

Färbung und Verharzung eintritt, findet nicht das geringste Zeichen davon bei Anwesenheit von Sulphydraten statt. In beiden Fällen entstehen sowohl Alkali-Nitrat wie -Nitrit. Für sich allein sind die organischen Sulphydrate bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Einwirkung auf die Nitate.

Wir möchten uns die Fortsetzung dieser Untersuchung nach verschiedenen Richtungen vorbehalten.

Stockholm, Technische Hochschule. Juni 1906.

449. **Franz Sachs und Hermann Kantorowicz: Ueber *p*-substituirte *o*-Nitrobenzaldehyde. V.**

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

(Eingegangen am 3. August 1906.)

Ausgehend von dem von Sachs und Kempf¹⁾ zuerst dargestellten und dann von Sachs und Sichel²⁾ weiter untersuchten 2.4-Dinitro-benzaldehyd haben wir einige neue Nitrobenzaldehyde aufgefunden. Wir reducirten das Oxim des genannten Aldehydes partiell in der *p*-ständigen Nitrogruppe und diazotirten das dabei erhaltene Amin in saurer alkoholischer Lösung mittels Amylnitrit. Wir erhielten so *o*-Nitro-*p*-diazonium-benzaldehyd, der sich mit Aminen und Phenolen zu schön gefärbten Azofarbstoffen kuppeln liess, die durch Nachbehandlung, auf der Faser, mit Phenylhydrazin ausserordentlich echte Färbungen ergaben. Weiter stellten wir aus der Diazo-Verbindung nach bekannten Methoden den 4-Jod-2-nitrobenzaldehyd und den 4-Oxy-2-nitrobenzaldehyd dar, die beide in guter Ausbeute erhalten wurden. Endlich beschreiben wir noch einige neue Derivate des Dinitrobenzaldehyds, meist Hydrazone und dergl., sowie des 2.4.6-Trinitrobenzaldehydes.

Die Eigenschaft, mit Aceton und Alkali Indigo zu bilden, besitzen die Azoderivate des *o*-Nitrobenzaldehydes übrigens nicht mehr, während der 2.4-Dinitroaldehyd, sowie die 4-Halogensubstitutionsproducte leicht in Indigofarbstoffe übergehen. Auch aus dem Oxyaldehyd konnten wir einen Indigo bisher nicht erhalten. In Bezug auf die Lichtempfindlichkeit ist der 4-Jod-2-nitrobenzaldehyd allen anderen weit überlegen; er konnte bei hellem Tageslicht nicht mit Wasserdampf destillirt werden, ohne dass in erheblichem Betrage Umlagerung in die Jod-nitrosobenzoëssäure eintrat.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1224, 2704 [1902]; 36, 3239 [1903].

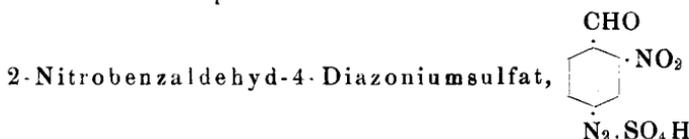
²⁾ Diese Berichte 37, 186 [1904].

Die Versuche zur Darstellung eines Di-*o*-nitrodibenzaldehydes,



sind bisher erfolglos geblieben.

Experimenteller Theil.



1.8 g des nach Kempf hergestellten 2-Nitro-4-aminobenzaldoxims wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit 4 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach gutem Abkühlen mit Amylnitrit diazotirt. Nach längerem Stehen krystallisirte ein hellgelber Körper aus. Zusatz von einigen Tropfen Aether beschleunigte und vermehrte die Fällung. Der Körper wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gut ausgewaschen. Ausbeute ca. 90 pCt. Er ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nicht löslich, sehr leicht dagegen in Wasser. An der Luft zersetzt er sich in trockenem Zustande ziemlich rasch unter Braunfärbung, im Capillarröhrchen erhitzt, verpufft er, ohne sonst gegen Stoss sonderlich explosiv zu sein.

0.1039 g Sbst.: 0.0893 g BaSO₄. — 0.1554 g Sbst.: 20.5 ccm N (19°, 761 mm).

C₇H₅O₇N₃S. Ber. N 15.26, S 34.91.
Gef. » 15.20, » 35.26.

2-Nitrobenzaldehyd-4-diazoniumchlorid, (CHO)(NO₂)C₆H₃N₂.Cl.

1.8 g Nitraminobenzaldoxim wurden in absoluter alkoholischer Salzsäure gelöst und in der Kälte mit einem Ueberschuss von Amylnitrit diazotirt. Momentan krystallisirte ein hellgelber, schwerer Körper aus, der nach kurzem Stehen und Hinzufügen weniger Tropfen Aether abgesaugt und mit Alkohol und Aether gut ausgewaschen wurde. Die Ausbeute war fast die theoretische. Der Körper ist weit reactionsfähiger als das entsprechende Sulfat, aber auch viel explosiver. Bezüglich seiner Zersetzlichkeit und Löslichkeit verhält er sich wie das Sulfat.

0.1177 g Sbst.: 0.0779 g AgCl. — 0.1347 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 763 mm).

C₇H₄O₃N₃Cl. Ber. Cl 16.59, N 19.52.
Gef. » 16.41, » 19.44.

Dimethylanilin-*p*-azo-*o*-nitrobenzaldehyd, (CH₃)₂N.C₆H₄.N:N.C₆H₃(NO₂).CHO.

2.1 g des Diazoniumchlorides wurden in wenig Wasser gelöst und die Flüssigkeit in eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Di-

methylanilin in Essigsäure gegossen. Hierbei trat eine bordeauxrothe Fällung ein, die durch Zusatz von etwas Natronlauge noch vermehrt wurde. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und aus Essigsäure umkrystallisirt.

Wir erhielten so seidenglänzende Täfelchen vom Schmp. 219—220°. Sie sind in Wasser nur schwer, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Körper färbt Wolle und Seide schön bordeauxroth und giebt so eine intensive und sehr echte Färbung. Mit essigsaurem Phenylhydrazin gab die essigsaure Lösung des Azofarbstoffes rothe Flocken. Die Hydrazonbildung tritt auch bei Nachbehandlung der gefärbten Faser mit essigsaurem Phenylhydrazin ein, und hierdurch wird die Nuance etwas tiefer und gewinnt noch an Echtheit.

0.1223 g Sbst.: 0.2703 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.0870 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 751 mm).

C₁₅H₁₄O₃N₄. Ber. C 60.40, H 4.70, N 18.73.
Gef. » 60.25, » 4.68, » 18.88.

Naphtol-*p*-azo-*o*-nitrobenzaldehyd,
(NO₂)(CHO)C₆H₃.N:N.C₁₀H₆.OH.

2.1 g des Diazoniumchlorides wurden in wenig Wasser gelöst und in eine Lösung von 1.5 g Naphtol in Natronlauge gegossen. Hierbei trat eine tiefrothe Färbung ein, und es fiel ein sehr voluminöser Niederschlag aus. Der Körper wurde ausgesalzen und abfiltrirt, dann wieder in wenig Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt. Hierbei fiel der freie Farbstoff als rother flockiger Körper aus.

Aus Eisessig umkrystallisirt, zeigte er einen Schmp. von 208°, unscharf. Er ist in Wasser nur wenig, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Er färbt Wolle und Seide leuchtend roth. Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet er ein Hydrazon.

0.1385 g Sbst.: 0.3229 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.2219 g Sbst.: 26.0 ccm N (24°, 759 mm).

C₁₇H₁₁O₄N₃. Ber. C 63.64, H 3.43, N 13.08.
Gef. » 63.58, » 3.84, » 13.12.

Phenol-*p*-azo-*o*-nitrobenzaldehyd,
(CHO)(NO₂)C₆H₃.N:N.C₆H₄.OH.

Der Diazokörper, in der gewöhnlichen Weise mit Phenol gekuppelt, ergab eine tiefrothe Lösung, aus der der Farbstoff ausgesalzen und abgesaugt wurde. Aus der wässrigen Lösung wurde durch Essigsäure der freie Azofarbstoff als hellrother Körper ausgefällt. In Wasser nur schwer, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Wie die anderen obigen Farbstoffe, vermochte auch er, ein Hydrazon zu bilden; der Körper selbst färbte Wolle und Seide rosa, während das Hydrazon eine rothbraune Färbung gab. Aus Alkohol oder besser Essigsäure umkrystallisirt, zeigte er einen Schmp. von 162°.

0.2415 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.0939 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₃H₉O₄N₃. Ber. C 57.55, H 3.31, N 15.44.
Gef. » 57.40, » 3.35, » 15.21.

2-Nitro-4-jod-benzaldehyd, (NO₂)(CHO)C₆H₃J.

Der Diazokörper wurde in wässriger Lösung mit mehr als der berechneten Menge Jodnatrium und Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Destilliren mit Wasserdampf ging der Jodnitrobenzaldehyd als ein gelbliches Oel über, das bereits im Kühler zu fast weissen, verfilzten und sehr leichten Nadelchen erstarrte. Der Körper ist anfangs in Wasser nur wenig löslich, allmählich löst sich aber der grösste Theil dieses Niederschlages. Diese Erscheinung konnte bei Ausschluss des Lichtes vermieden werden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, war der Körper, wie aus der Analyse zu ersehen, noch stark mit Jod verunreinigt. Zur Reinigung wurde der in Wasser suspendirte Aldehyd mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit versetzt, wobei er sich unter Bildung der Bisulfitverbindung auflöste. Auf Zusatz von Salzsäure fiel der Aldehyd wieder aus. Er wurde nunmehr ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmp. 112°. Er gleicht dem Chlor- und Brom-Aldehyd in Bezug auf Farbe, Krystallform und Löslichkeit und giebt ebenfalls beim Versetzen seiner verdünnten Aceton-Lösung mit wenig Natronlauge einen blauvioletten Indigofarbstoff. Während aber der Chlor- und Brom-Aldehyd ziemlich beständig ist, zersetzt sich der Jodaldehyd so rasch unter intensiver Färbung, dass die Krystalle am hellen Tage nicht zwei auf einander folgende übereinstimmende Schmelzpunkte gaben.

0.0998 g Sbst.: 0.0848 g AgJ. — 0.1964 g Sbst.: 9.5 ccm N (25°, 762 mm).
C₇H₄O₃NJ. Ber. J 45.85, N 5.05.
Gef. » 45.91, » 5.42.

2-Nitroso-4-jod-benzoësäure, J. C₆H₃(COOH).NO.

Die weissen Krystalle des Jodaldehydes wurden fein vertheilt dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Schon nach wenigen Stunden hatten sie sich intensiv grüngelb gefärbt und zeigten einen Schmp. von 240°. Nach Analogie mit den Arbeiten von Kempf und von Sichel über die Belichtung des Chlor- und Brom-Aldehydes scheint hier die Bildung der Jodnitrosobenzoësäure eingetreten zu sein.

Bisulfitverbindung des

Jod-nitro-benzaldehydes, J.(NO₂)C₆H₃.CH $\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3 \text{Na} \end{array} \right.$.

Die ätherische Lösung des Jodnitroaldehydes wurde mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit anhaltend geschüttelt und der ausgeschie-

dene Niederschlag abfiltrirt. Derselbe bestand aus weissen, büschelförmig zusammengelagerten, feinen Nadelchen, die in Wasser spielend leicht löslich waren, unlöslich dagegen in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmolz der Körper nicht. Mit verdünnter Salzsäure ist die Bisulfitverbindung leicht wieder spaltbar.

0.3074 g Sbst.: 0.0553 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3\text{SNa}$. Ber. Na 6.04. Gef. Na 5.83.

2-Nitro-4-jod-benzaldehyd-Phenylhydrazon,
 $\text{J}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$.

Aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt, rothe, zu Sternen vereinte, glitzernde Nadelchen vom Schmp. 185° . Der Körper ist in Eisessig, Nitrobenzol, Benzol und Aceton leicht mit dunkelrother Farbe löslich; Alkohol und Aether lösen schwerer, in Wasser ist er ganz unlöslich.

0.1644 g Sbst.: 0.1040 AgJ. — 0.1594 g Sbst.: 15.9 ccm N (17° , 764 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{J}$. Ber. J 34.60, N 11.44.

Gef. » 34.18, » 11.64.

2-Nitro-4-jod-benzaldehyd-Semicarbazon,
 $\text{J}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{N.NH.CO.NH}_2$.

1.2 g Jodnitrobenzaldehyd wurden in 15 ccm Alkohol gelöst, eine Lösung von 0.6 g Semicarbazidchlorhydrat in 10 ccm ziemlich concentrirter Natriumacetatlösung hinzugefügt und das Ganze einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und längerem Stehen wurde das erhaltene Semicarbazon abfiltrirt. Aus Eisessig umkrystallisirt, ergaben sich hellgelbe, rechteckige, dünne Täfelchen, die bei 284° unter Zersetzung zu einer rothbraunen, aufschäumenden Flüssigkeit schmolzen.

0.1159 g Sbst.: 16.8 ccm N (19° , 767 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4\text{J}$. Ber. N 16.76. Gef. N 16.83.

2-Nitro-4-oxy-benzaldehyd, $(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{CHO}$.

Der Diazokörper wurde in concentrirter, wässriger Lösung allmählich in heisse, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Es trat eine lebhafte Gasentwicklung ein, und es schied sich ein weisser Körper aus. Beim Destilliren mit Wasserdampf gingen fast weisse Nadelchen über. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Aether verdampft. Hierbei blieb ein gelbes Oel zurück, das beim Zufügen einiger Tropfen Alkohol momentan hellgelb erstarre.

Aus Alkohol umkrystallisirt, ergaben sich schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 67° und einem intensiven, stechenden Geruch. Der Körper zersetzte sich gleich den Halogennitroaldehyden sehr rasch am Lichte unter Gelbfärbung, wahrscheinlich unter Bildung der 4-Oxy-2-nitrosobenzoësäure.

Der Aldehyd ist in Aceton, Benzol, Alkohol, Aether und Kalilauge leicht, in Wasser schwer löslich.

0.1042 g Sbst.: 0.1941 g CO₂, 0.0281 g H₂O. — 0.0941 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 767 mm).

C₇H₅O₄N. Ber. C 50.30, H 2.99, N 8.38.
Gef. » 50.79, » 3.02, » 8.14.

2-Nitro-4-oxy-benzaldehyd-Phenylhydrazon, (OH)(NO₂)
.C₆H₃.CH:N.NH.C₆H₅. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol rothe, glitzernde Nadelchen vom Schmp. 189—190°.

0.0939 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₃H₁₁O₃N₃. Ber. N 16.34. Gef. N 16.20.

Dinitrobenzaldehyd-*p*-bromphenylhydrazon,

C₆H₃(NO₂)₂.CH:N.NH.C₆H₄Br.

Rothe Krystalle, die bei 226—227° schmelzen, in Alkohol, Aether u. s. w. löslich, in Wasser völlig unlöslich. Die alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge momentan tiefblau.

0.1200 g Sbst.: 15.9 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₃H₉O₄N₄Br. Ber. N 15.37. Gef. N 15.22.

Dinitrobenzaldehyd-methylphenylhydrazon,

C₆H₃(NO₂)₂.CH.N.N(C₆H₅)(CH₃).

Aus Alkohol umkrystallisirt, purpurrothe Krystalle vom Schmp. 194°, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. Die alkoholische Lösung zeigte selbst in der Wärme auf Zusatz von Kalilauge keinen Farbenumschlag.

0.1311 g Sbst.: 20.9 ccm N (18°, 745 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₄. Ber. N 18.67. Gef. N 18.53.

Trinitrobenzaldehyd-*p*-bromphenylhydrazon,

C₆H₂(NO₂)₃.CH:N.NH.C₆H₄Br.

Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, glitzernde, rothbraune Krystalle vom Schmp. 242°. Der Körper verhielt sich wie die Dinitroverbindung, gab aber in alkoholischer Lösung mit Kalilauge nur eine schmutzig grüne Färbung.

0.0864 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 748 mm)

C₁₃H₈O₆N₅Br. Ber. N 17.07. Gef. N 17.21.

Trinitrobenzaldehyd-Phenylhydrazon-*p*-sulfosäure,

C₆H₂(NO₂)₃.CH:N.NH.C₆H₄.SO₃H.

5 g fein gepulvertes Trinitrobenzaldehydphenylhydrazon (hergestellt nach Sachs und Everding¹⁾) wurden in eine Mischung von 10 ccm rauchender und 50 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eingetragen, dann die dunkelbraunrothe Lösung in ca. 1 L Wasser gegossen und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirten lange,

¹⁾ Diese Berichte 36, 959 [1903].

hellrothe Nadeln, die mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurden, da die Substanz sonst beim Trocknen verkohlte. Ausbeute ca. 60 vH.

Schmp. 211°. In Alkohol löslich, in Wasser in der Kälte nur schwer, leichter in der Wärme. Die Substanz giebt in wässriger Lösung mit Kalilauge prachttvolle, aber höchst unbeständige Färbungen, die schnell in ein schmutziges Grün übergehen. Sie besitzt auch eine ausgesprochene Farbstoffnatur, denn Ausfärbungen auf Wolle und Seide ergaben braunrothe, echte Färbungen. Die Analysenzahlen wiesen auf ein Hydrazon, nicht aber auf ein Hydrazonhydrat, cf. Biltz, Maué, Sieden¹⁾.

0.1787 g Sbst.: 26.7 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1982 g Sbst.: 0.0489 g BaSO₄.

C₁₃H₉O₉N₃S. Ber. N 17.03, S 7.79.

Gef. » 16.93, » 8.01.

Bisulfitverbindung des Trinitro-benzaldehyds.

Die ätherische oder alkoholische Lösung des Aldehyds wurde mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Dieselben bestanden aus büschel- und stern-förmig zusammengelagerten, feinen Nadelchen, die beim Erhitzen nicht schmolzen, sondern unter freiwilliger Entzündung verbrannten. In Wasser war er spielend leicht löslich, nicht aber in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Mit verdünnter Salzsäure war die Verbindung leicht wieder spaltbar.

Trinitro-benzaldehyd-Semicarbazon,



2.4 g Trinitrobenzaldehyd in ca. 20 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 1.2 g salzsaurem Semicarbazid in 10 ccm ziemlich concentrirte Natriumacetatlösung gegossen, ergaben einen braungelben Niederschlag, der, aus Essigsäure umkrystallisirt, hellgelbe Täfelchen bildete, die bei 214° zu einer roth-braunen schäumenden Flüssigkeit schmolzen.

In verdünnter Natronlauge ist er in der Wärme leicht mit dunkelrother Farbe löslich und fällt beim Zusatz von Säuren wieder unverändert aus. Beim Erkalten der nicht zu verdünnten, alkalischen Lösung krystallisirten ziegelrothe, lange Nadelchen aus, die wahrscheinlich ein Natriumsalz des Semicarbazons darstellen.

0.0880 g Sbst.: 22.0 ccm N (19°, 755 mm).

C₈H₆O₇N₆. Ber. N 28.19. Gef. N 28.52.

Trinitro-benzyliden-benzidin, (NO₂)₃C₆H₂.CH:N.C₁₂H₈.NH₂.

1.2 g Trinitrobenzaldehyd wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1.5 g Benzidin versetzt. Es schied sich sofort ein blutrother Niederschlag aus. Die Mischung wurde

¹⁾ Diese Berichte 35, 2000 [1903].

einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und erstarrte sodann beim Abkühlen fast völlig krystallinisch zu einem blutrothen, glänzenden Magma. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit Essigsäure gut zur Entfernung des im Ueberschuss angewandten Benzidins ausgewaschen. Aus Amylalkohol oder Xylol umkrystallisirt, ergaben sich blutrothe, glänzende Täfelchen vom Schmp. 223°. Der Körper war in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Ligroin, Alkohol und Benzol schwer löslich; dagegen lösten Aceton und Nitrobenzol leicht.

0.1227 g Sbst.: 0.2511 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

C₁₃H₁₃N₅O₆. Ber. C 56.02, H 3.44.

Gef. » 55.81, » 3.52.

Trinitrobenzyliden-anilin, C₆H₂(NO₂)₃.CH:N.C₆H₅.

4 g Aldehyd wurden fein gepulvert und in 5 g Anilin in der Wärme eingetragen. Die dunkelrothe Lösung wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit essigsauerm Phenylhydrazin keine Reaction mehr gab. Beim Abkühlen erstarrte dann die Lösung fast vollständig zu einem hellrothen, nadelförmigen, krystallinischen Magma. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde der Körper in langen, rothgelben Nadelchen vom Schmp. 162° erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer und in Benzol leicht löslich waren.

0.1749 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1261 g Sbst.: 19.7 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₃H₈O₆N₄. Ber. C 49.36, H 2.53, N 17.72.

Gef. » 49.15, » 2.67, » 17.65.

Reduction des Trinitro-benzaldehyds.

Der Aldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von 10-proc. Schwefelammonium versetzt, worauf der zuerst ausgeschiedene Niederschlag sich bald zu einer blutrothen Flüssigkeit löste. Als nach einigem Kochen sich ein hellgelber Körper, zumeist Schwefel, abgeschieden hatte, wurde abermals Schwefelammonium zugesetzt und bis zur Vertreibung des überschüssigen Schwefelammoniums gekocht. Nach dem Zusammenballen des Schwefels wurde noch etwas Alkohol hinzugefügt, mit Thierkohle aufgeköcht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Erkalten ein hellgelber Körper. Derselbe zersetzte sich an der Luft äusserst rasch unter Braunfärbung, sodass es nicht gelang, ihn rein zu erhalten; der gebildete Triaminokörper scheint sich zu oxydiren. Bei der Reduction scheint auch die Aldehydgruppe angegriffen zu sein, denn der Körper gab mit essigsauerm Phenylhydrazin keine Reaction.

2,6-Dinitro-4-amino-benzaldehyd-Phenylhydrazon,

(NO₂)₂(NH₂)C₆H₂.CH:N.NH.C₆H₅.

Das nach Sachs und Everding hergestellte 2,6-Dinitro-4-aminobenzaloxim wurde mit Eisessig und Phenylhydrazin mehrere Stunden gekocht,

dann der entstandene, rothviolette Niederschlag abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Rothviolettstichige Krystalle vom Schmp 250°. In Wasser unlöslich, in Essigsäure schwer, in Eisessig, sowie den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.0871 g Sbst.: 18 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N_5$. Ber. N 23.25. Gef. N 23.56.

2.6-Dinitrobenzaldehyd-4-diazoniumchlorid,
(CHO)(NO₂)₂C₆H₂.N₂.Cl.

Das 2.6-Nitro-4-aminobenzaldehyd wurde in absoluter alkoholischer Salzsäure gelöst und mit Amylnitrit in der Kälte turbinirt. Nach einiger Zeit und nach dem Hinzufügen von etwas Aether krystallisirte ein hellgelber, schwerer Körper aus. Der Niederschlag wurde nach einigem Stehen abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Der Körper war in Wasser sehr leicht, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aber völlig unlöslich. Beim Erhitzen zersetzte er sich, ohne zu schmelzen, explosionsartig. Gegen Stoss und Schlag war er auch ziemlich empfindlich. Mit Phenolen usw. vermochte er, schön gefärbte Azofarbstoffe zu geben. Wegen seiner Explosivität konnte von dem Körper keine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ausgeführt werden, dagegen gaben die Stickstoff- und Chlor-Bestimmung brauchbare Werthe.

0.2853 g Sbst.: 0.1579 g AgCl. — 0.1964 g Sbst.: 38.4 ccm N (25°, 762 mm).

$C_7H_3O_5N_4Cl$. Ber. Cl 13.73, N 21.66.

Gef. » 13.63, » 21.88.

450. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Juli 1906.)

In einer früheren Mittheilung haben E. Bauer und ich¹⁾ darge-
than, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Triphenyl-
amin ein Körper entsteht, welcher mit dem von E. Herz²⁾ aus
Triphenylamin und Salpetersäure erhaltenen Mononitro-triphenyl-
amin identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2987 [1898].

²⁾ Diese Berichte 23, 2537 [1890]. In besserer Ausbeute, als nach dem dort beschriebenen Verfahren, erhält man die Nitroverbindung, wenn man das Triphenylamin in der 100-fachen Menge Eisessig löst und die mit Nitrit versetzte Lösung 24 Stunden lang stehen lässt, bevor man mit dem gleichen Volumen Wasser ausfällt. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Toluol.