

Zur Reinigung wird dieses noch stark verunreinigte Product am besten mehrmals mit kleinen Mengen siedenden Essigesters behandelt, wobei ein Theil des festen Products mit brauner Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen scheiden sich aus dem Essigester gelbe Krystallblättchen ab, deren Menge ungefähr 7—8 g beträgt. Zur Reinigung wurden sie nochmals aus siedendem Essigester umgelöst und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1826 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 0.2836 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 50.34, H 4.89.
Gef. » 49.81, 50.10, » 4.83, 4.81.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung bei 125° (corr. 126°) zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Von kaltem Wasser wird sie kaum, ziemlich schwer von siedendem Wasser aufgenommen.

In heissem Alkohol oder Aceton löst sie sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus in dünnen, gelben Prismen. In kaltem Essigester ist der Körper bereits beträchtlich löslich, sehr leicht in der Siedehitze. Er scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in gelben, sechsseitigen, meist langgestreckten Tafeln aus.

Beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge geht die Substanz in kurzer Zeit in Lösung; sie wird aber offenbar dabei zersetzt, denn beim Ansäuern der gelbrothen Lösung erhält man nur eine ganz geringe Menge weisser Flocken.

Auch von einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat wird der Ester bei anhaltendem Schütteln aufgenommen. Allein auch hier findet Zersetzung statt, und beim Ansäuern fällt nichts aus.

190. Franz Sachs und Willibald Everding: Ueber den symm. Trinitrobenzaldehyd.

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

(Eingegangen am 14. März 1903.)

Vor einem Jahre¹⁾ hatten wir mitgetheilt, dass es uns gelungen war, auf dem gleichen Wege, wie F. Sachs und R. Kempf den 2.4-Dinitrobenzaldehyd erhalten hatten, auch den 2.4.6-Trinitrobenzaldehyd zu gewinnen, nämlich durch Condensation des 2.4.6-Trinitrotoluols mit Nitrosodimethylanilin in soda-alkalischer Lösung zu dem Azomethin C₆H₂(NO₂)₃.CH:N.C₆H₄.N(CH₃)₂ und Spaltung dieses Pro-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1236 [1902].

ductes durch Mineralsäuren in den Aldehyd und Dimethyl-*p*-phenylen-diamin. Wir haben inzwischen den Aldehyd genauer untersucht und geben im Folgenden unsere Resultate.

Die Eigenschaften des Trinitroaldehydes stimmen mit denen der Dinitroverbindungen überein. Wir konnten die entsprechenden Derivate erhalten, so z. B. durch partielle Reduction ein Dinitro-amino-benzal-doxim, durch Umlagerung im Licht eine Dinitronitrosobenzoësäure u. s. w.; nur in einer Beziehung weicht der zu beschreibende Aldehyd von dem Dinitrobenzaldehyd ab, er scheint sich nämlich mit Aceton und Alkali nicht zu einem Tetranitroindigo zu condensiren.

Dimethylamidoanil des 2.4.6-Trinitrobenzaldehyds,
 $C_6H_3(NO_2)_3.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

70 g 2.4.6-Trinitrotoluol und 50 g Nitrosodimethylanilin wurden in acetonischer Lösung (weil die Nitroverbindung in Aceton bedeutend leichter löslich ist als in Alkohol) unter Zusatz von 30 g fester Soda eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösungsfarbe schlug bald von grün in braunroth um, nach einer halben Stunde begann sich das Condensationsproduct in grünen Brocken abzusetzen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mehrmals mit 25-procentiger Essigsäure nachgewaschen und dann mit mehreren Litern Wasser ausgekocht. Ausbeute 85 pCt. Das Azomethin bildet schwarzgrüne, metallglänzende Nadeln, welche in Benzol, Toluol, Eisessig, Aceton, Essigester und Chloroform mit rötlichvioletter Farbe schwer löslich sind. In Benzoësäureester löst es sich mit tiefblutrother Farbe und krystallisirt daraus in rhombischen Blättchen, häufig zu Zwillingen verwachsen, schwarz, in dünnen Schichten dunkelrubinroth durchschimmernd mit broncegrünem Reflex. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in Nadeln, die nach der Analyse ein Molekül Krystallnitrobenzol enthalten. Bei 268° zersetzt es sich explosionsartig, deshalb konnten hier, wie auch bei einigen der folgenden Verbindungen keine stimmenden Kohlenwasserstoff-Analysen erhalten werden.

0.1208 g Sbst.: 18 ccm N (22°, 758 mm.)

$C_{15}H_{13}O_6N_5 + C_6H_5.NO_2$. Ber. N 17.40. Gef. N 16.80.

Der Trinitrobenzaldehyd selbst ist bereits im vorigen Jahre beschrieben worden.

2.4.6-Trinitrobenzaldehyd-Phenylhydrazon.

Aus dem Aldehyd und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Rothbraune Nadelchen, Schmp. 202°. Leicht löslich in heissem Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Aether und Benzol.

0.0966 g Sbst.: 18 ccm N (18°, 760 mm.)

$C_{13}H_9O_6N_5$. Ber. N 21.14. Gef. N 20.87.

Benzylphenylhydrazon, $C_6H_2(NO_2)_3.CH:N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$.

Leicht löslich in kaltem Aceton, heissem Eisessig, Essigester, Chloroform, wenig in Alkohol, Aether, unlöslich in Petroläther. Schmp. 161°.

0.1419 g Sbst.: 0.2966 g CO_2 , 0.0486 g H_2O .

$C_{20}H_{15}O_6N_5$. Ber. C 57.00, H 3.56.
Gef. » 56.62, » 3.80.

p-Nitro-phenylhydrazon, $C_6H_2(NO_2)_3.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$.

Hellrothe feine Nadelchen aus heissem Aceton, Schmp. 247°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, leichter in Essigester und Nitrobenzol.

0.1274 g Sbst.: 25 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{13}H_9O_8N_6$. Ber. N 22.34. Gef. N 22.04.

Anil, 2.4.6-Trinitrobenzyliden-anilin, $C_6H_2(NO_2)_3.CH:N.C_6H_5$.

Aus den Componenten in alkoholischer Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure fällt das Anil aus. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer in kaltem Alkohol. Gelbrothe Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1054 g Sbst.: 0.1932 g CO_2 , 0.0274 g H_2O . — 0.1195 g Sbst.: 18.8 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{13}H_8O_6N_4$. Ber. C 49.36, H 2.53, N 17.72.
Gef. » 49.99, » 2.84, » 17.66.

Oxim, $C_6H_2(NO_2)_3.CH:N.OH$.

Krystalle aus Alkohol, Schmp. 158°, leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

0.1001 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 749 mm).

$C_7H_4O_7N_4$. Ber. N 21.87. Gef. N 22.09.

Dinitroaminobenzaldoxim, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CH:N.OH$.

4 g Trinitrobenzaldoxim wurden in 14 ccm Alkohol gelöst und allmählich in 20 ccm Schwefelammonium gegossen. Die Flüssigkeit färbte sich unter Erwärmung blutroth. Dann wurde in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Thierkohle aufgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so 1.2 g Dinitroaminobenzaldoxim vom Schmp. 243°; es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton. Nach der Analyse ist eine Nitrogruppe reducirt und zwar vermuthlich (nach Analogieschlüssen) die in *p*-Stellung befindliche, sodass die Verbindung als 2.6-Dinitro-4-aminobenzaldoxim zu bezeichnen wäre.

0.2483 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.0526 g Sbst.: 11.4 ccm N (23°, 765 mm).

C₇H₆O₅N₄. Ber. C 37.14, H 2.65, N 24.77.
Gef. » 36.82, » 2.80, » 24.59.

Umlagerung des Aldehyds durch Licht.

1 g Trinitrobenzaldehyd wurde in kaltem Benzol gelöst und im zugeschmolzenen Rohr drei Wochen dem Licht ausgesetzt. Es hatten sich 0.4 g eines bräunlichgelben Niederschlages ausgeschieden, durch Verdampfen des Benzols konnten noch 0.5 g des gleichen Körpers gewonnen werden. Die Verbindung ist in Ammoniak löslich und schmilzt bei 229° unter Zersetzung. Sie enthält nach der Analyse ein Molekül Benzol. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Ciamician und Silber dürfte in ihr eine 2,6-Dinitro-2-nitroso-benzoesäure vorliegen, die durch intramolekulare Umlagerung entstanden ist:



0.1761 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 761 mm).

C₇H₃O₇N₃ + C₆H₆. Ber. C 48.90, H 2.82, N 13.16.
Gef. » 48.78, » 3.03, » 13.11.

191. Karl Dziewoński: Ueber Dekacyclen (Trinaphtylenbenzol), einen neuen hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoff, und über Dinaphtylthiophen, einen rothen Thiokörper.

(Erste Mittheilung).

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau¹⁾,

(Eingegangen am 9. März 1903.)

Die ersten Versuche zur Dehydrogenisirung von Acenaphten, C₁₀H₆ $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ wurden, im Jahre 1874 von A. Behr und A. van Dorp²⁾ gemacht, wobei ein neuer, um zwei Wasserstoffatome ärmerer Kohlenwasserstoff, Acenaphtylen, C₁₀H₆ $\begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ erhalten wurde. Gleich darauf bemühte sich M. Blumenthal³⁾, die beiden anderen Wasserstoff-

¹⁾ Vergl. Bull. international de l'Academie des Sciences de Cracovie Fevrier 1903.

²⁾ Ann. d. Chem. 172, 263. ³⁾ Diese Berichte 7, 1902 [1874].