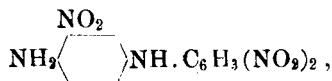


267. Frédéric Reverdin und Ernst Delétra: Chlor-nitro- und Nitro-Derivate des 4-Oxy-2'.4'-dinitro-diphenylamins.

(Eingegangen am 21. April 1904.)

In der Absicht, einige Chlornitroderivate des Oxydinitrodiphenylamins zu studiren, haben wir in erster Linie versucht, das 3-Nitro-4-amino-2'.4'-dinitro-diphenylamin,



zu gleicher Zeit zu chloriren und zu oxydiren, indem wir uns auf die vorhergehenden Untersuchungen, welche der Eine von uns mit Crépieux ausgeführt hat, stützten¹⁾.

Diese Base, welche vermuthlich diejenige ist, von welcher in dem deutschen Patent 110360 vom 4. Mai 1899 der Farbwerke Höchst²⁾ die Rede ist, wird durch Condensation des Chlordinitrobenzols und des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins dargestellt. Sie krystallisirt aus Essigsäure in kleinen, rothbraunen Nadeln vom Schmp. 226°.

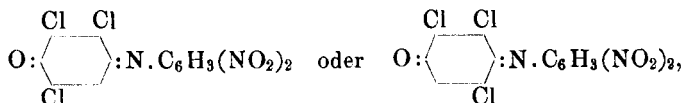
Bei dem Versuch, diese Base in essigsaurer Lösung (von 90 pCt.) mittels Natriumchlorat und Chlorwasserstoffsäure zu chloriren und zu oxydiren, haben wir constatirt, dass sich nicht das Chlornitroderivat, welches wir zu erhalten suchten, bildete, wohl aber ein Trichlorchinondinitrophenylimid vom Schmp. 211°.

0.2152 g Sbst.: 22 ccm N (21°, 733 mm). — 0.1721 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 732 mm). — 0.2840 g Sbst.: 0.3200 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. N 11.16, Cl 28.29.

Gef. » 11.21, 11.26, » 27.88.

Dieser Körper wurde identificirt mit dem Trichlorchinonimid, entsprechend einer der Constitutionsformeln:



welches wir in der oben angegebenen Abhandlung beschrieben haben. Behufs Identificirung wurde es in das Hydroxylderivat vom Schmp. 211° und dieses in das Acetylderivat vom Schmp. 153° umgewandelt.

Es bildet sich zweifellos bei der Chlorirung ausserdem ein tetrachlorirtes Derivat; denn das Rohproduct, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, hat uns ein Gemenge von Tetrachlor- und

¹⁾ Diese Berichte 36, 3262 [1903].

²⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, 5, 430.

Trichlor-Chinon geliefert. Die gleichzeitige Chlorirung und Oxydation des 3-Nitro-4-amino-2'.4'-dinitrodiphenylamins hat also zur Elimination der Nitrogruppe Anlass gegeben.

Diese Beobachtung hat uns veranlasst, die Chlornitroderivate durch Nitrirung des Chloracetyldinitrodiphenylamins darzustellen.

Durch allmähliches Eintragen von 1 Theil 3-Chlor-4-acetoxy-2'.4'-dinitrodiphenylamin¹⁾ vom Schmp. 156° in 2 Theile rauchende Salpetersäure (von 46.8° B.é.) zwischen 5° und 10° haben wir ein Mononitroderivat erhalten, welches nach mehreren Krystallisationen aus verdünntem Aceton und Essigsäure bei 177.5—178° schmilzt.

0.1443 g Sbst.: 18 ccm N (15°, 732 mm).

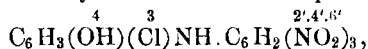
$C_{14}H_9O_3N_4Cl$. Ber. N 14.12. Gef. N 14.06.

Dieses Nitro-3-chlor-4-acetoxy-2'.4'-dinitrodiphenylamin, $C_6H_2(NO_2)(Cl)(O.C_2H_3O).NH.C_6H_3(NO_2)_2$, krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn oder aus Essigsäure in schönen, orangegelben Prismen und aus verdünntem Aceton in Nadeln; es ist unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in Alkohol und Aether, in der Kälte und beim Erwärmen löslich in Essigsäure und Benzol, sehr gut löslich in Aceton und Chloroform. Durch längeres Kochen mit Sodalösung wird die Acetylgruppe verseift, und man erhält ein schwarzes Natriumsalz, welches durch Salzsäure in Form eines gelbrothen Pulvers vom Schmp. 252° zersetzt wird. Durch Acetylirung erhält man wieder den oben beschriebenen Körper vom Schmp. 177.5—178°. Die Nitrogruppe ist sehr wahrscheinlich in die Stellung 6 (oder vielleicht in 2) desjenigen Kernes eingetreten, welcher das Chlor enthält.

Der Beweis, dass sie in diesen Kern eingetreten ist, wurde uns durch die Thatsache geliefert, dass das Condensationsproduct des Pikrylchlorids mit dem Chloraminophenol, $C_6H_3(OH).Cl.NH_2$ 1.2.4, vollständig verschiedene Eigenschaften zeigte.

Das

3-Chlor-4-oxy-2'.4'.6'-trinitrodiphenylamin,



welches A. Dresel auf unsere Veranlassung dargestellt und studirt hat, erscheint in dunkelrothen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 185.5°.

0.2134 g Sbst.: 30.6 ccm N (14°, 717 mm).

$C_{12}H_7O_7ClN_4$. Ber. N 15.79. Gef. N 15.90.

Sein Acetylderivat krystallisirt in orangefarbigen Prismen vom Schmp. 173°.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3267 [1903].

Dank der Liebenswürdigkeit der Fabrik für chemische Producte vorm. Sandoz hatten wir ein Muster des Chlornitroaminophenols, $C_6H_2(OH)(Cl)(NH_2).NO_2$ 1.2.4.6, von welchem in der deutschen Patentanmeldung dieser Firma C. 11458 vom 10. Februar 1903 die Rede ist, in Händen. Dieses Product, ebenfalls von A. Dresel mit dem Chlordinitrobenzol condensirt, hat ihm das Oxychlornitrodinitrodiphenylamin, $C_6H_2(OH)(Cl)(NO_2).NH.C_6H_3(NO_2)_2$, geliefert, welches in verfilzten, goldgelben Nadeln vom Schmp. 232° krystallisirt.

0.1943 g Sbst.: 27.4 ccm N (18° , 735 mm).

$C_{12}H_7O_7ClN_4$. Ber. N 15.79. Gef. N 15.74.

Sein Acetylderivat krystallisirt aus Eisessig in braungelben Prismen vom Schmp. 188.5° .

Wenn die Constitution dieses Chlornitroaminophenols ganz sicher ist, wie man wohl nach seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften zu glauben Ursache hat, würde aus dem Umstand, dass es mit dem Chlordinitrobenzol ein Condensationsproduct liefert, welches von dem Nitrirungsproducte des β -Chlor-4-oxydinitrodiphenylamins verschiedene Eigenschaften aufweist, folgen, dass diesem Letzteren die oben bezeichnete Constitution zukommt.

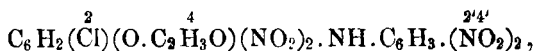
Das 2-Chlor-4-acetoxy-2'.4'-dinitrodiphenylamin¹⁾ vom Schmp. 170° , unter denselben Bedingungen wie das Vorhergehende nitriert, liefert auch ein Mononitroderivat, welches nach Krystallisation aus verdünntem Aceton und Trocknen auf dem Wasserbade bei 134.5° schmilzt.

0.1440 g Sbst.: 18.5 ccm N (19° , 735 mm).

$C_{14}H_9O_8N_4Cl$. Ber. N 14.12. Gef. N 14.27.

Dieses

Nitro-2-Chlor-4-acetoxy-2'.4'-dinitrodiphenylamin,



setzt sich aus reinem Aceton in schönen, citronengelben, prismatischen Krystallen ab, welche wahrscheinlich Krystallaceton enthalten, das sie bei Wasserbadtemperatur verlieren. Es krystallisirt auch aus verdünnter Essigsäure, verdünntem Aceton, sowie einer Mischung von Benzol und Ligroin. Seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist dieselbe, wie diejenige des vorhergehenden Derivates.

Durch Verseifung mittels Soda erhält man ein gelatinöses Natriumsalz, welches, durch Salzsäure zersetzt, das entsprechende Hydroxyderivat liefert. Der Körper krystallisirt aus verdünnter Essigsäure,

¹⁾ Diese Berichte 36, 3266 [1903].

Alkohol oder verdünntem Aceton in schönen, citronengelben, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 232.5° und lässt sich durch Acetylierung in das obenstehende Derivat mit dem Schmelzpunkt $134,5^{\circ}$ zurückverwandeln.

Das 3.5-Dichlor-4-acetoxy-2.'4'-dinitrodiphenylamin¹⁾, unter denselben Bedingungen mit Salpetersäure der gleichen Dichte wie oben nitriert, jedoch indem man die Temperatur auf $20-30^{\circ}$ steigen liess, ergab auch ein Mononitroderivat, welches, aus reinem Aceton und aus Essigsäure krystallisiert, den Schmelzpunkt 177.5° besass.

0.1373 g Sbst.: 16.2 ccm N (17° , 725 mm).

$C_{14}H_8O_3N_3Cl_2$. Ber. N 12.99. Gef. N 13.05.

Dieses Mononitro-3.5-dichlor-4-acetoxy-2.'4'-dinitrodiphenylamin, $C_6H(NO_2)(Cl_2)(O.C_2H_3O).NH.C_6H_3(NO_2)_2$, krystallisiert in citronengelben Prismen und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die vorhergehenden Derivate. Der Körper liefert durch Verseifung mittels Soda das Natriumsalz des entsprechenden Hydroxylderivates in Form von rothen, glänzenden Blättchen. Das Hydroxyderivat selbst bildet kleine, orangegelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 235° . Es ist löslich in Essigsäure, Aceton, wenig löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Durch Acetylierung erhält man wieder das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 177.5° .

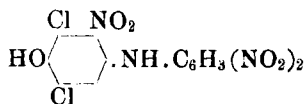
Durch Condensation des Pikrylchlorids mit dem Dichloraminophenol $C_6H_2(OH)(Cl)(Cl).NH_2$ 1.2.4.6 hat ebenfalls A. Dresel auf unsere Veranlassung das 3.5-Dichlor-4-oxy-2.'4.'6'-trinitrodiphenylamin, $C_6H_2(Cl_2)(OH).NH.C_6H_2(NO_2)_3$ dargestellt; dieses krystallisiert in glänzenden, gelbbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 225° .

0.2094 g Sbst.: 26.8 ccm N (14° , 733 mm).

$C_{12}H_6O_7Cl_2N_4$. Ber. N 14.39. Gef. N 14.51.

Sein Acetylderivat erscheint in grünlichgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 259° .

Nachdem diese Eigenschaften vollständig verschieden von denjenigen des Nitroderivates des Dichloroxydinitrodiphenylamins sind, folgt daraus, dass Letzterem die Formel



zukommt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3264 [1903].

Bei dieser Gelegenheit haben wir noch das 4-Acetoxy-2.4'-dinitrodiphenylamin, behufs späterer Verseifung, der Nitrierung unterworfen. Bis jetzt ist thatsächlich nach unserem Wissen nur ein einziges Nitroderivat des 4-Oxy-2.4'-dinitrodiphenylamins dargestellt worden, und zwar das Mononitroderivat des 3-Nitro-4-oxy-2'.4'-dinitrodiphenylamins, von welchem in dem deutschen Patent 107971 vom 17. März 1899 von Kalle & Co.¹⁾ die Rede ist. Es wurde durch Condensation des Chlordinitrobenzols mit dem Aminonitrophenol $C_6H_3(OH)(NO_2).NH_2$ 1.2.4. dargestellt. Wenn man andererseits das Acetoxydinitrodiphenylamin unter denselben Bedingungen wie das vorhergehende Dichlorderivat nitriert, bildet sich ein Dinitroderivat, welches nach Krystallisation aus reinem Aceton bei 161° schmilzt.

0.1395 g Sbst.: 21.2 ccm N (13° , 726 mm).

$C_{14}H_9O_{10}N_5$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.15.

Dieses Dinitro-4-acetoxy-2'.4'-dinitrodiphenylamin, $C_6H_2(NO_2)_2(O.C_2H_3O).NH.C_6H_3(NO_2)_2$, krystallisirt aus reinem Aceton in grossen, braungelben Prismen und aus verdünntem Aceton in schönen, gelben Nadeln, welche sich bei 155° zu bräunen und zusammenziehen beginnen, um bei 161° zu schmelzen. Es ist löslich in Essigsäure, Aceton, Chloroform und Benzol, wenig löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, unlöslich in Ligroin. Durch Verseifung mittels Soda erhält man ein gelatinöses Natriumsalz, welches, durch Salzsäure zersetzt, das Dinitro-4-oxy-2'.4'-dinitrodiphenylamin, $C_6H_2(NO_2)_2(OH).NH.C_6H_3(NO_2)_2$ liefert; Letzteres krystallisirt aus verdünntem Aceton oder Alkohol in kleinen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 225.5° . Es ist schon in der Kälte gut löslich in Essigsäure, unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Benzol, etwas löslicher in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht löslich in Aceton.

0.1212 g Sbst.: 20.6 ccm N (15° , 736 mm).

$C_{12}H_7O_9N_5$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.26.

Durch Acetylierung erhält man wieder das oben beschriebene Acetylderivat vom Schmp. 161° .

Das gleiche Dinitroderivat haben wir erhalten, indem wir entweder den *p*-Sulfotoluoläther des Oxydinitrodiphenylamins oder seinen bereits bekannten Dinitrophenyläther nitrierten und hierauf das Reactionsproduct verseiften. Der *p*-Sulfotoluoläther des Oxydinitrodiphenylamins, $C_6H_4(O.SO_2.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_3(NO_2)_2$, wird erhalten,

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, 5, 428.

wenn man während ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden eine Lösung von Oxydinitrodiphenylamin in verdünnter Natronlauge mit *p*-Sulfochlortoluol kocht. Der *p*-Sulfotoluoläther, welcher sich bildet, wird filtrirt und heiss mit Natronlauge gewaschen, um das nicht umgewandelte Oxydinitrodiphenylamin zu entfernen.

Im Rohzustand erscheint er als grünlich-gelbes Pulver; er krystallisirt aus Essigsäure in grünlich-gelben Blättchen, aus mit Wasser verdünntem Aceton in braungelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 178.5°. Er ist leicht löslich in Aceton, Essigsäure und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, wenig löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

0.1416 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N_3S$. Ber. N 9.79. Gef. N 10.11.

Durch allmähliches Eintragen dieses Productes in einen Theil Salpetersäure von 46.8° Bé. und Steigenlassen der Temperatur auf 60—70° unter fortwährendem Umrühren und nachherigem Erwärmen auf dem Wasserbade (ungefähr eine halbe Stunde bis 75°), erhält man ein Dinitroderivat, entsprechend dem Dinitroderivat des Acetoxydinitrodiphenylamins. Diese Verbindung ist leicht verseifbar durch Erwärmen mit Natronlauge, und man erhält das Dinitrooxydinitrodiphenylamin vom Schmp. 225.5°, wie oben beschrieben. Der *p*-Sulfotoluoläther des fraglichen dinitrirten Oxydinitrodiphenylamins, $C_6H_2(O.SO_2.C_6H_4.CH_3)(NO_2)_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$, krystallisirt in feinen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 189.5°. Er ist unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Essigsäure und Aceton; er wurde auch aus diesen beiden mit Wasser verdünnten Lösungsmitteln krystallisirt erhalten.

Das Dinitroderivat des Dinitrophenyläthers $C_6H_4[O.C_6H_3(NO_2)_2].NH.C_6H_3(NO_2)_2$ des Oxydinitrodiphenylamins erhält man auf analoge Art. Es liefert bei der Verseifung mittels Natronlauge ebenfalls das beschriebene Hydroxylderivat vom Schmp. 225.5°. Das Dinitroderivat des Aethers krystallisirt in braungelben Blättchen vom Schmp. 233°; es ist wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Aceton; unlöslich ist es in Aether und Ligroïn.