

297. R. Nietzki und A. Schedler: Synthese von  
symmetrischem Tetramidobenzol mittels Dinitrodichlorbenzol.

(Eingegangen am 26. Juni.)

1. Dinitrodichlorbenzol,  $C_6H_2(NO_2)^{1,3} \cdot Cl_2^{4,6}$ .

Während die Nitroderivate des Monochlorbenzols, mit Ausnahme der Metaverbindung, ihr Chlor mehr oder weniger leicht austauschen, gelang es bisher nicht, Derivate eines Dichlorbenzols mit zwei ersetzbaren Chloratomen darzustellen.

Versuche, welche Hr. Rüttgers in hiesigem Laboratorium mit dem vom *p*-Dichlorbenzol abgeleiteten Dinitroderivat:  $Cl_2(NO_2)^{1,4,2,6}$  anstellte, zeigten, dass hier nur immer ein Chloratom ersetzt werden konnte.

Ein vom *m*-Dichlorbenzol abgeleitetes Dinitroderivat von der Stellung  $Cl_2(NO_2)^{1,3,4,6}$  wurde bereits vor längerer Zeit von Körner<sup>1)</sup> dargestellt. Dieser Forscher giebt an, dass der Körper, den er wohl nur in kleinen Mengen in Händen hatte, mit Alkalilauge Dinitrochlorphenol liefere, mithin nur ein Chloratom austausche.

Wir haben neuerdings diese Substanz in grösseren Mengen dargestellt und verfahren dabei folgendermaassen. In ca. 12 Theile eines Gemisches von 1 Theil rauchender Salpetersäure (1.48) und 2 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure wurde, anfangs unter Kühlung, 1 Theil *m*-Dichlorbenzol eingetropt und schliesslich unter gutem Rühren gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab. Nach dem Krystallisiren aus Alkohol bildet der Körper hellgelbe flache Nadeln vom Schmp. 103°. (Uebereinstimmend mit Körner.)

Analyse: Ber. für  $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ .

Procente: C 30.39, H 0.84, N 11.82.

Gef. » » 30.42, » 1.32, » 12.29

In Uebereinstimmung mit Körner fanden wir, dass der Körper mit Leichtigkeit ein Chloratom austauscht, doch gelang es durch etwas energischere Einwirkungen auch das zweite Chlor zu entfernen.

2. Amidochlordinitrobenzol.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischem Ammoniak und erwärmt auf dem Wasserbade, so krystallisiren nach dem Erkalten orangegelbe Nadeln vom Schmp. 174° aus.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Chloratom gegen die Amidogruppe ausgetauscht war.

<sup>1)</sup> Jahresber. 1875, 323.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Cl(NH_2)(NO_2)_2$ .

Procente: C 33.10, H 1.85, N 19.31, Cl 16.32.

Gef. » » 33.36, » 2.38, » 19.67, » 15.84.

Durch Reduction mit Zinnchlorür geht der Körper in das entsprechende Triamidochlorbenzol über. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Chlorhydrats entspricht der Formel:



Analyse: Ber. Procente: Cl 21.65, N 36.60.

Gef. » » 22.07, » 37.07.

### 3. Dinitrodiamidobenzol.

Wird das Dinitrodichlorbenzol im geschlossenen Rohr ca. 3 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, so werden beide Chloratome gegen Amidogruppen ausgetauscht, und man erhält ein chlorfreies Product. Der Körper, welcher selbstverständlich auch aus dem Amidodinitrochlorbenzol entsteht, ist nichts anderes, als das von Nietzki und Hagenbach<sup>1)</sup> durch Nitriren des Diacetyl-*m*-phenyldiamins erhaltene Dinitro-*m*-phenyldiamin (Schmp. gegen 300°) von der Constitution:

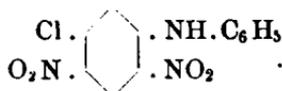


Durch Reduction mit Zinnchlorür lässt es sich leicht in das symmetrische Tetramidobenzol überführen, welches durch alle ihm charakteristischen Reactionen identificirt werden konnte.

Es dürfte diese Methode, falls die Darstellung des *m*-Dichlorbenzols etwas mehr ausgearbeitet würde<sup>2)</sup>, für die Beschaffung von Dinitro-*m*-phenyldiamin resp. Tetramidobenzol wohl die bequemste sein.

### Diphenyltetramidobenzol.

Das Dinitrodichlorbenzol ist ein willkommenes Material zur Synthese zahlreicher Derivate des Tetramidobenzols, denn die Chloratome lassen sich nicht nur durch Amidogruppen, sondern auch durch die Reste verschiedener primärer und secundärer Amine austauschen. Erwärmt man das Dinitrodichlorbenzol mit einer alkoholischen Lösung von Anilin, so wird zunächst ein Chloratom ausgetauscht, und es entsteht ein Chlordinitrodiphenylamin von der Constitution



<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 334.

<sup>2)</sup> Wir haben bisher das *m*-Dichlorbenzol aus *m*-Chloranilin mittels der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt.

Durch Kochen mit Anilin wird schliesslich das zweite Chloratom entfernt, und es bildet sich das Dianilidodinitrobenzol:



Dinitrochloridiphenylamin bildet orangerothe, bei 120° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$ .

Procente: C 49.05, H 2.72, N 14.31, Cl 12.12.

Gef. » » 49.36, » 3.13, » 14.81, » 12.43.

Dianilidodinitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 186° schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Procente: C 61.72, H 4.00, N 16.00.

Gef. (bei 150° getrocknet) » » 61.33, » 4.46, » 16.45.

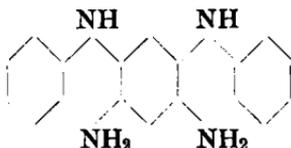
Mittels Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich der Körper leicht reduciren, und durch Entzinnen des auskrystallisirenden Zinndoppelsalzes, sowie Zersetzen des Chlorhydrats mit Ammoniak wird eine farblose Base erhalten, welche aus Benzol in farblosen, bei 207° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wie die Analyse zeigt, liegt hier das erwartete Diphenyltetramidobenzol vor.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

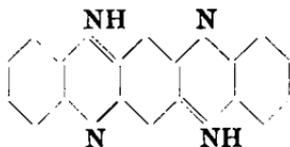
Procente: C 74.49, H 6.20, N 19.31.

Gef. » » 74.15, » 6.73, » 19.84.

Der Base kommt nachstehende Constitutionsformel zu:



und sie ist namentlich dadurch von Interesse, dass sie vermöge dieser Constitution eigentlich in naher Beziehung zu der Farbstoffklasse der Fluorindine stehen sollte. Dem einfachsten Fluorindin kommt nach O. Fischer und E. Hepp die Constitution:



zu, und es würde diese Formel, gegen deren Richtigkeit der Eine von uns einige Bedenken ausgesprochen hat, eine wichtige Stütze erhalten, wenn es gelänge, obige Base durch Oxydation in diesen Farbstoff überzuführen.

Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche sind aber fehlgeschlagen. Die Base bezw. ihre Salze erwies sich allen Oxydationsmitteln gegenüber als ziemlich indifferent, wenigstens konnten keine glatten Oxydationsproducte erhalten werden. Auch die von O. Fischer angewandte Destillation mit Bleioxyd führte nicht zum Ziel. Erhitzt man das Chlorhydrat der Base für sich, so geht es in einen violetten Farbstoff über, welcher aber kein Fluorindin ist, sondern mehr an ein Indulin erinnert.

o-Phenylendiamin giebt bei dieser Behandlung Fluorindin, Tetraamidobenzol augenscheinlich ein Amidoderivat desselben. Das in diesem Fall erhaltene negative Resultat liefert zwar keinen directen Beweis gegen die Richtigkeit obiger Constitutionsformel, muss aber immerhin auffallen. Die Arbeiten mit dem Dinitrodichlorbenzol werden in obiger Richtung fortgesetzt.

Nietzki's organ. Laborat. an der Universität Basel.

## 298. C. Engler und W. Wild: Ueber die sogenannte »Activirung« des Sauerstoffs und über Superoxydbildung.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Durch die in neuester Zeit von A. Bach veröffentlichten Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde bei den Prozessen der langsamen Oxydation<sup>1)</sup> sehen wir uns veranlasst, die Resultate von Versuchen schon jetzt mitzuthemen, die wir in Fortsetzung unserer früheren Arbeiten auf ähnlichem Gebiete<sup>2)</sup> erhalten haben. Dieselben betreffen die sogenannte »Activirung« des Sauerstoffs, d. h. die in zahlreichen Fällen beobachtete, aber bis auf den heutigen Tag noch nicht genügend erklärte Erscheinung, dass bei der Oxydation einer Substanz durch den Sauerstoff der Luft auch solche gleichzeitig anwesende Körper energisch oxydirt werden, die für sich allein gegen freien, gasförmigen Sauerstoff beständig sind. Viele Versuche wurden gemacht, um diese Erscheinung zu erklären, ohne dass man zu einem in jeder Hinsicht befriedigenden Resultat gelangt wäre.

Schönbein<sup>3)</sup>, der Entdecker des Ozons, war der Ansicht, dass bei diesen Prozessen zuerst eine Zustandsänderung des gewöhnlichen Sauerstoffs, eine Umwandlung in Ozon und Antozon erfolge. Eine ähnliche Vorstellung war die von Brodie<sup>4)</sup> und Clausius<sup>5)</sup>, die

<sup>1)</sup> Comp. rend. 124, 951 (3. Mai 1897); Chem.-Ztg. 1897, 398, 436.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1929.

<sup>3)</sup> Verh. Basl. naturw. Ges., N. F. I 467, II 113.

<sup>4)</sup> Phil. Transact. 1850, Part. II, 759; Jahresb. f. Chem. 1850, 248.

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 103, 644, 121, 256.