

Nitroderivate von β,β,β -Trihalo- α,α -bis-(4-alkoxy- bzw. 4-oxy-phenyl)-äthanen.¹

Von

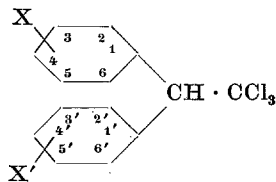
R. Riemschneider und H.-D. Otto.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem².

(Eingelangt am 16. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Auf Grund von Modellbetrachtungen wurde die Existenz der in der Literatur beschriebenen *Octanitro*-Derivate von β,β,β -Trihalo- α,α -bis-(4-alkoxy-phenyl)-äthanen in Zweifel gezogen. Entsprechende Untersuchungen ergaben, daß es sich bei ihnen um *Tetranitro*-Verbindungen handelt und daß es nicht möglich ist, diese DDT-Analogen mehr als vierfach zu nitrieren. Die Konstitution der Tetranitro-Verbindungen wurde durch Abbau bewiesen: Beim β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II) durch Überführung in das entsprechende Keton (VII), beim β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthan (IV) durch Entalkylierung und Methylierung zu II. Der Beweis der 3,3',5,5'-Stellung der Nitrogruppen in II und IV ist auch für andere Tetranitro-Derivate von β,β,β -Trihalo- α,α -bis-(4-X-phenyl)-äthanen (X = Substituenten I. Ordnung) von Bedeutung.

Betrachtungen an *Stuart*-Modellen von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(X-aryl)-äthanen („DDT-Analogen“) lassen erkennen, daß die Anzahl der Substituenten X bzw. X' in jedem Ring begrenzt ist und daß vor allem die den Kondensationsstellen 1 und 1' benachbarten *o*-Stellungen 2,2',6,6' nicht vollständig durch Substituenten besetzt werden können. DDT-Analoge, in denen in jedem Ring nur je ein *o*-ständiges H-Atom substituiert ist, können mit Hilfe von *Stuart*-Model-



¹ Mitt. II der Reihe: Stereochemische Untersuchungen in der Diphenylmethanreihe.

² *Anschrift für den Schriftverkehr*: Dozent Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

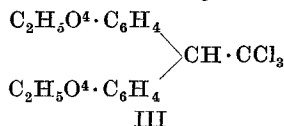
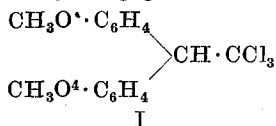
len zwar dargestellt werden, lassen jedoch wegen der räumlichen Verhältnisse ein anormales chemisches Verhalten erwarten.

Auf Grund dieser durch Modellbetrachtungen gewonnenen Ergebnisse ist es keineswegs überraschend, daß es unter der großen Zahl von DDT-Analogen³ nur wenige mit mehr als zwei Substituenten in jedem Ring gibt. Soweit es sich bei diesen um Nitroderivate handelt, sind sie fast ausschließlich durch Nitrierung von je ein- oder zweifach substituierten DDT-Analogen, also auf indirektem Wege hergestellt worden, da die direkte *Bayer*-Kondensation zwischen Chloral und trisubstituierten Benzolderivaten nur in sterisch begünstigten Fällen möglich ist⁴. Nitroderivate mit 4 *o*-ständigen Nitrogruppen sollten nach obigen Modellbetrachtungen nicht existieren.

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage haben wir die Nitrierung einiger DDT-Analoge studiert. Begonnen wurden diese Untersuchungen mit der Nitrierung von zwei β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-alkoxy-phenyl)-äthanen, die nach Angaben von *G. B. Frankforter* und *W. Kritchevsky*⁵ bei der Nitrierung acht Nitrogruppen aufnehmen sollen. Die Richtigkeit dieser Angaben erschien allerdings nicht nur auf Grund der Modellbetrachtungen zweifelhaft, sondern auch wegen der milden Bedingungen, unter denen die Pernitrierung der beiden aromatischen Ringe erfolgt sein soll. Außerdem haben die genannten Autoren⁵ die Aufnahme von acht Nitrogruppen nur auf Grund einer Elementaranalyse angenommen und die Konstitution der Nitrierungsprodukte nicht näher untersucht.

I. Nitrierung von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-methoxy-phenyl)-äthan (I) und β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthan (III).

Bei der Nitrierung von I und III unter den von *Frankforter* und *Kritchevsky*⁵ angegebenen Bedingungen (rauchender HNO_3 bei 0°) er-



hielten wir nach Entfernung aller Nebenprodukte nicht die von den Autoren beschriebenen Nitrierungsprodukte vom Schmp. 173° bzw. 137° ⁶, sondern um $4,5^\circ$ bzw. 6° höher schmelzende Nitrokörper. Die Elementar-

³ Es sind mehr als 300 DDT-Analoge beschrieben worden.

⁴ *K. Elbs*, J. prakt. Chem. [2] 47, 48 (1893). — *F. Wenzel*, Mh. Chem. 35, 982 (1914). — Aus Mesitylen und Chloral läßt sich unter den Bedingungen der *Bayer*-Kondensation kein DDT-Analoges erhalten. Vgl. *R. Riemschneider*, Mh. Chem. 83, 828 (1952).

⁵ *J. Amer. Chem. Soc.* 36, 1511 (1914).

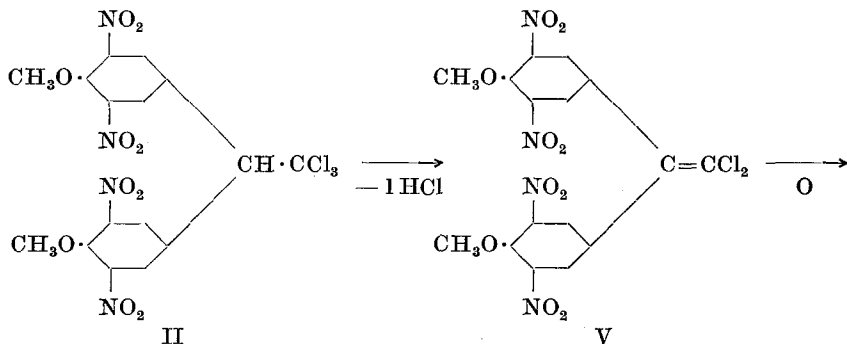
⁶ Alle Schmelzpunktsangaben unkorrekt in Celsiusgraden.

analyse zeigte, daß es sich bei diesen nicht um *Octanitro*-, sondern um *Tetranitro*-Derivate von I und III handelt. Auch bei erheblicher Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, Octanitro-Körper zu erhalten. Die Nitrierungsbedingungen konnten nur bis zu einer gewissen Grenze verschärft werden, darüber hinaus setzte Oxydation des Tetranitro-Körpers von I zum entsprechenden Keton (VII vom Schmp. 197°) ein (Tabelle 1). Eine derartige Oxydationswirkung von Nitriersäure wurde bisher bei DDT-Analogen nicht beobachtet. Im allgemeinen sind diese Körper gegen saure Oxydationsmittel sehr stabil⁷, so daß eine Oxydation zum Keton erst nach HCl-Abspaltung möglich ist; vgl. Abschn. II.

Die Feststellung, daß I und III nicht mehr als vierfach nitriert werden können, steht im Einklang mit den Modellvorstellungen, wenn sich die Nitrogruppen nicht in 2,2',6,6'-Stellung befinden.

II. Die Konstitution des β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(X,X-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthans und verwandter Verbindungen.

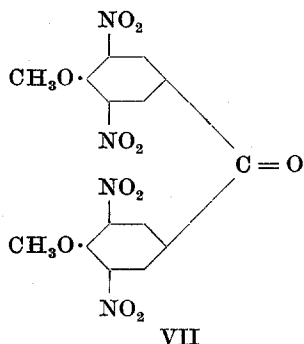
Der Konstitutionsbeweis für das bei 177,5° schmelzende Tetranitro-Derivat von I gelang durch Überführung in das entsprechende Keton. Aus Tetranitro-I wurde zunächst die Äthylenverbindung V dargestellt und diese mittels CrO_3 zum Keton oxydiert. Da das erhaltene Keton mit dem von *J. v. Alphen*⁸ und *C. W. Pohlmann*⁹ im Rahmen anderer Untersuchungen dargestellten 3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-dimethoxy-benzophenon (VII) vom Schmp. 197° identisch war, ist Tetranitro-I das β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II), seine Äthylenverbindung vom Schmp. 218° das β,β -Dichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthylen (V). Die Alkalibehandlung von II wurde auch



⁷ *R. Riemschneider*, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 680; *Z. Naturforsch.* 6 b, 179 (1951); 7 b, 251 (1952).

⁸ *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 19, 153 (1930).

⁹ *Ebenda* 55, 737 (1936).

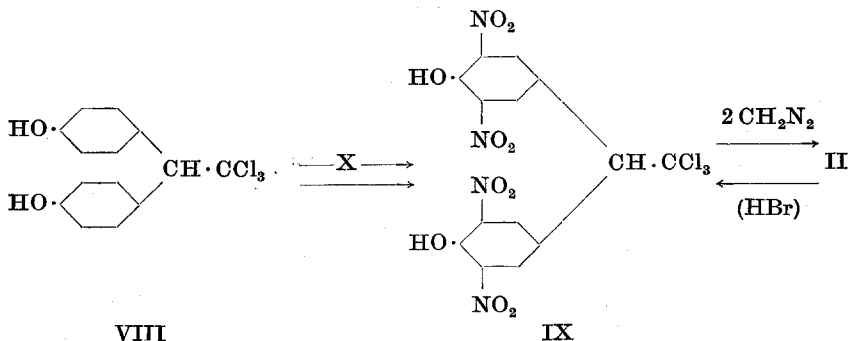


quantitativ verfolgt und ergab die für DDT-Analoga zu erwartende Abspaltung von 1 Mol HCl.

Wie bereits erwähnt, wurde schon bei der Nitrierung von I unter verschärften Bedingungen ein Oxydationsprodukt erhalten. Dieses erwies sich als identisch mit dem auf dem Wege über die Äthylenverbindung V erhaltenen Keton VII. Beide Wege führen also zum gleichen Abbauprodukt.

Zur Prüfung der Frage, ob der vorstehende Konstitutionsbeweis auch auf Tetranitro-Derivate anderer β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-X-aryl)-äthane (X = Substituenten I. Ordnung, z. B. Alkyl, Halogen, Hydroxyl usw.), vor allem auch auf das β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthan (III) übertragen werden kann, wurde die Nitrierung des β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-oxyphenyl)-äthans (VIII) untersucht mit dem Ziel, das Nitrierungsprodukt von VIII durch Methylierung in II (und II durch Entalkylierung wieder in Tetranitro-VIII) zu überführen.

Während K. Elbs¹⁰ zu Tetranitro-VIII nur auf dem Umwege über die Dinitrostufe X gelangte, erhielten wir unter den bei der Nitrierung von I und III angewandten Reaktionsbedingungen direkt den Tetranitro-Körper. Durch Methylierung mit Diazomethan konnte Tetranitro-VIII vom Schmp. 251°, wie erwartet, in den entsprechenden Phenoläther II überführt werden. II zeigt mit einem aus I hergestellten II-Präparat



(= Tetranitro-I) keine Schmelzpunktsdepression. Die bereits von *Elbs*¹⁰ angenommene 3,3',5,5'-Stellung der Nitrogruppen in Tetranitro-VIII konnte somit auch für diese Verbindung sichergestellt werden. Tetra-nitro-VIII = β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX).

Die Stellung der Nitrogruppen in dem eingangs genannten Tetranitro-III konnte durch Entalkylierungsversuche bewiesen werden. Es zeigte sich, daß die Alkoxylgruppen von II und Tetranitro-III außerordentlich fest gebunden sind. Die zur Entalkylierung von Anisol, Phenetol, *o*-Nitroanisol und verwandten Verbindungen benutzten Methoden versagten hier. Auch die Alkoxylbestimmung in II und Tetranitro-III nach *Zeisel*¹¹ verlief negativ. Erst 1 $\frac{1}{2}$ stünd. Kochen von II und Tetranitro-III mit 48%igem HBr in Eisessig bewirkte Entalkylierung. Das isolierte Phenol erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen IX (= Tetranitro-VIII). Tetranitro-III vom Schmp. 143° ist also das β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthan (IV); seine Äthylenverbindung, das β,β -Dichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthylen (VI), schmilzt bei 170,5°.

Da wir in drei Fällen für Nitrierungsprodukte von DDT-Analogen mit *p*-ständigen OH-, CH₃O- und C₂H₅O-Gruppen die 3,3',5,5'-Stellung der Nitrogruppen beweisen konnten, dürften Tetranitro-Derivate von DDT-Analogen mit Substituenten I. Ordnung in 4,4'-Stellung im allgemeinen als β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-X-phenyl)-äthane zu formulieren sein.

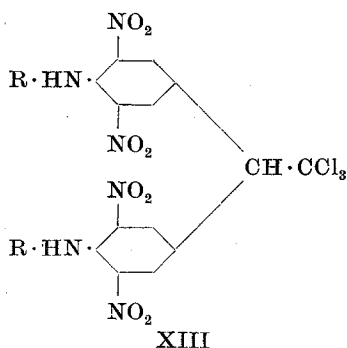
Bei den in der Literatur¹² genannten Tetranitro-Derivaten des β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-chlor- bzw. 4-brom-phenyl)-äthans handelt es sich also um β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-chlor- bzw. 4-brom-phenyl)-äthan. Entsprechendes gilt für die von einem von uns früher beschriebenen⁷, bei 220°, 224° bzw. 188 bis 190° (Zers.) schmelzenden Tetranitro-Produkte des *p,p'*-DDD, *p,p'*-DFDT und *p,p'*-DJDT: β,β -Dichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-chlor-phenyl)-äthan sowie β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-fluor- bzw. 4-jod-phenyl)-äthan. Der Konstitutionsbeweis für das β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-brom-phenyl)-äthan vom Schmp. 224° (XII) war insofern wichtig, als jetzt die 1949 von *Riemschneider* und *Schütz*¹³ durch Kondensation von XII mit zahlreichen Aminen hergestellten DDT-Analogen genauer formuliert werden können: als Beispiel seien hier angeführt die β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dinitro-4-(R—HN)-phenyl]-äthane (XIII) vom Schmp. 231,

¹⁰ J. prakt. Chem. [2] 47, 44 (1893).

¹¹ Auf I war die Methoxylbestimmung nach *Zeisel* glatt anwendbar.

¹² Z. B.: *H. L. Haller* und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 67, 1591 (1945). — *M. S. Schechter*, *S. B. Soloway*, *R. A. Hayes* und *H. L. Haller*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 17, 704 (1945). — *J. Forrest*, *D. Stephenson* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. London 1946, 333. — *E. T. Illing* und *W. H. Stephenson*, Analyst 71, 310 (1946).

¹³ Vgl. *R. Riemschneider*, Mitt. physiolog. chem. Inst. R 28, Jan. 1949.



224, 174, 233, 212 bzw. 196°, wenn R = Phenyl, *o*-, *m*-, *p*-Tolyl, *p*-Chlorphenyl bzw. α -Naphthyl ist¹⁴. Das von *Stephenson* und *Waters*¹² beschriebene Nitrierungsprodukt des β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-äthyl-phenyl)-äthans ist tatsächlich das β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-äthyl-phenyl)-äthan. Das als Octanitro-Derivat des β,β,β -Tribrom- α,α -bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthans⁵ bezeichnete DDT-Analoge muß auf Grund des Ergebnisses dieser Arbeit als β,β,β -Tribrom- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthan formuliert werden.

Experimenteller Teil.

Nitrierung von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-methoxy-phenyl)-äthan (I).

Die Nitrierung von I wurde zunächst unter Verwendung der Angaben von *Frankforter* und *Kritchevsky*⁵ durchgeführt (a). Unter b wird die durch Reihenversuche ermittelte optimale Arbeitsvorschrift beschrieben.

a) 5 g I¹⁵ vom Schmp. 88° wurden unter Eiskühlung sehr langsam mit 50 ccm eiskalter rauchender HNO₃ (1,49) versetzt, wobei sich nitrose Gase entwickelten. Nach 24stünd. Aufbewahren im Eisschrank wurde die klare, gelb gefärbte Lösung auf Eis gegossen, der abgeschiedene gelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 3,5 g Rohprodukt vom Schmp. 150°. 5malige Umkristallisation aus Methanol führte zu hellgelben Blättchen von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II) vom Schmp. 177,5°, die jedoch noch nicht analysenrein waren. Sie wurden mit Sodälösung gewaschen, um die sehr fest anhaftende freie Säure, die die erhöhten Stickstoffwerte hervorrief, zu entfernen, und danach noch 6mal aus Methanol umkristallisiert. Der Schmp. lag unverändert bei 177,5°.

II = C₁₆H₁₁O₁₀N₄Cl₃ (525,6). Ber. C 36,6, H 2,11, N 10,7, Cl 20,2.

Gef. C 37,5, H 2,15, N 11,0, Cl 20,5.

Aus den Mutterlaugen wurde durch fraktionierte Kristallisation ein erheblicher Anteil des Ausgangsstoffes zurückgewonnen und geringe Mengen von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3-nitro-4-methoxy-phenyl)-äthan vom Schmp. 167¹⁶ isoliert. Da letzteres fast gleiche Löslichkeit wie das Hauptprodukt II besitzt, läßt es sich nur äußerst schwierig abtrennen und bewirkt die geringen Differenzen in den Analysenergebnissen.

b) In Reihenversuchen wurden die optimalen Reaktionsbedingungen unter schrittweiser Erhöhung von Menge oder Konzentration der HNO₃ bzw. Nitriersäure ermittelt. Als beste Arbeitsvorschrift ergab sich:

2 g I wurden unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz sehr langsam in 20 ccm rauchende HNO₃ (1,51) eingetragen und dann 10 ccm 98%ige H₂SO₄ hinzugefügt, wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen soll. Nach 24stünd.

¹⁴ XII verwenden wir in unserem Laboratorium zur Identifizierung von Aminen.

¹⁵ Dargestellt durch Kondensation von Anisol und Chloral mittels AlCl₃. — Vgl. auch *R. Riemschneider*, Mh. Ch. 84, 1228 (1953).

¹⁶ *D. A. Shirley, T. N. Goreau und F. S. Eiseman*, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3173 (1949).

Stehenlassen im Eisschrank wurde das Nitriergemisch auf Eis gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mehrfach mit kalter Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Der Anteil an Nebenprodukten war bei dieser Arbeitsweise am geringsten, so daß nur 5malige Kristallisation aus Methanol notwendig war, um ein analysenreines Präparat zu erhalten.

*Versuche zur Weiternitrierung von
 β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II).*

Je 1 g II wurde unter Eiskühlung in der in Tabelle 1 angegebenen Menge HNO_3 gelöst, danach Eisessig bzw. H_2SO_4 zugesetzt, 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen und anschließend auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 4- bis 8stünd. Aufbewahren bei Zimmertemp. wurde auf Eis gegossen, gewaschen und getrocknet.

Tabelle 1. Nitrierung von
 β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II).

Lfd. Nr.	HNO_3 (1,52) (ccm)	H_2SO_4		Reaktionszeit Stdn.	Reaktionstemp. °C	Schmp. des Reaktionsproduktes		Ausbeute an VII %
		ccm	%			Rohprod. °C	n. Umkrist. °C	
1	12,5	—	—	2	60	169	} Ausgangsstoff zurückgewonnen	—
2	25	—	—	4	80	168		—
3	15	—	— ¹⁷	6	100	166		—
4	15	3	94	3	100	154—158		—
5	15	4	94	6	100	155—168		—
6	20	6	94	6	100	152—164	196	6
7	15	5	100	6	100	158—162	197	12
8	15	5	100	10	100	154—161	197	11
9	10	5	5% SO_3	4	100	155—163	197	4

Unter verschärften Nitrierungsbedingungen konnte aus dem Rohprodukt das bei 197° schmelzende 3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-dimethoxybenzophenon (VII) isoliert werden, zum Teil in Spuren (Tabelle 1, lfd. Nr. 4 und 5), zum Teil in Ausbeuten bis zu 12% (Tabelle 1, lfd. Nr. 6 bis 9). Das in Aceton schwer lösliche VII wurde vom unveränderten Ausgangsprodukt abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. VII konnte durch Analyse und Mischschmp. mit dem durch CrO_3 -Oxydation aus II über V dargestellten Keton VII identifiziert werden. — Bei Anwendung 15%igen Oleums oder Kochen des Nitriergemisches unter Rückfluß wurden nur noch wasserlösliche Abbauprodukte erhalten. Versuche, bei denen I an Stelle von II verschärften Nitrierungsbedingungen ausgesetzt wurde, verliefen analog.

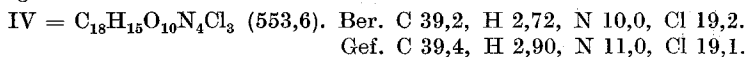
Nitrierung von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthan (III).

Die Nitrierung von III wurde zunächst unter Verwendung der Angaben von Frankforter und Kritchevsky⁵ durchgeführt (a), und danach (b) die zur Herstellung von II ermittelten optimalen Nitrierungsbedingungen angewendet.

¹⁷ Zusatz von 15 ccm Eisessig.

a) 5 g III¹⁸ vom Schmp. 105° wurden unter Eiskühlung sehr langsam mit 50 ccm eiskalter rauchender HNO₃ (1,49) versetzt. Nach 24stünd. Aufbewahren im Eisschrank wurde auf Eis gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet, wobei 4,2 g Rohprodukt (57% d. Th.) vom Schmp. 126 bis 127° erhalten wurden. Umkristallisation aus Äthanol führte zu gelben Blättchen von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-äthoxyphenyl)-äthan (IV). IV schmolz nach 6maliger Umkristallisation bei 143°.

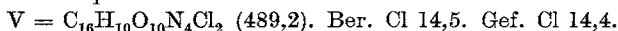
b) 5 g III wurden bei 0° in 50 ccm HNO₃ (1,51) eingetragen, 25 ccm 98%ige H₂SO₄ hinzugefügt und 24 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Aufarbeitung wie unter a. Ausbeute 6,3 g Rohprodukt (85% d. Th.) vom Schmp. 135°. Schmp. von IV nach 1maliger Kristallisation aus Äthanol 142°, nach 3maliger Kristallisation 143°.



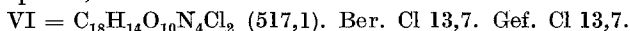
Alkalibehandlung der

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-alkoxy-phenyl)-äthane (II und IV).

1. *Präparative Versuche:* a) 3 g II wurden in 600 ccm Methanol unter Erwärmung gelöst und mit 65 ccm 1 n methanol. KOH versetzt. Aus der tiefroten Lösung kristallisierte allmählich das β,β -Dichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthylen (V) aus, das nach 48 Stdn. abgesaugt und mehrfach aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 2,75 g (97% d. Th) vom Schmp. 218°.



b) 2 g IV wurden in 300 ccm Äthanol gelöst und 35 ccm 1 n methanol. KOH hinzugefügt. Der auskristallisierte Niederschlag von β,β -Dichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthylen (VI) wurde nach 48 Stdn. abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 1,6 g (86% d. Th.) vom Schmp. 170,5°.



2. *Quantitative Versuche:* Da sich der Nitrokörper II mit roter Farbe in methanol. Alkali löst, wurde die HCl-Abspaltung argentometrisch verfolgt (nach Volhard):

Die Einwaage von zirka 200 mg wurde in 100 ccm Methanol gelöst und 10 ccm 1 n methanol. KOH zugesetzt. Die zu Beginn blaue Farbe schlug allmählich in rot um. Nach 40 Stdn. war die Abspaltung vollständig. Es wurde mit HNO₃ schwach angesäuert, wobei die Farbe der Lösung verschwand. Danach wurden 10 ccm 0,1 n AgNO₃-Lösung zugesetzt und unbeschadet des ausgefallenen Niederschlages mit KSCN-Lösung zurücktitriert.

Einwaage II	Verbrauch 0,1 ⁿ KSCN	entspricht Verbr. AgNO ₃ = mg Cl	Mol. HCl abgespalten
214 mg	5,95 ccm	4,05 ccm = 14,39 mg	0,995
248 mg	5,22 ccm	4,78 ccm = 16,96 mg	1,01

Oxydation von

β,β -Dichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthylen (V).

1,35 g V wurden nach Lösen in 30 ccm Eisessig mit 3 g CrO₃, welches in 50 g Eisessig gelöst war, versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt.

¹⁸ Dargestellt durch Kondensation von Phenetol und Chloral mittels AlCl₃. — Vgl. auch R. Riemschneider, Mh. Chem. 84, 1238 (1953).

Danach wurde noch $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Der Rückstand kristallisierte aus verd. Aceton in gelben Nadelchen: 3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-dimethoxy-benzophenon (VII) vom Schmp. 197°. Ausbeute 0,8 g (68% d. Th.).

VII = $C_{15}H_{10}O_{11}N_4$ (422,3). Ber. C 43,7, H 2,38. Gef. C 44,1, H 2,10.

Zur Identifizierung wurde VII in das von *Pohlmann*⁹ beschriebene Bismon-äthyl-amino-Derivat überführt: 2 g VII wurden mit 10 ccm 50%iger Äthylaminlösung im Bombenrohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Aceton aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und nach Abdunsten des Lösungsmittels mehrfach aus verd. Aceton umkristallisiert. Es wurden orangegelbe Nadelchen von 3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-bis-mon-äthyl-amino-benzophenon vom Schmp. 216° erhalten. Ausbeute 0,55 g.

Nitrierung von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-oxy-phenyl)-äthan (VIII).

a) 10 g VIII vom Schmp. 202¹⁹ wurden unter guter Eiskühlung sehr langsam in 30 ccm HNO_3 (1,52) eingetragen und danach 10 ccm 96%ige H_2SO_4 hinzugefügt. 3 Stdn. nach Entfernung der Kühlung trat nochmals starke Erwärmung auf (bis 50°), die durch Einstellen in Eiswasser unterbrochen wurde. Nach 20stünd. Aufbewahren im Eisschrank wurde auf Eis gegossen, abgesaugt, säurefrei gewaschen und getrocknet. Nach 2maliger Umkristallisation aus Eisessig wurden gelbe Nadelchen von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX) vom Schmp. 251° erhalten. Rohprodukt: Ausbeute 13,3 g (85% d. Th.). Reinprodukt: nach 2maliger Krist.: 10,2 g (65% d. Th.).

b) Nitrierung von VIII unter den von *Elbs*¹⁰ angegebenen Bedingungen [Lösen der Substanz in Eisessig und Zusatz von HNO_3 (1,49) unter Eiskühlung] ergab ein Produkt vom Schmp. 247° in einer Ausbeute von 65% d. Th. (Rohprodukt). Es handelte sich also um den noch unreinen Tetranitrokörper IX, keinesfalls um die Dinitroverbindung X vom Schmp. 159°, die nach *Elbs*¹⁰ unter diesen Bedingungen entstehen soll. Letztere konnten wir durch Lösen von 10 g VIII in 8 g Eisessig und Zusatz von 20 ccm HNO_3 (1,49) unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung herstellen. Die Kühlung wurde nach Eintropfen der Säure nicht entfernt und das Nitriergemisch schon nach 2,5 Stdn. auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Die Angaben von *Elbs*¹⁰ müssen also entsprechend berichtigt werden. Ausbeute 8,3 g Rohprodukt (65% d. T.). Reinsubstanz: gelbe Prismen von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3-nitro-4-oxy-phenyl)-äthan (X) vom Schmp. 159° (Zers.).

Methylierung von

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX).

8 g (0,016 Mol) IX wurden in 150 ccm Aceton gelöst und bei 5° allmählich mit 0,05 Mol Diazomethan, gelöst in 150 ccm Äther, versetzt. Nach 24 Stdn. wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der getrocknete gelbe Rückstand von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II) mehrfach aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 8 g Reinprodukt (95% d. Th.). II schmolz nach 1maliger Kristallisation bei 173°, nach 4maliger Kristallisation bei 177,5°. Mischschmp. mit einem aus I hergestellten II-Präparat: 177,5°.

¹⁹ Dargestellt durch Kondensation von Phenol und Chloral mit H_2SO_4 .

Entalkylierung der β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-alkoxy-phenyl)-äthane (II und IV) mit HBr und Eisessig.

a) 2 g II wurden in 30 g Eisessig gelöst und in der Hitze 15 g 48%ige HBr hinzugefügt. Hierbei trat noch keine Ausfällung ein. Beim Erhitzen unter Rückfluß begann schon nach 15 Min. ein gelber Niederschlag auszukristallisieren. Nach 1½stünd. Kochen wurde auf Eis gegossen, abgesaugt und gewaschen. Ein Teil des Reaktionsproduktes löste sich beim Behandeln mit Sodalösung vollständig auf und fiel beim Ansäuern wieder aus. Der Hauptteil wurde deshalb aus Eisessig umkristallisiert. Das Reaktionsprodukt besaß nach 5maliger Kristallisation einen Schmp. von 250,5°: β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX). Ausbeute 1,5 g (80% d. Th.). Mischschmp. mit auf anderem Wege hergestellten IX: 251°.

b) 2 g IV, 30 g Eisessig und 15 g 48%ige HBr. Ausführung und Aufarbeitung wie unter a.

Reaktionsprodukt: Schmp. 251°. Ausbeute 1,6 g (89% d. Th.). Mischschmp. mit IX: 251°.

Entsprechende Entalkylierungsversuche mit rauchender HCl²⁰ unter Rückfluß und im Bombenrohr bei 160° oder mit AlCl₃ in CS₂-Lösung²¹ verliefen negativ. Auch Erhitzen mit rauchender HCl in Eisessig führte nur teilweise zum Erfolg.

Nitrierung von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(4-brom-phenyl)-äthan (XI) zu β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-brom-phenyl)-äthan (XII).

In das auf 70° erwärmte Gemisch von 570 ccm HNO₃ (1,51) und 950 ccm konz. H₂SO₄ (1,83) wurden im Verlauf von 35 Min. unter Rühren 76 g XI vom Schmp. 139° eingetragen und 8 Std. auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Temp. für 30 Min. auf 150° gesteigert. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen gelben Kristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und das Filtrat aus Eis gegossen. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Xylol oder Eisessig wurden 70 g XII vom Schmp. 224° erhalten.

Umsetzung von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-(3,5-dinitro-4-brom-phenyl)-äthan (XII) mit p-Toluidin.

0,5 g XII und 1 g p-Toluidin wurden in 100 ccm Äthanol 1 Std. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung zunächst orangerot färbte und dann orangerote Kristalle von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3,5-dinitro-4-(p-toluidino)-phenyl]-äthan (XIV) ausfielen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und XIV aus Eisessig umkristallisiert. Die Eisessiglösung war gelb, die mit Alkohol ausgewaschenen Kristalle orangerot. Erhalten wurden 0,5 g XIV vom Schmp. 233°.

XIV = C₂₈H₂₁O₈N₆Cl₃ (675,5). Ber. N 15,9. Gef. N 15,8.

²⁰ P. Graebe, Ann. Chem. **139**, 149 (1867).

²¹ L. Gattermann und C. Hartmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 1531 (1892).