

453. Franz Sachs und R. Kempf: Ueber den 2,4-Dinitrobenzaldehyd. (II. Mittheilung).

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin].

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juni 1902).

Vor einem Vierteljahr¹⁾ wurde von uns eine Darstellungsweise des damals noch unbekanntem 2,4-Dinitrobenzaldehyds angegeben; wir condensirten Dinitrotoluol in siedender alkoholischer Lösung unter Zusatz von Soda mit Nitrosodimethylanilin, wobei das *p*-Dimethylamidoanil des Dinitrobenzaldehyds entstand; dieses Product spalteten wir dann mit Mineralsäuren und erhielten durch Ausschütteln mit Benzol den gesuchten Aldehyd in guter Ausbeute. In derselben Mittheilung wurde von F. Sachs und W. Everding²⁾ ein zweiter Weg zur Darstellung desselben Aldehyds angegeben, nämlich aus 2,4-Dinitrobenzylchlorid, das durch Condensation mit Anilin zunächst in Dinitrobenzylanilin übergeführt, dann zu Dinitrobenzylidenanilin oxydirt und schliesslich mit Mineralsäuren gespalten wurde, um so ebenfalls den Aldehyd zu liefern. Fast gleichzeitig mit unserer Mittheilung legten die HHrn. P. Friedländer und P. Cohn der Wiener Academie eine Abhandlung vor, nach der sie auf dem zweiten der oben angegebenen Wege ebenfalls den *o-p*-Dinitrobenzaldehyd erhalten haben. Eine vorläufige Mittheilung hierüber sandten sie auch den Berichten³⁾ ein, die ausführliche Publication sollte in den Wiener Monatsheften erscheinen, ist dort auch bereits dreimal unter »Einlauf« verzeichnet, bisher aber noch nicht abgedruckt worden. Unsere weiteren Beobachtungen über den neuen Aldehyd theilen wir heute mit.

Zunächst bestätigte sich die überaus leicht und glatt verlaufende Condensirbarkeit des 2,4-Dinitrobenzaldehydes mit organischen Basen, welche die primäre Amingruppe enthalten — es wurde bisher von uns Phenylhydrazin und seine Derivate, Hydrazin, Anilin und Hydroxylamin mit dem Aldehyd condensirt —, als *o*-Toluidin, Benzidin und Semicarbazid mit ihm in Reaction gebracht wurden.

Versuche, vom 2,4-Dinitrotoluol durch directe Oxydation zum Aldehyd zu gelangen, führten sogleich zur entsprechenden Säure, ohne dass es bisher möglich war, den wahrscheinlich als Zwischenproduct auftretenden Aldehyd zu fassen. Da Dinitrotoluol gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist, ist man gezwungen, von vornherein sehr energisch wirkende Mittel in Anwendung zu bringen, sodass ein intermediär entstehender Aldehyd sofort weiter oxydirt werden muss. Wäh-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1224 [1902].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1236 [1902].

³⁾ Diese Berichte **35**, 1265 [1902].

rend Tiemann¹⁾ rauchende Salpetersäure als Oxydationsmittel für Dinitrotoluol benutzte und das Gemisch 14 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzte, scheint die elektrolytische Oxydation viel schneller und glatter zum Ziele zu führen. Unter den gleichen im experimentellen Theile angegebenen Versuchsbedingungen gelang die Oxydation von 2,4,6-Trinitrotoluol zur entsprechenden Benzoësäure, jedoch zeigte sich dieses unter den eingehaltenen Versuchsanordnungen noch schwieriger angreifbar als Dinitrotoluol, was vielleicht nur der noch schwereren Löslichkeit der Trinitroverbindung in verdünnter Schwefelsäure zuzuschreiben ist.

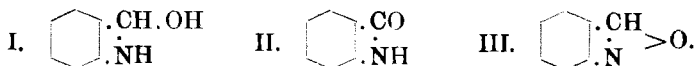
Von der schon in der ersten Mittheilung beschriebenen Phenylhydrazon-*p*-sulfosäure des 2,4-Dinitrobenzaldehyds wurden inzwischen die früher nicht gelungenen Analysen ausgeführt, welche beweisen, dass ein wirkliches Phenylhydrazon vorliegt und kein lockeres Addition product, welches als ein Phenylhydrazonsulfosäurehydrat aufzufassen wäre, wie es H. Biltz, A. Maué und F. Sieüen²⁾ vermuthen. Gegen die Annahme eines solchen Hydrates würde ausser der Beständigkeit der Verbindung selbst gegen kochende Mineralsäuren auch vor allem die Farbstoffnatur des Körpers sprechen; da der Dinitrobenzaldehyd selbst fast farblos ist und in einem Hydrazonhydrat $C_6H_3(NO_2)_2.CH(OH).NH.NH.C_6H_4.SO_3H$ keine chromophore Gruppe vorhanden wäre. Die Beständigkeit der Biltz'schen Hydrate braucht übrigens nicht von der negativen Natur der eingeführten Radicale abhängig zu sein, sie lässt sich vielleicht auch schon dadurch erklären, dass aus der wässrigen Lösung der leichter flüchtige Aldehyd beim Kochen früher entfernt wird, als der schwerer flüchtige. Die Beständigkeit der Hydrazonhydrate, welche in siedender wässriger Lösung wohl in den Aldehyd und die Hydrazinverbindung gespalten sind, könnte auch von diesem Umstand abhängig sein.

In unserer früheren Mittheilung hatten wir die Reduction des Dinitrobenzaldoxim beschrieben, die zunächst zum Nitroaminobenzaldoxim führte. Es ist unterdessen festgestellt worden, dass hier, wie schon früher vermuthet wurde, die *o*-ständige Nitrogruppe intact geblieben ist und das Oxim daher das 4-Amino-2-Nitrobenzaldoxim darstellt. Durch weitere Reduction hatten wir das Diaminobenzaldoxim erhalten. Da alle Spaltungsversuche des Nitroaminooxims bisher nicht zum Nitroaminobenzaldehyd führten, obwohl die saure Lösung des Oxims mit Phenylhydrazin und ebenso auch mit Semicarbazid reagirt, wurde das Nitroaminooxim acetylirt und daraus ein *N.O*-Diacetylderivat erhalten. Es soll demnächst versucht werden, hieraus zunächst den acetylirten Nitroaminobenzaldehyd zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 3, 223 [1870].

²⁾ Diese Berichte 35, 2000 [1902].

Eine directe Reduction des Dinitrobenzaldehyds führte zu keinem Nitroaminokörper, sondern gleich zu einem Product, das der procentischen Zusammensetzung nach ein Diaminobenzaldehyd sein könnte, aber keine Aldehydreactionen, z. B. nicht Silberreduction giebt. Da angestellte Molekulargewichtsbestimmungen gegen ein verdoppeltes Molekül sprechen, liegt wahrscheinlich ein Körper folgender Constitution (I) vor:



Diese Verbindung enthält zwar einen Vierring, doch wird dieser ja auch im Anthranil angenommen und zwar in beiden Formulierungen, die man diesem zuschreibt (II, III). Aus beiden Anthranilformeln würde sich das obige Reductionsproduct durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen ableiten lassen. Man kann ja auch das Anthranil selbst zum *o*-Aminobenzaldehyd reduciren. Die vorgeschlagene Formulirung würde ein inneres Aldehydammoniak darstellen.

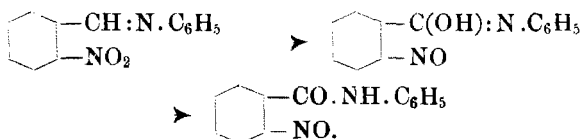
Wird diese Verbindung acetylirt, so werden zwei Acetylgruppen aufgenommen, und nun ist in eisessigsaurer Lösung leicht ein schön krystallisirendes Phenylhydrazon zu erhalten. Trotzdem liegt auch hier anscheinend zunächst nicht ein Aldehyd vor, da ammoniakalische Silberlösung keine Reduction erleidet. Nur soviel wird durch die Analyse dieses Phenylhydrazons bewiesen, dass beide Acetylgruppen am Stickstoff sitzen, denn sässe eine Acetylgruppe am Sauerstoff, so müsste sie bei der Hydrazonbildung abgespalten werden.

Uebrigens scheint der nicht acetylirte Körper ebenfalls eine Hydrazonbildung einzugehen, aber erst dann, wenn er mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird, dagegen nicht, wenn nur 50-procentige Essigsäure zur Anwendung kommt. Verdünnte Salzsäure bewirkt aber augenscheinlich eine durchgreifende Aenderung des Körpers, der sich sofort beim Uebergiessen mit verdünnten Mineralsäuren dunkelrothbraun färbt und erst beim Erwärmen mit hellgelber Farbe in Lösung geht (ähnliche Beobachtungen sind bereits bei *o*- oder *p*-Aminobenzaldehyden von Friedländer und anderen gemacht worden.) Durch die Säure wird voraussichtlich zuerst der Vierring unter Wasseraddition gesprengt und die Orthoform des Diaminoaldehydes erhalten.

Die bereits in unserer ersten Mittheilung erwähnte Thatsache, dass sich das Dinitrobenzylidenanilin am Licht leicht röthlich färbt, veranlasste uns, diese Erscheinung genauer zu verfolgen. Durch die schönen Untersuchungen von Ciamician und Silber¹⁾ ist eine Umlagerung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoësäure durch Lichtwirkung bekannt geworden.

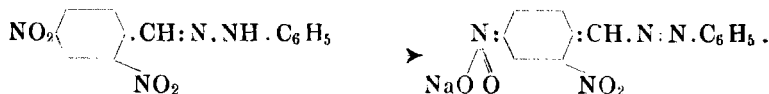
¹⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901].

Auch der Dinitrobenzaldehyd lagert sich leicht, wie Friedländer und Cohn angeben und wir bestätigen können, in trockenem, wie in gelöstem Zustande, in die entsprechende *p*-Nitro-*o*-nitrosobenzoësäure um. Da die Umlagerung vom Dinitrobenzylidenanilin durch das Vorhandensein zweier Nitrogruppen complicirter verläuft, untersuchten wir zunächst das Anil des *o*-Nitrobenzaldehydes auf sein Verhalten gegen Belichtung. Die Untersuchungen über die Dinitroverbindung sind noch nicht abgeschlossen, es entstehen hierbei mindestens zwei verschiedene Producte. Die hellgelbe Benzollösung des *o*-Nitrobenzylidenanilins färbte sich, in geschlossener Röhre dem Lichte ausgesetzt, bald roth und schied dann allmählich einen gelblich weissen Körper ab, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton von rein weisser Farbe war und dieselbe procentische Zusammensetzung zeigte wie das Anil, sich von diesem aber durch seine Unlöslichkeit in Benzol, seinen Schmelzpunkt, 171° gegen 69.5°, und durch seine Farblosigkeit unterscheidet. Da sich der weisse Körper mit smaragdgrüner Farbe in Aceton löst, lässt dies mit Gewissheit auf eine Nitrosoverbindung schliessen. Das durch Umlagerung entstandene Product darf demnach als das Anilid der *o*-Nitrosobenzoësäure betrachtet werden, zumal bei der Spaltung mit Salzsäure Anilin erhalten werden konnte. Die Bildung dieser Verbindung ist in Analogie mit den Untersuchungen von Ciamician und Silber auf folgende Weise zu erklären:



Die schon früher mitgetheilten prachtvollen Färbungen, welche Natronlauge in der wässrigen Lösung von 2,4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazonsulfosäure hervorruft, veranlassten Versuche, die an anderen Phenylhydrazonderivaten desselben Aldehyds mit Natriumalkoholat angestellt, ebenfalls zu prächtigen Farbenreactionen führten. Fügt man zu der rothen alkoholischen Lösung des Dinitrobenzaldehydphenylhydrazons 1–2 Tropfen Alkoholatlösung, so tritt sofort eine tiefe Blaufärbung ein, die in Lösung selbst gegen Kochen beständig ist, aber beim Verdunsten des Lösungsmittels sofort, beim Stehenlassen an der Luft nach einigen Tagen (Kohlensäureanziehung?) in die Rothfärbung des Hydrazons zurückgeht; dieselbe Rückbildung ruft Wasserzusatz hervor. Diese intensiven Färbungen geben alle Phenylhydrazonderivate des Dinitrobenzaldehyds (Nitro-, Brom-, Sulfosäure-Derivat) mit einziger Ausnahme des Benzylphenylhydrazons. Dieser Umstand legt den Schluss nahe, dass

sich die Phenylhydrazone des Dinitrobenzaldehyds, welche noch einen freien Imidwasserstoff besitzen, unter dem Einfluss des Natriumalkoholats zu nitronsauren Salzen von isomeren Azoverbindungen umlagern. Durch die chinoide Constitution dieser Körper wird ihre intensive Färbung erklärt.



Das ebenfalls von uns schon beschriebene Nitroaminobenzaldehyd-Phenylhydrazon reagirt in Alkohol gelöst dagegen nicht mit Natriumalkoholat. Die in diesem Körper angenommene *o*-Stellung der Nitrogruppe wird auch dadurch bewiesen; denn *p*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon giebt mit Natriumalkoholat eine prachtvolle, tiefe Grünfärbung, dagegen färbt sich das Phenylhydrazon des *o*-Nitrobenzaldehyds erst mit einem sehr grossen Ueberschuss von Natriumalkoholat schmutzig grün, indem die Bildung von *p*-chinoïden Verbindungen augenscheinlich leichter eintritt, als diejenige von *o*-chinoïden.

2.4-Dinitrobenzyliden-*o*-toluidin, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

1.5 g 2.4-Dinitrobenzaldehyd wurden in 10 g *o*-Toluidin unter Erwärmen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit gelöst, die dann einige Minuten mit Luftkühler gekocht wurde. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ccm 25 procentiger Essigsäure das Tolil als gelbliches, amorphes Product gefällt, das abfiltrirt und mit 25-procentiger Essigsäure zur Entfernung anhaftenden Toluidins gewaschen wurde. Ausbeute 98 pCt.

Der in fein gepulvertem Zustande kanariengelbe Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich; Benzol dagegen löst leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, Aceton ziemlich leicht. Amylalkohol löst heiss sehr leicht, kalt dagegen fast gar nicht; aus der heissen Lösung krystallisirt das Tolil beim Erkalten in langen, glänzenden, gelben Nadeln, die sich ebenso wie das Anil am Licht ziemlich rasch röthlich-dunkelbraun färben.

Der Schmelzpunkt liegt bei 153.5^0 (corr.), unterscheidet sich also wenig von dem des *p*-Tolils, welches nach Friedländer und Cohn bei 151^0 schmilzt.

Im Gegensatz zum Anil, das sich erst durch Mineralsäuren spaltet, tritt bei dem Tolil die Spaltung schon beim Kochen mit 25-procentiger Essigsäure ein, wie die Reaction der abgekühlten Lösung mit Phenylhydrazin bewies.

0.1644 g Sbst.: 20.9 ccm N (18^0 , 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 14.76. Gef. N 14.65.

2.4-Dinitrobenzylidenbenzidin, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{NH}_2$.

1 g Dinitrobenzaldehyd, in 10 ccm Alkohol gelöst, wurde mit einer Lösung von 1.5 g Benzidin in 10 ccm Alkohol versetzt und die tiefrothe Mischung solange mit Luftpühler gekocht, bis die Abscheidung eines dunkelrothbraunen Körpers stark geworden war. Beim Erkalten erstarrte das Ganze fast vollständig zu einem krystallinischen, glänzenden Magma; durch Schütteln mit 25-procentiger Essigsäure wurde die Fällung vermehrt und zugleich das im Ueberschuss angewandte Benzidin in Lösung gehalten. Abfiltrirt, mit 25-procentiger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet, wog der Körper 1.675 g, was einer Ausbeute von 91 pCt. der Theorie entspricht.

Der Körper ist in Wasser unlöslich; in Aceton leicht dunkelbraun löslich, Wasser fällt ihn daraus in undeutlichen, feinen Nadelchen. Nitrobenzol löst ebenfalls leicht, Ligroin und Alkohol fast gar nicht, Benzol wenig. Aus der heissen Lösung in Amylalkohol krystallisirt der Körper beim Erkalten. Noch besser eignet sich Xylol zum Umkrystallisiren. Aus diesem Lösungsmittel krystallirt die Substanz in dünnen, glitzernden, langgestreckten Täfelchen von röthlich dunkelbrauner Farbe, oft sternförmig gruppiert.

Der Schmp. liegt bei 186° (uncorr.). Schon Essigsäure spaltet den Körper in seine Componenten.

0.1228 g Sbst.: 0.2802 g CO_2 , 0.0377 g H_2O . — 0.2226 g Sbst.: 28.1 ccm N (14.5° , 764.5 mm). — 0.2095 g Sbst.: 26.8 ccm N (16.5° , 756 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 62.93, H 3.90, N 15.50.

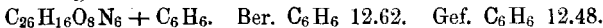
Gef. » 62.23, » 3.44, » 14.91, 14.80.

2.4.2'-4'-Tetranitrodibenzylidenbenzidin,
 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

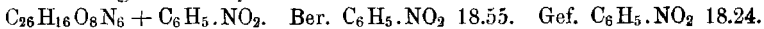
1 g 2.4-Dinitrobenzaldehyd wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.46 g Benzidin in 10 ccm Alkohol versetzt, wobei bei gewöhnlicher Temperatur eine röthlichbraune Lösung entstand, die nach einigem Schütteln mit 30 ccm 25-procentiger Essigsäure versetzt, einen amorphen rothbraunen Niederschlag von Dinitrobenzylidenbenzidin (siehe oben) ergab. Nach ca. 1—2-stündigem Stehen verwandelte sich jedoch dieser Körper in einen neuen von rein gelber Farbe, indem ein zweites Molekül Aldehyd sich mit der noch unbesetzten zweiten Amidgruppe des Benzidins condensirte. Abfiltrirt, zur Entfernung des im geringen Ueberschuss angewandten Dinitrobenzaldehyds mit siedendem Alkohol bis zum Verschwinden der Phenylhydrazoureaction gewaschen und bei 105° getrocknet, wog der hellgelbe Körper 1.276 g, was einer Ausbeute von 94.5 pCt. der Theorie entspricht.

Die Substanz ist in heissem Aceton löslich, fällt daraus beim Erkalten nur bei genügender Concentration amorph. Beim Verdunsten der Lösung dagegen krystallisirt er in langen, haarfeinen, seidigen Nadelchen, zum Theil auch in kleinen rhombischen Kryställchen. Amylalkohol, Toluol, Chloroform lösen nur schwer, Ligroin fast garnicht. Das beste Krystallisationsmittel ist Xylol, aus dem die Substanz in 4 mm langen, hellgelben Nadeln krystallisirt. Benzol löst heiss, beim Erkalten krystallisiren hellgelbe, feine Nadelchen, die nach einigem Stehen 1 Mol. Krystallbenzol aufnehmen, sich dabei in kurze, dicke mikroskopische Prismen umwandeln und eine rothe Farbe annehmen. In concentrirter Lösung tritt die Benzolaufnahme schon beim Kochen ein. Kocht man nämlich den Körper mit nicht zu viel Benzol und filtrirt dann die kochend heisse Lösung, so bleibt auf dem Filter nur der schwerer lösliche, rothe Körper mit Krystallbenzol als glitzerndes, aus kurzen Prismen bestehendes Krystallpulver, während aus dem Filtrat beim Abkühlen zunächst nur der gelbe, benzolfreie Körper krystallisirt.

Beim Erhitzen auf 120° nahmen nach ca. 20 Minuten 0.505 g des rothen Körpers um 0.063 g = 12.48 pCt. ab, wobei ein Farbenwechsel nach gelb eintrat.



Nitrobenzol löst den Körper heiss, beim Erkalten krystallisiren aus der dunkelrothen Lösung seidenglänzende, röthlich-gelbe, ca. 2 mm lange weiche Nadelchen. 1.1505 g dieses im Vacuum-Exsiccator bis zur Gewichtscoustanz getrockneten Körpers nahmen im Toluolbade um 0.2098 g = 18.24 pCt. ab.

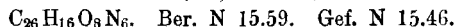


Danach besitzt also das Tetranitrodibenzylidenbenzidin die nur selten beobachtete Eigenschaft, mit »Krystall-Nitrobenzol« zu krystallisiren.

Der Schmelzpunkt liegt bei 246° (corr.). Die Verbindungen mit Benzol und Nitrobenzol nehmen bei 120—130° die gelbe Farbe an und schmelzen ebenfalls bei 246°.

Schon beim Kochen mit 50-procentiger Essigsäure tritt theilweise Spaltung ein; vollständig wird dieselbe durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure.

0.2231 g Sbst.: 29.65 ccm N (16°, 758 mm).



2.4-Dinitrobenzaldehydsemicarbazon, (NO₂)₂C₆H₃. CH:N.NH.CO.NH₂.

1.96 g Dinitrobenzaldehyd in ca. 20 ccm Alkohol gelöst und zu einer Lösung von 1.2 g salzsaurem Semicarbazid in 7 ccm ziemlich concentrirte Natriumacetalösung gegossen, ergab eine bald eintretende

gelbliche, aus feinen Nadelchen bestehende Fällung, die dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen und einigem Stehen abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Sie wog nach dem Trocknen im Dampfschrank 2.46 g (theoretische Ausbeute). Aus 50-procentiger Essigsäure, die auch bei längerem Kochen kaum eine Spaltung verursacht, umkrystallisirt und so in langen feinen gelblichen Nadeln erhalten, schmilzt das Semicarbazon, im Kapillarröhrchen erhitzt, bei 265° (corr.) unter Zersetzung zu einer rothbraunen schäumen- den Flüssigkeit. Es ist auch durch Mineralsäuren viel schwerer spalt- bar als das Oxim.

In verdünnter Natronlauge löst es sich beim Erhitzen mit dunkel- rother Farbe leicht auf und fällt aus dieser Lösung wieder unver- ändert auf Zusatz von Säuren. Beim Erkalten der nicht zu ver- dünnten alkalischen Lösung krystallisiren ziegelrothe lange feine Nadelchen aus, die wahrscheinlich ein Natriumsalz des Semicarbazons darstellen. In dieser Beziehung verhält es sich analog den von Thiele und Stange¹⁾ beschriebenen drei isomeren Mononitrobenzal- semicarbazonen.

0.1273 g Sbst.: 30.2 ccm N (19°, 761 mm).

$C_8H_7O_5N_5$. Ber. N 27.67. Gef. N 27.32.

2.4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon-*p*-sulfosäure.

Die früher durch Explosion misslungenen Analysen konnten jetzt unter besonderen Bedingungen erhalten werden; sie lieferten, wie eingangs bemerkt, Zahlen, welche nur auf ein Hydrazon, nicht aber auf ein Hydrazonhydrat stimmen.

0.1901 g Sbst.: 25 ccm N (17.5°, 760 mm). — 0.2052 g Sbst.: 0.1346 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}O_8N_4S$ (Hydrazonhydrat). Ber. N 14.58, S 8.33.

$C_{13}H_{10}O_7N_4S$ (Hydrazon). » » 15.33, » 8.74.

Gef. » 15.23, » 9.00.

2.4-Dinitrobenzoësäure, $(NO_2)_2C_6H_3.COOH$.

Die Elektrolyse wurde mit Bleiblechanode (wirksame Fläche: 96 qcm) in schwefelsaurer Lösung in einem Wasserbade, das auf 90—95° gehalten wurde, mit schnell rotirendem, schraubenförmigem Rührer ausgeführt. Die Kathode, ebenfalls aus Blei, befand sich in einem porösen Thoncylinder. Der Anodenraum wurde beschickt mit 160 ccm 30-procentige Schwefelsäure und 5 g 2.4-Dinitrotoluol, welches, in geschmolzenem Zustande und zum größten Theile ungelöst, durch den Rührer in der Säure stetig in feiner Suspension gehalten wurde. Nach 3 $\frac{1}{4}$ -ständiger Elektrolyse bei einer Strom- stärke von 4—5 Ampère und einer Klemmenspannung von ca. 5 Volt wurde die Anodenflüssigkeit nach dem Abkühlen ausgeäthert und der abgehobene Aether mit Sodalösung geschüttelt, um die entstandene Dinitrobenzoësäure

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 26 und 283, 25.

vom unverändert gebliebenen Dinitrotoluol zu trennen. Dann wurde aus der abgehobenen, das dinitrobenzoësaure Natron enthaltenden Sodalaugé durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Dinitrobenzoësäure frei gemacht, ausgeäthert und der Aether abdestillirt.

Der krystallinische, gelblich weisse Aetherrückstand, in Wasser heiss gelöst, krystallisirte beim Erkalten in ca. 3 cm langen Nadeln oder in grossen rhombischen Tafeln, die durch den Schmelzpunkt (bei 180°), ihre stark saure Reaction und den intensiv bitteren Geschmack als 2.4-Dinitrobenzoësäure identificirt wurden und 1.5 g wogen.

Ohne die Anwendung eines Diaphragmas bei der Elektrolyse trat Verharzung ein, wahrscheinlich durch sekundäre Reactionen an der Kathode. Bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur bleibt Dinitrotoluol unangegriffen.

Elektrolytische Reductionsversuche der Dinitrobenzoësäure zum Dinitrobenzaldehyd blieben bisher ohne Erfolg.

2.4.6-Trinitrobenzoësäure, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}$.

Von 7 g angewandtem Trinitrotoluol — in fein vertheiltem Zustande in 30-procentiger Schwefelsäure suspendirt — wurden nach 10-stündiger, bei 5 A., 3.5 V. und 60° C. unter beständigem Rühren ausgeführten Elektrolyse mit Blei-Anode und -Kathode — letztere in einem Thoncyliner — 3.5 g unverändert zurückerhalten und nur 1 g Trinitrobenzoësäure gewonnen.

Immerhin dürfte wohl die elektrolytische Darstellungsmethode auch dieser Säure der oben citirten, von Tiemann herstammenden bei Weitem vorzuziehen sein. Andererseits besteht seit Anfang vorigen Jahres ein Patent der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, wonach Trinitrotoluol, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, leicht und glatt durch Chromsäure bei 40—50° in Trinitrobenzoësäure übergeführt werden kann¹⁾.

Reduction des 2.4-Dinitrobenzaldehyds, Verbindung $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}_2$.

4 g 2.4-Dinitrobenzaldehyd, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 120 ccm einer 10-procentigen wässrigen Schwefelammoniumlösung versetzt, wobei zunächst eine hellgelbe, sogleich schwarzbraun, dann wieder röthlichgelb werdende Fällung, und darauf eine klare dunkelrothe Lösung eintrat. Dieselbe wurde im kochenden Wasserbad bei fortwährend thätigem Rührer, hauptsächlich um das Stossen zu vermeiden, in offener Pulverflasche erhitzt. Nach ungefähr 20 Minuten, als sich ein hellgelber Körper (grösstentheils Schwefel) abgeschieden hatte, wurden noch 60 ccm 10-procentige Schwefelammoniumlösung und 50 ccm Alkohol hinzugefügt und $1\frac{3}{4}$ Stunden, wie vorher, erhitzt. Dann wurden ca. 100 ccm Wasser hinzugefügt und noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde

¹⁾ Chem. Centralblatt 1902 II, 149.

über freier Flamme gekocht, um das überschüssige Schwefelammonium zu zerstören. Als sich der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt hatte, wurde schliesslich nach dem Zusatz von Thierkohle kochend heiss filtrirt. Das Filtrat krystallisirte beim Erkalten und ergab 1.21 g hellgelbe Substanz. Mit der Mutterlauge hiervon wurde noch einmal der abfiltrirte Schwefel und die Thierkohle ausgekocht, und so nach dem Filtriren und Eindampfen noch 0.46 g weniger reines Product erhalten, sodass die Gesamtausbeute 1.67 g = 60 pCt. der Theorie beträgt. Bedeutend geringer fielen die Ausbeuten aus, so lange weniger Alkohol angewendet wurde, andererseits blieben Versuche mit alkoholischem Schwefelammonium erfolglos.

Im reinen Zustande bildet der aus Wasser umkrystallisirte Körper lamellendünne, schwach gelbliche, prachtvoll schimmernde Krystallflitter, die in dünnen Schichten oder in der Flüssigkeit suspendirt, silberweiss erscheinen, und die bei 152.5° (corr.) schmelzen.

Der Körper ist in Aether, Alkohol, Essigester und Chloroform, sowie in 50-procentiger Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe löslich, in Benzol heiss löslich, krystallisirt er beim Erkalten in langen, unregelmässig zusammengesetzten Nadelchen. Nitrobenzol und Toluol lösen heiss, kalt nur sehr schwer.

Die Substanz zeigt weder die Reactionen eines Aldehydes, noch die eines *m*-Diamins, wohl aber beweist die nach dem Diazotiren mit dem Höchster R-salz in ammoniakalischer Lösung eintretende Rotfärbung die Anwesenheit einer freien Aminogruppe.

Aus der essigsäuren Lösung wird der Körper durch Ammoniak wieder unverändert ausgeschieden, Phenylhydrazin dagegen bringt keine Fällung hervor. Uebergiesst man aber die Substanz mit verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, so färbt sie sich sogleich, anscheinend harzig werdend, rothbraun, löst sich erst beim Erwärmen mit gelber Farbe und nuntritt mit Phenylhydrazin nach dem Zusatz von überschüssigem Natriumacetat ein weisslicher wahrscheinlich das Phenylhydrazon des Diaminobenzaldehyds darstellender Niederschlag ein, welcher abfiltrirt und in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit eine prachtvolle, aber unbeständige Blaufärbung giebt. An der Luft färbt sich das Phenylhydrazon allmählich bräunlich.

0.1579 g Sbst.: 27.7 cem N (16°, 763 mm). — 0.2559 g Sbst.: 0.5774 g CO₂, 0.1297 g H₂O. — 0.1007 g Sbst.: 0.2272 g CO₂, 0.0489 g H₂O.

C₇H₈ON₂. Ber. C 61.69, H 5.93, N 20.62.

Gef. » 61.54, 61.53, » 5.68, 5.44, » 20.52.

Moleculargewichtsbestimmungen:

I. nach der Siedemethode:

Bei 15.85 g Essigäthylester, 0.1601 g Sbst.: Depr. 0.155°.

Mol.-Gew.: Ber. 136. Gef. 163.5.

II. nach der Gefriermethode:

Bei 10.73 g Naphtalin, 0.2087 g Subst.: Depr. 0.828°.

Mol.-Gew.: Ber. 136. Gef. 163.

Das etwas zu hohe Moluculargewicht wurde wohl in Folge einer bei der hohen Temperatur theilweise eintretenden Zersetzung gefunden.

Acetylierung der Verbindung $C_7H_5ON_2$,
 $(CH_3.CO.NH)(CH_3.CO.N).C_6H_3.CH.OH.$ (?)

Wurden 1.53 g des soeben beschriebenen Reductionsproductes mit 6 g Essigsäureanhydrid übergossen, so trat unter starker, freiwilliger Erwärmung zunächst Lösung ein. Erhitzte man dieselbe dann kurze Zeit bis zum Kochen weiter, so entstand beim Erkalten ein krystallinisches Magma des Diacetylproductes, das nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen im Dampfschrank 1.9 g wog, was einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie entspricht. Der aus Alkohol unter Zusatz von sehr wenig Wasser umkrystallisirte Körper ist von rein weisser Farbe, besteht aus ca. 1 cm langen, feinen, glänzenden Nadeln oder dünnen, schmalen Täfelchen und schmilzt bei 235.5° (corr.). Er löst sich in warmem Eisessig leicht und krystallisirt daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten, glasklaren Prismen.

0.1750 g Subst.: 18.9 ccm N (17° , 765 mm).

$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 12.75. Gef. N 12.62.

Diacetyldiaminobenzaldehydphenylhydrazon,
 $(CH_3.CO.NH)_2C_6H_3.CH:N.NHC_6H_5$.

1 g des soeben beschriebenen diacetylrirten Reductionsproductes, in 25 ccm Eisessig heiss gelöst, wurden mit 1 g Phenylhydrazin versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach einigen Minuten begann die Krystallisation. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen wurde abgekühlt und am anderen Tage die schimmernden ca. $\frac{1}{2}$ cm langen prismatischen Nadeln, die kugelige radialstrahlige Konglomerate bildeten, abfiltrirt. So wurden 1.22 g des Phenylhydrazons erhalten, dazu kommen noch 0.11 g, aus der Mutterlauge durch Fällen mit Wasser erhalten, sodass die Ausbeute 95 pCt. der Theorie betrug. Aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisirt, wird ein schwach gelbliches Product erhalten, das unscharf und unter Zersetzung zwischen 246° und 252° (corr.) schmilzt. Alkohol und Eisessig lösen heiss, Wasser fällt daraus den Körper wieder krystallinisch. Benzol, Toluol und Xylol lösen kaum, Aceton und Essigäther nur schwer. Amylalkohol und Nitrobenzol lösen heiss, aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten wieder fast völlig auskrystallisirend.

Die Abspaltung der Acetylgruppen, um so zum Diaminobenzaldehydphenylhydrazon zu gelangen, gelang bisher nicht.

0.1358 g Sbst.: 0.3245 g CO₂, 0.0707 g H₂O. — 0.1807 g Sbst.: 28.1 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₇H₁₈O₂N₄. Ber. C 65.81, H 5.81, N 18.06.

Gef. » 65.17, » 5.78, » 17.87.

2.4-Nitraminobenzaldehydsemicarbazon,
(NO₂)(NH₂)C₆H₃.CH:N.NH.CO.NH₂.

1.75 g Nitraminobenzaldoxim, in 20 ccm 50proc. Essigsäure zu einer klaren, rothen Lösung gelöst, wurden mit einer Lösung von 1.2 g Semicarbazidchlorhydrat in 10 ccm ziemlich concentrirter Natriumacetatlösung versetzt und einige Zeit gekocht. Am andern Tage wurden 1.74 g des aus roten glitzernden Täfelchen bestehenden Rohproductes abfiltrirt, welches mithin in 81 Proc. Ausbeute erhalten wurde. Aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, stellt das reine Semicarbazon ein goldgelb glitzerndes, rothes Krystallpulver dar, das, im Capillarröhrchen erhitzt, bei ca. 220° allmählich gelb, über 330° allmählich schwarz wird, anscheinend ohne zu schmelzen. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, wird der Körper sofort weiss, was wohl auf eine Salzbildung schliessen lässt. In verdünnt salzsaurer Lösung diazotirt, wird von dem Höchster R-Salz nach dem Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine dunkel-kirschrothe Färbung und eine ebenso gefärbte Fällung hervorgerufen.

0.1642 g Sbst.: 0.2582 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

C₈H₉O₃N₅. Ber. C 43.05, H 4.04.

Gef. » 42.89, » 4.13.

o,*N*-Diacetyl-2-nitro-4-aminobenzaldoxim,
(CH₃.CO.NH)(NO₂).C₆H₃.CH:N.O.CO.CH₃.

3 g Nitraminobenzaldoxim wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid kurze Zeit hindurch gekocht und dann die noch heisse Lösung mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei zuerst ein Oel ausfiel, dann aber bald ein krystallinisches, aus haarfeinen, fast weissen Nadelchen bestehendes Magma entstand. Am andern Tage abfiltrirt, wurden 3.56 g = 83 pCt Ausbeute erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde ein nur ganz schwach gelbliches Product erhalten, das bei 174° (corr.) zu einer gelben Flüssigkeit schmolz. In Wasser und Benzol unlöslich, in Alkohol, Aceton und Methylalkohol ziemlich leicht löslich.

0.1760 g Sbst.: 24.2 ccm N (22°, 765 mm).

C₁₁H₁₁O₅N₃. Ber. N 15.85. Gef. N 15.68.

o-Nitrosobenzoylanilid, NO.C₆H₄.CO.NH.C₆H₅.

2.5 g *o*-Nitrobenzylidenanilin wurden in 50 ccm Benzol gelöst und in einem zugeschmolzenen Rohr dem directen Sonnenlichte aus-

gesetzt. Nach ca. 8-tägiger Belichtung wurde der ausgeschiedene hell braungelbe Körper abfiltrirt, mit Benzol gewaschen und auf Thon gepresst. So wurden 1.1 g des Nitrosokörpers = 44 pCt. des angewandten Anils erhalten. Die Abscheidung des Anilides erfolgt um so schneller, je concentrirter die Benzollösung ist. So zeigte eine Lösung von 2.5 g in nur 10 ccm Benzol bereits nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündiger Sonnenbestrahlung eine deutliche Abscheidung.

0.1452 g Sbst.: 0.3678 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.2023 g Sbst.: 22 ccm N (23°, 758.5 mm).

C₁₃H₁₀O₂N₂. Ber. C 69.02, H 4.42, N 12.39.

Gef. » 69.08, » 4.09, » 12.26.

2.4-Dinitrobenzylidenanilin im Licht.

Wesentlich anders wie das *o*-Nitrobenzylidenanilin scheint sich bei der Einwirkung des Lichtes das Anil des Dinitrobenzaldehyds zu verhalten. Zwar färbte sich die ursprünglich gelbe Benzollösung auch dieses Körpers im Lichte bald roth und schied ebenfalls einen bräunlichgelben Körper ab, diesen aber nur in so geringer Menge, dass wegen Mangel an Substanz nur eine C-, H-Bestimmung damit gemacht werden konnte.

0.1258 g Sbst.: 0.2717 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

Gef. C 58.90, H 3.59.

Danach zeigt der Körper eine procentische Zusammensetzung, die von der des angewandten Anils verschieden ist. Letzteres enthält nämlich 57.52 pCt. C und 3.35 pCt. H. Auch löst sich die Substanz in keinem Lösungsmittel mit grüner Farbe, sodass wohl ein Nitrosokörper nicht vorliegen dürfte. Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, wurden seideglänzende, nadelförmige Krystalle von goldgelber Farbe erhalten. Im Capillarröhrchen erhitzt, wurden sie von ca. 265° an dunkler und bei weiterem Erhitzen schliesslich schwarz, um bei ca. 289° (uncorr.) eine schwarze emporsteigende Flüssigkeit zu bilden.

Dampfte man das Benzol-Filtrat des soeben beschriebenen Körpers zur Trockne, so hinterblieb bei genügend langer, mindestens vier wöchentlicher Belichtung eine orangerothe, schön krystallisirende Substanz, die nach der Analyse wahrscheinlich ein Reductionsproduct des Anils ist. Doch gelang es nicht, auf Grund der Analysenzahlen eine Constitutionsformel aufzustellen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet die Substanz orangeroth gefärbte, glänzende, nadelförmige Krystalle oder gelbe dünne Täfelchen, die scharf bei 180.5° (corr.) schmelzen.

Wurde das Anil in Aceton gelöst und die Lösung auf Schreibpapier aufgetragen, so konnten damit nach dem Trocknen photographische Abzüge hergestellt werden. Das Papier zeigte sich so lichtempfindlich, dass bei einer Belichtung mit Magnesiumband schon in $\frac{1}{4}$

bis $\frac{1}{2}$ Minute genügte, um einen merkbaren Eindruck hervorzurufen. Ein ähnliches Verhalten in dieser Beziehung zeigen die Anile von *o*-Nitrobenzaldehyd und das *o*-Tolil von Dinitrobenzaldehyd.

0.1303 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.4619 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3661 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 15.90 ccm N (20.5°, 756 mm). — 0.1456 g Sbst.: 20.6 ccm N (21°, 756.5 mm). — 0.1668 g Sbst.: 23.4 ccm N (23°, 759 mm).

Kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung.

Bei 12.93 g Benzol, 0.0972 g Sbst. Depr.: 0.095°.

Gef. Mol.-Gew. 403.

Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode

(App. nach Landsberger).

Bei 21.39 g Benzol, 0.3111 g Sbst. Depr.: 0.09°.

Gef. Mol.-Gew. 431.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel ist C₂₄H₁₇O₄N₅. Wie eine solche Verbindung aus dem Ausgangsmaterial C₁₃H₉O₄N₃ entstanden sein kann, bedarf noch der Aufklärung. Die angeführte Formel verlangt folgende Zahlen:

C₂₄H₁₇O₄N₅. Ber. C 65.60, H 3.87, N 15.95.

Mol.-Gew. 439.

Gef. C 65.81, 65.61, 65.69, H 4.02, 4.02, 4.16, N 15.83, 16.03, 15.79.

Eine Fortsetzung dieser Untersuchungen über Lichtwirkung, der auch die Benzollösungen von *o*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon und von 2,4-Dinitrobenzaldoxim unterliegen, ist nicht beabsichtigt, vielmehr von Hrn. Prof. Ciamician in Aussicht gestellt.

454. A. Hantzsch:

Ueber structurisomere Quecksilber-Cyanurate.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Während tautomere Säuren, gewissermaassen als nothwendiges Kriterium ihrer Tautomerie, bekanntlich isomere Alkylderivate liefern, während ferner in letzter Zeit die Tautomerie der Säuren, also der Wasserstoffverbindungen, schon häufig durch den Nachweis gesonderter verschiedener Formen (z. B. von echten Säuren und Pseudosäuren) zur Isomerie geworden ist, fehlt es bisher noch an einem sicherem Nachweis, dass von einer tautomeren Substanz (Säure) auch