

viel Wasser (ca. 2 L) vermischt, bis er vollständig in Lösung gegangen ist. Man filtrirt von etwa nicht diazotirter Diamidodiphensäure ab und kocht das intensiv rothgelbe Filtrat so lange, bis die Stickstoffentwicklung beendigt ist, was etwa 10 Minuten dauert. Während des Kochens scheidet sich etwas Amidooxydiphensäure, welche aber mit viel Harz verunreinigt ist, ab. Die heisse Flüssigkeit wird durch Filtration von diesem harzigen Product befreit. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge der Amidooxydiphensäure in sehr reinem Zustande aus. Der Rest derselben kann durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden.

Zur Reinigung wird die Säure zweckmässig in Ammoniak gelöst und aus der Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Man erhält sie dann in gelblich-weissen, mikroskopischen Nadeln, die bei 312–313° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.3129 g Sbst.: 0.7054 g CO<sub>2</sub>, 0.1130 g H<sub>2</sub>O. — 0.3920 g Sbst.: 18.05 ccm N (21°, 747 mm). — 0.2356 g Sbst.: 11.24 ccm N (21°, 738.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 61.54, H 4.03, N 5.13.

Gef. » 61.49, » 4.01, » 5.15, 5.28.

Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird die Säure nur sehr wenig aufgenommen. In Alkalihydroxyden löst sie sich mit intensiv rother Farbe auf, aus der Lösung in der äquivalenten Menge Ammoniak scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in fleischfarbigen Flocken ab.

Stuttgart, Technische Hochschule.

#### 646. Frédéric Reverdin und Karl Philipp: Ueber einige Nitro-halogen-derivate des Anisols.

(Eingegangen am 4. November 1905.)

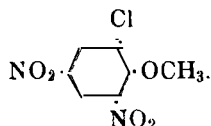
Um frühere, zum Theil in Gemeinschaft mit F. Eckhard gemachte Untersuchungen<sup>1)</sup> fortzusetzen, haben wir uns vorgenommen, die Nitrirung von *o*-Chlor-*p*-nitroanisol, von *o*-Chlor-*m*-nitroanisol, wie auch diejenige von *m*-Chlor- und *m*-Jod-Anisol zu studiren.

Das schon früher beschriebene *o*-Chlor-*p*-nitro-anisol (loc. cit.) kann durch Eintragen in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52, bei gewöhnlicher Temperatur nitrirt werden, noch besser aber durch Einbringen der schwefelsauren Lösung von 1 g dieses Productes in ein Gemisch von 3 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure, indem man die Temperatur zwischen —10°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 997 [1896] und 32, 2622 [1899].

und 0° hält. Das auf Eis gegossene Reactionsproduct giebt einen festen, in Aceton, Alkohol und Benzol leicht löslichen Körper, der schwer löslich in Ligroin ist; es glückte jedoch nicht, Krystalle davon zu erhalten.

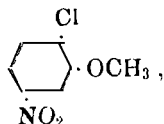
Wird dieses Derivat, der Reduction mittels Zinn und Salzsäure unterworfen, so entsteht eine Base, welche durch Diazotirung einen Farbstoff vom Charakter des Bismarck-Brauns liefert. Man hat es also mit einem *m*-Diamin zu thun, und das Nitrirungsproduct würde daher das *o*-Chlor-*o'*,*p*-dinitro-anisol sein, übereinstimmend mit der Formel



Die obige Base, mit Chlordinitrobenzol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat condensirt, giebt einen Körper, welcher in zwei Modificationen krystallisirt: aus reinem Aceton in hübsch carminrothen Krystallen, Schmp. 182—185°, und aus verdünntem Aceton in gelbrothen Krystallen von demselben Schmelzpunkt. Dieses Condensationsproduct ist in Alkohol, Aceton und Chloroform löslich, in Ligroin unlöslich.

Die Analyse hat 16.28 pCt. Stickstoff ergeben. Obgleich es wahrscheinlich ist, dass man es mit einem Condensationsproduct mit 1 Mol. Chlordinitrobenzol zu thun hat, ist der Unterschied des Stickstoffgehaltes zwischen dieser Verbindung und dem Condensationsproduct mit 2 Mol. Chlordinitrobenzol (16.57—16.67 pCt.) zu gering, als dass eine einfache Stickstoffanalyse erlaubt, die Formel zu bestimmen.

Die Nitrirung von *o*-Chlor-*m'*-nitro-anisol,



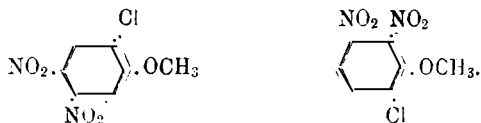
welche der Eine von uns und Eckhard ebenfalls beschrieben haben (loc. cit.), ist durch Eintragen dieser Substanz in 5 Theile Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 bei einer Temperatur, welche zwischen 19—37° variierte, ausgeführt worden. Wenn man das Reactionsproduct auf Eis giesst, setzt sich ein fast weisser Körper ab, welcher nach der Reinigung und Krystallisation aus Ligroin farblose, bei 79° schmelzende Nadeln bildet. Diese Substanz ist ein *o*-Chlor-dinitro-anisol.

0.1942 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 725 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_5\text{N}_2$ . Ber. N 12.07. Gef. N 12.12.

Das Product krystallisirt in langen Prismen oder weissen Nadeln, ist sehr löslich in Essigsäure, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Ligroin.

Das *o*-Chlordinitroanisol bildet bei der Reduction eine Substanz, welche mit Benzaldehyd und Phenanthrenchinon die Reactionen eines *o*-Diamins giebt. Es stimmt also mit einer der beiden Formeln überein:



In den früheren Untersuchungen, welche wir schon erwähnt haben, hatten wir uns mit der Nitrirung von *o*- und *p*-Jodanisol, wie auch von *o*- und *p*-Chloranisol beschäftigt. In der zweiten dieser Arbeiten hatten wir auch das *m*-Chloranisol in Betracht gezogen, welches wir beschrieben und der Nitrirung unterworfen hatten; wir sagten, dass es einen, in gelblich langen Nadeln krystallisirenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper bilde. Wir hatten ihn aber nicht weiter untersucht.

Durch das Studium dieser letzten Reaction, wie auch der Nitrirung von *m* Jodanisol, wollen wir diese Untersuchungen vervollständigen.

**Nitrirung von *m*-Chlor-anisol:** In ein Gemisch von 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 und 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure haben wir eine Lösung von 0.8 Th. *m*-Chloranisol in Schwefelsäure eingetragen, bei einer Temperatur, welche während der Reaction zwischen  $-10^0$  und  $+20^0$  schwankte, und haben als Hauptproduct einen Dinitrokörper erhalten, welcher in Blättchen aus Ligroïn krystallisirt. Schmp.  $102-104^0$ .

0.2138 g Subst.: 25 ccm N ( $24^0$ , 727 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_5\text{N}_2$ . Ber. N 12.07. Gef. N 12.53.

Dieses Product ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigsäure; leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Ligroïn.

Wenn man bei der Nitrirung, anstatt wie oben beschrieben, mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 allein arbeitet, und zwar bei einer zwischen  $-10^0$  und  $+25^0$  schwankenden Temperatur, so bildet sich ein zweites, in weissen Nadeln vom Schmp.  $81^0$  krystallisirendes Product, welches vielleicht ein Mononitro- oder ein isomeres Dinitro-Derivat ist.

**Nitrirung von *m*-Jod-anisol:** Man kann das Jodanisol durch Eintragen eines Theiles dieser Substanz in 2 Theile gekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 nitriren; aber die Reaction ist heftig, und es entwickeln sich unter Temperaturerhöhung rothe Dämpfe. Es ist vortheilhaft, eine Lösung von 1 ccm Jodanisol in 4 ccm concentrirter Schwefelsäure in ein auf  $-10^0$  abgekühltes Gemisch von 2 ccm Salpetersäure und 2 ccm Schwefelsäure einzutragen. Die Temperatur steigt während der Nitrirung auf  $+20^0$ . Wenn man das Product auf

Eis giesst, erhält man einen bräunlichen Körper, welcher nach dem Trocknen und Krystallisiren aus Ligroin bei 102° schmilzt. Dieses Derivat ist ein *m*-Jod-dinitro-anisol.

0.1686 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 725 mm).

$C_7H_5O_5JN_2$ . Ber. N 8.64. Gef. N 8.43.

Es ist leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigsäure und Benzol löslich; leicht in heissem, schwer in kaltem Ligroin.

Es folgt aus diesen Untersuchungen, dass, während die Nitrirung von *o*- und *p*-Chloranisol, sowie von *o*- und *p*-Jodanisol als Hauptproduct ein Mononitroderivat liefert, diejenige von *m*-Chloranisol und *m*-Jodanisol vorzüglich ein Dinitroderivat giebt.

#### 647. F. Kehrmann: Ueber farbige und farblose Diimine.

(Eingegangen am 6. November 1905.)

Die Veröffentlichung von Hrn. Pringsheim<sup>1)</sup> unter ähnlichem Titel veranlasst mich zu einigen kurzen Bemerkungen. Die von Jackson und Calhane<sup>2)</sup> beschriebenen grünen und blauen Oxydations Producte des *p*-Phenylendiamins und des Dibrom-*p* phenylendiamins sind doch ohne Zweifel chinhydronartige Additionsproducte der schwach gefärbten Diimin-Salze an die Salze der Diamine resp. an die freien Diamine.

Unter anderen sind in der Reihe des Phenazins solche Chinhydron-Salze bereits bekannt<sup>3)</sup>. So oxydirt sich Phenylidihydrophenazin bei Gegenwart von Säure an der Luft zu einem intensiv grünen Chinhydron-Salz, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt und durch kochendes Wasser in die Componenten, farbloses Phenylidihydrophenazin und gelbes Phenazonium-Salz zerfällt. Es ist daher, meiner Auffassung nach<sup>4)</sup>, wohl keine Aussicht vorhanden, zwei isomere Reihen von Chinondiimin Salzen, wovon eines mit gerader, das andere mit *g*-zackter Doppel-Bindung, jemals darzustellen. Hingegen möchte ich nicht unterlassen, zu betonen, dass die Farben-Beziehungen aller bisher mit Sicherheit als solche charakterisirten Chinonimine nichts Auffälliges bieten, insbesondere nicht genügende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3354 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2496 [1902] und Americ. chem. Journ. 31, 209 [1904].

<sup>3)</sup> Kehrmann, Ann. d. Chem. 322, 71 [1902]. — Hinsberg und Garfunckel, Ann. d. Chem. 292, 260 [1896].

<sup>4)</sup> Willstätter's Auffassung, siehe diese Berichte 38, 2246 [1905] unten.