

oben) schmolz bei 165—166°. Die Identität mit Letzterem wurde ferner durch Reduction zu 2.2-Azonaphthalin (erhalten in tief rothen Blättern vom Schmp. 208°) sichergestellt.

**Bildung der Substanz vom Schmp. 243° bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim-dimethylacetal.**

15 g Acetal werden unter Turbiniren  $7\frac{1}{2}$  Stunden mit 150 ccm concentrirtem, methylalkoholischem Kali auf 55° erwärmt; es entsteht allmählich ein starker Niederschlag. Man giesst dann in viel Wasser und wäscht die auf einer Nutsche abgesaugte Fällung zur Entfernung von  $\beta$ -Naphtochinon-2-oximkalium so lange mit Wasser, bis dasselbe farblos abläuft. 1.4 g vom Schmp. 238° (Zersetzung), welcher durch Umkrystallisiren auf 243° steigt. Die Analyse ergibt Zahlen, aus denen sich eine Formel nicht ableiten lässt.

0.1138 g Sbst.: 0.3300 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 79.09, H 4.53.

Gelbrothe Nadeln mit allen, oben für diese Substanz angegebenen Eigenschaften.

#### 701. Jakob Meisenheimer: Zur Reduction der Dinitrobenzole.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

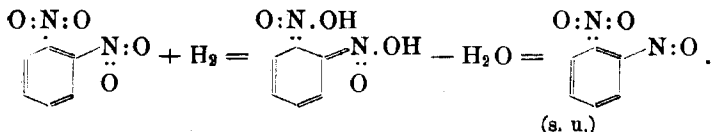
Betrachtet man das *o*-Dinitrobenzol vom Standpunkte der Thiele'schen Theorie<sup>1)</sup>, so erkennt man, dass dasselbe eine fortlaufende Kette, ein »conjugirtes System«, von Doppelbindungen enthält:



An den Enden dieses Systems muss freie Partialvalenz vorhanden sein. Es sollte daher möglich sein, geeignete Addenden anzulagern. Als solche kommen bei der grossen Tendenz der Nitrogruppe, unter Uebergang in die Isonitroform Salze zu bilden, vor allem Alkalimetalle in Betracht. Die Einwirkung des *o*-Dinitrobenzols in hydroxylfreien Lösungsmitteln auf fein vertheiltes Kalium oder Natrium — das Metall überzieht sich dabei mit einer tief dunkelrothen Schicht — vollendet sich jedoch so langsam, dass diese Versuche vorläufig abgebrochen wurden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].

Auch Wasserstoff sollte sich in erster Linie in gleicher Weise addiren:



Es war zu erwarten, dass die so entstehende Diisonitroverbindung gegen den weiteren Angriff des Reducensmittels geschützt würde, wenn man in stark alkalischer Lösung arbeitete; denn bekanntlich werden Isonitrosalze schwieriger als echte Nitrokörper reducirt.

Fügt man zu einer mit methylalkoholischem Kali versetzten Lösung von *o*-Dinitrobenzol in Methylalkohol ein Reducensmittel (Zinnoxydul oder Hydroxylamin in überschüssigem Alkali), so färbt sich die Flüssigkeit tief blauviolett; verdünnt man dann mit Wasser, so bleibt die Lösung klar, ein Zeichen, dass alles *o*-Dinitrobenzol verschwunden ist. In dieser Lösung dürfte wohl ein Alkalisalz der erwarteten Zusammensetzung enthalten sein; es konnte bisher seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht isolirt werden. Säuert man an, so entsteht neben anderen Producten, die noch nicht untersucht sind, in nicht unbeträchtlicher Menge *o*-Nitronitrosobenzol, eine in gelblich-grünen Nadelchen krystallisirende Substanz, deren Lösungen die für Mononitrosoverbindungen der Benzolreihe charakteristische grüne Farbe zeigen. Das Auftreten des *o*-Nitronitrosobenzols erklärt sich leicht durch Wasserabspaltung in 1.5-Stellung<sup>1)</sup> aus der hypothetischen Diisonitroverbindung unter gleichzeitigem Uebergang eines Stickstoffatoms aus dem fünf- in den drei-werthigen Zustand (Formeln s. oben).

Versetzt man eine methylalkoholische Lösung des *o*-Nitronitrosobenzols mit Alkali, so tritt augenblicklich wieder die tief blauviolette Färbung des Alkalisalzes auf. Verdünnt man mit Wasser, so erhält man eine Lösung von denselben Eigenschaften wie oben bei der Reducion des *o*-Dinitrobenzols, deren Farbe durch Mineralsäure in rosa, durch Ferricyankalium in gelb umschlägt.

Aehnlich wie *o*-Dinitrobenzol verhält sich *p*-Dinitrobenzol. Auf Zusatz des Reducensmittels färbt sich die methylalkoholische Lösung tief braun, gleichzeitig krystallisirt ein gelbes Kaliumsalz von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$  aus. Für dieses Salz kann schwerlich eine andere Formel als folgende in Betracht kommen:



<sup>1)</sup> Vergl. L. Knorr, Ann. d. Chem. 328, 78 [1903].

durch seine Existenz gewinnt die eingangs aufgestellte Hypothese sehr an Wahrscheinlichkeit.

Beim Verdünnen mit Wasser löst sich alles klar auf; nach dem Ansäuern lässt sich auch aus dieser Lösung ein Nitronitrosokörper, das *p*-Nitro-nitroso-benzol von ähnlichen Eigenschaften wie die *o*-Verbindung isoliren.

Wie von vornherein zu erwarten, reagirt das *m*-Dinitro-benzol nicht in ähnlichem Sinne; man erhält keine intensiv gefärbten Alkalisalze<sup>1)</sup>.

Als ich mit der Niederschrift dieser Versuche beschäftigt war, erschien im letzten Heft dieser Berichte die Arbeit von E. Bamberger und R. Hübner<sup>2)</sup>, welche die hier beschriebenen Nitronitrosoverbindungen durch Oxydation der betreffenden Nitroaniline mit Sulfomonopersäure gewannen. Ihre Angaben bestätigen meinen Befund.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### Experimentelles.

#### Reduction von *o*-Dinitro-benzol

Zu einer mit 10 ccm concentrirtem, methylalkoholischem Kali versetzten Lösung von 5 g *o*-Dinitrobenzol in 150 ccm Methylalkohol fügt man, ohne zu kühlen, eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol (bereitet durch Auflösen der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol, Zusatz von überschüssigem Kali und Abfiltriren des ausfallenden Chlorkaliums). Die Flüssigkeit färbt sich tief blauviolet, und bald beginnt lebhaft Gasentwicklung; das Gas verlöscht einen glühenden Spahn (Stickstoff). Nach einer halben Stunde verdünnt man mit Wasser, giesst in überschüssige, verdünnte Salzsäure, wobei die Farbe in hellroth umschlägt, und äthert erschöpfend aus; die letzten Aetherauszüge sind grün gefärbt. Nach dem Abdestilliren des Aethers krystallisirt das *o*-Nitro-nitroso-benzol, welches durch Umlösen in Methylalkohol leicht gereinigt werden kann. Erhalten wurden 1.1 g reines Präparat.

0.1020 g Sbst.: 0.1777 g CO<sub>2</sub>, 0.0263 g H<sub>2</sub>O. — 0.1101 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 771 mm).

<sup>1)</sup> Vielleicht ist das aus *m*-Dinitro-*o*-dinitrosobenzol und Kaliumbicarbonat von P. Drost (Ann. d. Chem. 307, 56 [1899]) dargestellte Kaliumsalz in ähnlicher Weise zu erklären; es würde dann als saures Salz zu betrachten sein (vergl. dagegen auch C. L. Jackson und R. B. Earle, Americ. chem. Journ. 29, 98 ff. [1903]).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3803 [1903]

$C_6H_4N_2O_3$ . Ber. C 47.37, H 2.64, N 18.42.  
Gef. » 47.51, » 2.86, » 18.18.

Schwach gelblich grüne Nadelchen vom Schmp. 126°; bereits bei 120° beginnt die Substanz, sich grün zu färben. Schwer löslich in Aether, kaltem Methyl-, Aethyl-Alkohol, leichter in Benzol, sowie kochenden Alkoholen. Alle Lösungen sind intensiv grün. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali blauviolett.

#### Reduction von *p*-Dinitro-benzol.

Eine Lösung von 1.7 g *p*-Dinitrobenzol in 200 ccm Methylalkohol und 50 ccm methylalkoholischem Kali und eine wie oben bereitete, 0.7 g Hydroxylamin enthaltende Auflösung werden filtrirt und miteinander vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun; das auskrystallisirende gelbe Salz wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit Methylalkohol und Aether gewaschen und auf Thon im Vacuum getrocknet.

0.1578 g Sbst.: 0.1113 g  $K_2SO_4$ . — 0.1000 g Sbst.: 9.6 ccm N (14°, 766 mm).

$C_6H_4N_2O_4K_2$ . Ber. K 31.71, N 11.38.  
Gef. » 31.62, » 11.39.

Gelbe, beständige Blättchen. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. In Kalilauge mit gelbbrauner Farbe löslich. Beim Uebergiessen mit Wasser geht es zum grössten Theil mit rother Farbe in Lösung; dieselbe zersetzt sich rasch unter Abscheidung feiner Nadelchen (*p,p*-Dinitro-azoxybenzol?).

Durch Ansäuern erhält man neben anderen, noch nicht untersuchten Producten

#### *p*-Nitro-nitroso-benzol

in gelblichgrünen Nadelchen, welche bei 118–119° zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen.

0.1127 g Sbst.: 18.5 ccm N (14°, 740 mm).

$C_6H_4N_2O_3$ . Ber. N 18.42. Gef. N 18.79.

Schwer löslich in Aether und kaltem Methyl-, Aethyl-Alkohol, leichter in kochenden Alkoholen und Benzol mit grüner Farbe. Die Lösung in Alkohol färbt sich auf Zusatz von Kali roth; gleichzeitig beginnen sich feine Nadelchen abzuscheiden.