

welches aus Ligroin in farblosen, schönen, drusenförmigen Krystallen vom Schmp. 148<sup>o</sup>) erhalten wurde. Der Körper hydrolysiert sich nicht beim Kochen mit wässriger Kalilauge.

0.0929 g Sbst.: 12.5 ccm N (23<sup>o</sup>, 736 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O$ . Ber. N 14.6. Gef. N 14.7.

Es wurden auch einige Versuche mit den entsprechenden *N*-Diäthylverbindungen gemacht. Hierbei zeigte sich zunächst, dass das Tolimidazol, wie vorausszusehen, mit Jodäthyl schwieriger reagiert als mit der Methylverbindung. Immerhin wird durch 10–12-stündiges Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol auf 150<sup>o</sup> ein Krystallbrei von Nadeln erhalten, der das *N,N'*-Diäthyltolimidazolammoniumjodid ist. Dasselbe krystallisierte aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 129<sup>o</sup>.

0.1996 g Sbst. (bei 100<sup>o</sup> getr.): 0.1492 g AgJ. — 0.1601 g Sbst.: 12.7 ccm N (22<sup>o</sup>, 746 mm).

$C_{12}H_{17}N_2J$ . Ber. J 40.03, N 8.88.

Gef. » 40.10, » 8.80.

Das aus dem Jodid mit kaltem Alkali gewonnene und durch Ausäthern isolirte Carbinol wurde als ein dickes, gelbes Oel erhalten, welches von kochender Kalilauge nach und nach hydrolysiert wurde, wobei das mit Wasserdampf flüchtige *N,N'*-Diäthyltoluylendiamin als gelbes, dickes Oel überging. Das salzsaure Salz dieser letzteren Base krystallisierte aus Alkohol in kleinen, dicken, derben Nadeln; es ergab mit Eisenchlorid eine schöne, rothe Reaction.

0.1118 g Sbst.: 0.1271 g AgCl.

$C_{11}H_{20}N_2Cl_2$ . Ber. Cl 28.2. Gef. Cl 28.1.

## 196. P. Cohn und P. Friedländer: Ueber *o-p*-Dinitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des k. k. technolog. Gewerbemuseums in Wien.]

(Eingegangen am 20. März 1902.)

Nach den bisherigen Erfahrungen erschwert die Anwesenheit von einer, und in noch höherem Maasse von zwei substituierenden Gruppen mit doppelten Bindungen ( $.SO_3H$ ,  $.NO_2$ ,  $.COOH$  etc.) die weitere Substitution des Benzolkerns, während Substituenten mit einfachen

<sup>1)</sup> St. v. Niementowski (diese Berichte 20, 1887 [1887]), der offenbar denselben Körper aus dem Jodmethylat des *N*-Methyläthyltoluylendiamins mittels Kalilauge gewann, fand für denselben, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, keinen scharfen Schmelzpunkt (115–135<sup>o</sup>).

Bindungen (.OH, .CH<sub>3</sub> etc.) sie bekanntlich erleichtern. Es konnte daher kaum überraschen, dass Versuche, aus den drei bekannten Nitrobenzaldehyden durch weitere Nitrirung Dinitrobenzaldehyde darzustellen, resultatlos verliefen, da überdies die Oxydationsfähigkeit dieser Aldehyde den Nitrirungsbedingungen ziemlich enge Grenzen steckt.

Die Darstellung eines Dinitrobenzaldehyds, dessen voraussichtlich grosse Reactionsfähigkeit uns in verschiedener Hinsicht interessirte, gelingt jedoch auf einem kleinen Umweg. Durch Nitriren von *p*-Nitrobenzylchlorid mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) und rauchender Schwefelsäure erhielt Krasuski *o-p*-Dinitrobenzylchlorid. Wir fanden, dass sich die Verbindung durch Einwirkung von wenig mehr als der berechneten Menge gewöhnlicher Nitrirsäure reiner und in quantitativer Ausbeute darstellen lässt. In ihr ist das Chloratom ausserordentlich reaktionsfähig und lässt sich leicht gegen andere Gruppen austauschen, wobei nur die im Vergleich zum *o*- oder *p*-Nitrobenzylchlorid sehr viel grössere Alkaliempfindlichkeit zu berücksichtigen ist, welche die Anwendung von ätzenden oder kohlensauren Alkalien ausschliesst.

*o-p*-Dinitrobenzylchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl, krystallisirt aus Aether in centimetergrossen, honiggelben Tafeln, die bei 34° schmelzen. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln<sup>1)</sup>. Das Arbeiten mit der Verbindung erfordert Vorsicht wegen ihrer energischen Einwirkung auf Haut und Schleimhäute.

Durch Umsetzung erhielten wir aus ihr folgende neue Derivate.

*o-p*-Dinitrobenzylacetat, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.COCH<sub>3</sub>, hellgelbe, monokline Tafeln, Schmp. 96—97°.

*o-p*-Dinitrobenzylalkohol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH, durch Verseifung des Acetats mit verdünnter Schwefelsäure (1:1). Citronengelbe Nadeln, Schmp. 114—115°.

*o-p*-Dinitrobenzylanilin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch Einwirkung von Dinitrobenzylchlorid auf 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade. Orangerother Körper; das salzsaure Salz bildet fast farblose Nadeln, die durch Wasser dissociirt werden. In analoger Weise wurden erhalten: Dinitrobenzyl-*p*-toluidin, feine, rothe Nadeln, Schmp. 93°, Dinitrobenzyl- $\alpha$ -naphtylamin dunkelrothe Schüppchen, Schmp. 164°, Dinitrobenzylanilin-*p*-sulfosäure, bräunlichgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Durch Oxydation einer der vorstehenden Verbindungen, zweckmässig mit sauren Oxydationsmitteln, erhielten wir *o-p*-Dinitrobenzaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.COH. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, kaum in Wasser, krystallisirt aus Benzol + Ligroin in

<sup>1)</sup> Im Vergleich zu den entsprechenden *o*- und *p*-Mononitroverbindungen zeigen sämmtliche *o-p*-Dinitroverbindungen eine bedeutend grössere Löslichkeit.

glänzenden, hellgelben, rhombischen Tafeln vom Schmp. 68—69°, kaum flüchtig mit Wasserdämpfen; Alkalien (auch kohlen saure) zersetzen bei gelindem Erwärmen unter Braunfärbung.

0.1732 g Sbst.: 0.2712 g CO<sub>2</sub>, 0.0327 g H<sub>2</sub>O. — 0.1437 g Sbst.: 18.6 ccm N (22°, 745 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.85, H 2.04, N 14.28.

Gef. » 42.58, » 2.09, » 14.34.

Die Constitution der Verbindung ist sicher gestellt durch die Ueberführbarkeit in die bekannte *o-p*-Dinitrobenzoësäure durch Oxydation mit Silberoxyd, sowie durch einige der charakteristischen Aldehydreactionen. Dargestellt wurden Dinitrobenzylidenanilin, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, orangegelbe, dicke Nadeln. Schmp. 131—132°. Die analogen Derivate des *p*-Toluidins und  $\alpha$ -Naphthylamins schmelzen bei 151° resp. 202°.

Phenylhydrazon, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, schwer lösliche, rothbraune, feine Nadeln (aus Xylol), Schmp. 227—228°.

Dinitrobenzaloxim, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CH:N.OH, krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 127—128°; sein Benzoylderivat bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 165—166°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Aldoxim Dinitrobenzonnitril, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN, braungelbe Nadeln, Schmp. 104—105°, die durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) zum Dinitrobenzamid verseift werden.

Sehr charakteristisch ist die schnelle Veränderung, welche der *o-p*-Dinitrobenzaldehyd unter der Einwirkung des Lichtes erleidet. Er verwandelt sich dabei — analog dem *o*-Nitrobenzaldehyd nach den Beobachtungen von G. Ciamician — in *o*-Nitroso-*p*-nitrobenzoësäure. Dieselbe ist schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schmilzt über 300° und liefert mit Methylsulfat einen in seidenglänzenden gelben Nadeln krystallisirenden Methylester, der bei 137—138° zu einer grünen Flüssigkeit zusammenschmilzt.

Ausführliche Angaben über diese Verbindungen beabsichtigen wir demnächst in den Wiener Monatsheften zu bringen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Anmerkung: Die vorstehend abgedruckte Abhandlung ging der Redaction während der Drucklegung der den gleichen Gegenstand behandelnden Arbeit von F. Sachs und R. Kempf: Ueber eine neue Darstellungsweise von Nitrobenzaldehyden (diese Berichte 35, 1224, 1236) zu.

Die Redaction.