171 g H₂O.
C₆H₃O₅N₃. Ber. 26.54, H 1.53. Gef. C 36.55, 36.31, H 1.89, 1.49.

1.2.4-Trinitro-benzol, C₆H₃O₆N₃.

ist bisher nur aus dem nicht gerade bequem zugänglichen 1.4-Dinitro-benzol durch Kochen mit einem Gemisch von rauchender Schwefel- und Salpetersäure von Hepp⁵) in unreiner, von Lobry de Bruyn⁶) in reinerer Form (Schmp. 57.5°) erhalten worden. Um es aus β-2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin zu gewinnen, werden 5 g von letzterem in kleinen Anteilen in 25 ccm rauchende Salpetersäure (D. 1.54) eingerührt, von der sie unter Zischen und mäßiger Erwärmung mit grüner Farbe gelöst werden. Dann wird auf dem mäßig siedenden Wasserbade erwärmt, wo unter stromweiser Entwicklung von Stickoxyden alsbald die weitere Oxydation einsetzt. Nach 3 Stdn. läßt man erkalten und trägt in 200 ccm Eiswasser ein. Milchige Trübung, die sich schnell als gelbes, nach einiger Zeit erstarrendes Öl absetzt, während sich die Flüssigkeit mit gelblichen Krystallblätttern erfüllt. Schwerlöslich in siedendem Wasser, leicht in heißer Salpetersäure (D. 1.4), Methylalkohol, Äther, aus dem es auf Ligroin-Zusatz in schön ausgebildeten Krystallen herauskommt. Zur Reinigung wurde es in schwach verd. Methylalkohol einige Stunden mit Tierkohle erwärmt. Krystallisiert danach in hellgelben, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 60°, Ausbeute 4.5 g.

³) Heim, B. 21, 2304 (1888); 198°.

⁴) A. 292, 254 (1896).

⁵) A. 215, 361 (1882).

⁶) C. 1891, I 138.

0.1362 g Sbst. 0.1648 g CO₂, 0.0212 g H₂O.

C₈H₇O₆N₃. Ber. C 33.78, H 1.42. Gef. C 33.50, H 1.76.

Eine kalt gesättigte Lösung des Stoffes in Methylalkohol oder Äther erstarrt auf Zusatz von Anilin nach einigen Minuten zu einem Brei roter Nadeln von 2.4-Dinitro-diphenylamin.

O-Acetyl-β-2.4-dinitrophenyl-hydroxylamin, C₈H₇O₆N₃.

Überläßt man feingepulvertes Dinitrophenyl-hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur mit der 8-fachen Menge Acetanhydrid übergossen, unter öftrem Umschütteln sich selbst, so verwandelt es sich schnell in ein schwefel-gelbes Krystallmehl. Nach 1/2 Tage wird es abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Ausbeute an (praktisch reinem) Rohprodukt aus 2 g 2.3 g statt 2.41 g. Der Rest kann etwas weniger rein aus den Acetanhydrid-Mutterlaugen durch Zersetzen mit Wasser gewonnen werden. Schwer löslich in siedendem Alkohol, noch schwerer in Äther, ziemlich leicht in Aceton. Krystallisiert aus der 30-fachen Menge davon nach vorsichtigem Verdünnen in stark glänzenden, spröden, gelben Nadeln, die sich beim Erhitzen röten, zusammenziehen und bei 164° (bei schnellem Erhitzen auch höher) unter Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

0.1642 g Sbst.: 0.2379 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 15.4 mm N (18°, 750 mm).

C₈H₇O₆N₃. Ber. C 39.80, H 2.93, N 17.47.

Gef. » 39.53, » 2.70, » 17.58.

Löst sich in Alkali- oder Alkalicarbonat-Lauge schon in der Kälte, in wäßrigem Ammoniak erst bei gelindem Erwärmen mit blutroter Farbe, die aber unter Abspaltung des Acetys schnell in dunkelbraun umschlägt. Eine Anilin-Verbindung war nicht zu erhalten. Einwirkung von Diazo-methan auf die ätherische Lösung führte zu einem dunkelroten Harz, das auch bei mehrwöchigem Aufbewahren keinen Ansatz zur Krystallisation zeigte.

Während β-2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin selbst schon bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid unter Entwicklung von Stickoxyden zu zerfallen beginnt, ist das einmal gebildete Acetyl-derivat auch gegen kochendes Acetanhydrid ziemlich widerstandsfähig, wird nur langsam dadurch angegriffen und liefert dann neben viel dunkelbraunem Harz Diacetyl-β-2.4-dinitrophenyl-hydroxylamin, C₁₀H₉O₇N₃, das sich aus der stark eingeengten Flüssigkeit in feinen Nadeln ausscheidet. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Aceton, krystallisiert aus einer Mischung beider nach dem Entfärben mit Tierkohle in gelblichweißen, alkali-unlöslichen Blättchen vom Schmp. 141°.

0.1013 g Sbst.: 0.1560 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1068 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 739 mm). — 0.0808 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 740 mm).

C₁₀H₉O₇N₃. Ber. C 42.38, H 3.20, N 14.88.

Gef. » 42.00, » 3.42, » 15.04, 14.90.

O-Benzoyl-β-2.4-dinitrophenyl-hydroxylamin, C₁₃H₉O₆N₃.

Aus 2 g des Hydroxylamins in 15 ccm Pyridin durch 1.4 g Benzoylchlorid. Krystallisiert aus der 30-fachen Menge Aceton auf Zusatz der gleichen Raummenge Alkohol in dunkelgelben, langen, dünnen, in Büscheln zusammenstehenden Nadeln, Schmp. 163—164° unter langsamer Gasentwicklung.

0.1626 g Sbst. 0.3064 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

C₁₃H₉O₆N₃. Ber. C 51.45, H 2.99. Gef. C 51.41, H 3.25.

Mit 2 Mol. Benzoylchlorid resultierte neben einigen Krystallkörnchen vom ungefähren Schmp. der Monobenzoylverbindung nur ein rötliches, nicht zur Krystallisation zu bringendes Harz.

β-2.4-Dinitrophenyl-hydroxylamin-methyläther, C₇H₇O₅N₃.

Aus 4 g der nicht methylierten Verbindung in 150 ccm *n*-Natronlauge beim Schütteln mit 6 g Dimethylsulfat. Dabei Farbenumschlag von Rotbraun nach Violettrot. Nach 1 Stde. wird mit Schwefelsäure gefällt. Orangegegelbe Emulsion, die sich schnell zu bräunlichgelben Flocken zusammenballt. Sie

werden nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stde. abgesaugt, gut ausgewaschen und aus möglichst wenig Methylalkohol (man vermeide aber längeres Erwärmen!) oder aus Äther umkristallisiert. Dünne, dunkelgelbe Prismen mit schief abgeschnittenen Enden, Schmp. 110—111°; Ausbeute wechselnd, gewöhnlich 2.5—2.6 g.

0.1832 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 0.1344 g AgJ.
 $C_7H_7O_5N_3$. Ber. C 39.43, H 3.31, .OCH₃ 14.56.
 Gef. » 39.64, » 3.46, » 14.20.

In freiem Zustande ähnlich, wenn auch weniger empfindlich wie die Stammsubstanz. Wird von wäßrigem Ammoniak beim Erwärmen mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen, setzt sich beim Erkalten aber unverändert wieder ab, ebenso beim Verdunsten seiner ätherischen, mit Anilin versetzten Lösung. Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium nur 4-Nitro-o-phenylen-diamin (aus 0.8 g 0.4 g; Schmp. 199—200°), Diphenyl-nitro-chinoxalin daraus Schmp. 186—187°), enthält also .CH₃ jedenfalls an Sauerstoff gebunden.

Löst man 1 g dieses Monomethylderivates in 60 ccm Äther und überläßt es 1 Tag der Einwirkung von Diazo-methan (aus 4 ccm Nitroso-methylurethan), so wird auch das zweite H der .NH.OH-Gruppe durch .CH₃ substituiert. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt die dimethyierte Verbindung als orangefarbenes Öl zurück, das nach einigen Tagen zu erstarren beginnt und nun beim Überschichten mit etwas trockenem Äther rasch vollkommen krystallisiert. Wenig löslich in kaltem Äther, nicht in Ligroin, leicht in Aceton, Methylalkohol, Benzol. Aus Aceton nach vorsichtigem Verdünnen hellgelbe Nadeln vom Schmp. 87°, unlöslich in verd. Natronlauge.

0.1056 g Sbst.: 0.1640 g CO₂, 0.0380 K g H₂O.
 $C_8H_9O_5N_3$. Ber. C 42.28, H 3.99. Gef. C 42.37, H 4.03.

β -Benzoyl- β -2.4-dinitrophenyl-hydroxylamin-methyläther,
 aus 1 g des Methyläthers in 8 ccm Pyridin mit 0.7 g Benzoylchlorid. Das stark verschmierte, dunkel gefärbte Rohprodukt wird mit 50 ccm Alkohol ausgekocht, danach wiederholt aus Aceton + Alkohol, das erste Mal mit Tierkohle, umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 155°; Ausbeute 0.6 g.

0.0865 g Sbst.: 0.1660 g CO₂, 0.0275 g H₂O.
 $C_{14}H_{11}O_6N_3$. Ber. C 52.96, H 3.49. Gef. C 52.90, H 3.60.

B. β -2.6-Dinitrophenyl-hydroxylamin (II).

Für Versuche zu seiner Darstellung standen mir von früher her noch 4.1 g 1.3-Dinitro-2-chlor-benzol zur Verfügung. Sie wurden durch 8-stündiges Erwärmen mit einer Auflösung von 0.47 g Na in 15 g geschmolzenem Phenol + 25 ccm Benzol in 2.6-Dinitro-diphenyläther⁷⁾ verwandelt (Ausbeute daran nach dem Umkristallisieren aus 75 ccm Alkohol 5 g) und dieser dann genau wie 2.4-Dinitro-diphenyläther mit Hydroxylamin umgesetzt. Das Filtrat vom NaCl war diesmal dunkelgelb und hinterließ beim Verdunsten neben Phenol das rohe β -2.6-Dinitrophenyl-hydroxylamin in prächtigen, orangefarbenen Nadeln. Es löst sich im Gegensatz zu der isomeren Verbindung spielend leicht in Äther und reichlich in siedendem Benzol (1 g in 25 ccm). Nach dem Umkristallisieren daraus Ausbeute 3.1 g = 81% der Theorie, derbe Nadeln, die sich um 115° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen.

⁷⁾ A. 379, 159 [1911].

0.1108 g Sbst.: 0.1482 g CO₂, 0.0267 g H₂O.

C₆H₅O₅N₃. Ber. C 36.18, H 2.53. Gef. C 36.49, H 2.70.

Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind etwas beständiger als die des β-2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamins, dagegen zersetzt es sich, in fester Form aufbewahrt, merklich schneller, wird auch, in Ammoniakwasser oder Natronlauge gelöst, alsbald in noch genauer zu untersuchender Weise verändert. Konz. Schwefelsäure nimmt es beim Erwärmen mit hellgelber Farbe auf. Die Lösung färbt sich bei vorsichtigem Verdünnen mit Eiswasser orangerot und scheidet dann leuchtend rote Nadelchen ab, die sich gegen 95° lebhaft zersetzen. Als bei einer Wiederholung dieses Reagensglasversuches 0.5 g, mit einigen ccm SO₄H₂ übergossen, sich selbst überlassen wurden, zersetzen sie sich nach einigen Augenblicken plötzlich explosionsartig unter völliger Verkohlung. In Acetanhydrid löst sich der Stoff glatt, ohne beim Stehen damit ein schwerlösliches Acetyl derivat abzuscheiden. Ebensowenig lässt er sich in Äther mit Anilin oder p-Toluidin in eine charakteristische Verbindung überführen.

Dibenzoyl-β-2,6-dinitrophenyl-hydroxylamin, C₂₀H₁₅O₇N₃, aus der orangefarbenen Lösung von 0.5 g Ausgangsmaterial in 5 ccm Pyridin durch 1 g Benzoylchlorid, krystallisiert aus Aceton + Alkohol in gelblichen, lebhaft glänzenden Prismen und schmilzt bei 168—169°.

0.0971 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.0316 g H₂O.

C₂₀H₁₅O₇N₃. Ber. C 58.94, H 3.22. Gef. C 59.16, H 3.63.

1.2.3-Trinitrobenzol, C₆H₃O₆N₃.

Aus 0.8 g des unkristallisierten Hydroxylamins und 10 ccm rauchender Salpetersäure (D. 1.54) in derselben Weise wie die 1.2.4-Verbindung. Fällt beim Einröhren in 50 ccm Eiswasser sofort in weißen Krystallflocken aus. Aus heißem Methylalkohol zoll-lange, derbe, gelbliche Nadeln, Schmp. 121°, Ausbeute 0.7 g.

0.1100 g Sbst. 0.1394 g CO₂, 0.0153 g H₂O.

C₆H₃O₆N₃. Ber. C 33.78, H 1.42. Gef. C 33.57, H 1.56.

0.1 g davon wurde, in Methylalkohol gelöst, mit 0.3 g Anilin 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch färbte sich schnell rot und schied nach dem Erkalten auf Zusatz einiger Tropfen Wasser reichlich 2,6-Dinitro-diphenylamin⁸⁾ in langen Nadeln vom Schmp. 106—107° ab.

⁸⁾ A. 879, 167 (1911).