

wirkung der salpetrigen Säure unter gleichen Bedingungen ein Öl erhalten, das annähernd eine spezifische Drehung von 26° nach links hatte. Diese Versuche müssen indessen mit größeren Mengen wiederholt werden, damit wir die Präparate genügend reinigen können.

Dasselbe gilt für die Einwirkung von Stickoxyd und Brom auf die Phenyl-aminoessigsäure oder deren Ester. Bei der freien Säure beobachteten wir auch außerordentlich starke Racemisierung; beim Ester resultierten optisch aktive Öle, die sich aber bei der Analyse als Gemische von Estern der Phenyl-bromessigsäure und wahrscheinlich Mandelsäure erwiesen.

Jedenfalls zeigen alle diese Beobachtungen, daß bei der Eliminierung der Aminogruppe aus der Phenyl-aminoessigsäure große Neigung zur Racemisierung vorhanden ist, und daß das Studium der Waldenschen Umkehrung in diesem Falle mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist.

226. H. Leemann und Eugen Grandmougin: Zur Kenntnis des *symm.* Hexanitro-azobenzols.

(Eingegangen am 6. April 1908.)

Vor einiger Zeit berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung über das Hexanitroazobenzol¹⁾. Da wir das Studium dieses sehr reaktionsfähigen Körpers seitdem gefördert haben, möchten wir kurz über die bis jetzt erhaltenen Resultate referieren.

symm. Hexanitro-hydrazobenzol.

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits in unserer vorläufigen Mitteilung kurz angegeben²⁾. Folgendes Verfahren hat sich gut bewährt:

¹⁾ Diese Berichte 39, 4384 [1905].

²⁾ Das Pikryl-hydrazin löst sich entgegen den Angaben von Curtius und Dedichen (Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 271) in Alkalien mit tief roter Farbe. Die von den genannten Autoren beobachtete blaue Lösung rührt von etwas Hexanitrohydroazobenzol her, dessen Dialkalisalz sich blau löst.

Sonst fanden wir, übereinstimmend mit Curtius und Dedichen, den Schmelzpunkt des Pikrylhydrazins bei 186° , des Acetylproduktes bei 223° .

Das Acetylprodukt löst sich in Alkalien mit tieferer Farbe und ist gegen Verseifung sehr beständig.

Man bereitet sich eine Auflösung von Hydrazinhydrat durch Lösen von $\frac{1}{10}$ Mol. Hydrazinsulfat und $\frac{1}{5}$ Mol. Kalilauge in 50 ccm Wasser. Mit 150 ccm Alkohol wird das Kaliumsulfat gefällt und das Filtrat unter Umrühren in eine heiße Lösung von $\frac{1}{5}$ Mol. Pikrylchlorid in Alkohol gegeben. Das Gemisch färbt sich tief rot. Auf raschen Zusatz von $\frac{3}{10}$ Mol. Kaliumacetat (in Alkohol gelöst) scheidet sich plötzlich das Monokaliumsalz des Hexanitrohydrazobenzols in metallisch glänzenden, fast schwarzen Krystallen ab. (Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es wesentlich, daß die Lösung des Kaliumacetats möglichst rasch zu den vereinigten Lösungen des Pikrylchlorids und des Hydrazinhydrats gegeben wird.) Man läßt dann noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad stehen und filtriert das ausgeschiedene Monokaliumsalz ab. Es wird nun mit Eisessig angeteigt, mit konzentrierter Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Farbe schlägt in gelb um. Man verdünnt nun mit Wasser und filtriert.

Hexanitro-hydrazobenzol krystallisiert aus Eisessig, Xylol, Nitrobenzol u. s. f. in hellgelben Nadeln, die sich bei 198° bräunen und bei $201-202^{\circ}$ schmelzen.

In Äther, Benzol und Ligroin ist es schwer mit gelber Farbe, etwas leichter in Alkohol, Essigäther, Aceton u. s. f. mit tief roter Farbe löslich.

0.1590 g Sbst.: 0.1841 g CO_2 , 0.0199 g H_2O . — 0.082 g Sbst.: 18.6 ccm N (18° , 720 mm). — 0.0638 g Sbst.: 15.0 ccm N (25° , 724 mm)¹⁾.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_{12}$. Ber. C 31.74, H 1.32, N 24.67.

Gef. » 31.58, » 1.39, » 24.57, 24.82.

In Alkalien löst sich das Hexanitrohydrazobenzol unter Bildung stark gefärbter Mono- und Dialkalisalze. Die Kalium- und Ammoniumsalze sind schwer, die Natriumsalze leicht löslich.

Monokaliumsalz des Hexanitro-hydrazobenzols.

Man löst 1.14 g des Hydrazokörpers in Aceton und gibt eine alkoholische Lösung von 0.14 g Kalilauge hinzu. Die tiefrote Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol das analysenreine Monokaliumsalz in metallisch glänzenden, grünen Krystallen ab.

Es löst sich ziemlich leicht mit roter Farbe in Aceton; in Alkohol ist es sehr schwer, in Wasser ganz unlöslich. Es schmilzt bei ungefähr 188° und explodiert lebhaft bei stärkerem Erhitzen.

0.091 g Sbst.: 18.8 ccm N (22° , 725 mm). — 0.1214 g Sbst.: 0.0208 g K_2SO_4 . — 0.0109 g Sbst.: 0.019 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{12}\text{N}_8\text{K}$. Ber. N 22.35, K 7.90.

Gef. » 22.16, » 7.71, 7.69.

¹⁾ Alle hochnitrierten Azo- und Hydrazokörper lassen sich ruhig und glatt verbrennen, wenn die feinst gepulverte Substanz mit viel Kupferoxyd gemischt und eine lange Kupferspirale vorgeschaltet wird.

Dikaliumsalz des Hexanitro-hydrazobenzols.

1.23 g Monokaliumsalz werden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, 0.14 g Kalilauge zugegeben, dann wird aufgeköcht und filtriert. Die tiefblaue Lösung scheidet beim Abkühlen das Dikaliumsalz in glänzenden, grünen Blättchen ab. In Aceton und Wasser löst es sich je nach der Verdünnung mit blauer bis blauvioletter Farbe. Aceton löst es schwieriger wie das Monokaliumsalz. Es ist ziemlich explosiv.

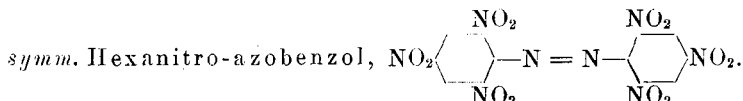
0.1630 g Sbst.: 0.054 g K_2SO_4 . — 0.0909 g Sbst.: 0.0314 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_4O_{12}N_8K_2$. Ber. K 10.71. Gef. K 10.60, 10.55.

Vermutlich ist den gefärbten Salzen eine chinoider Struktur zuzuteilen¹⁾.

Erwähnt sei noch, daß Hexanitrohydrabenzol Seide aus neutralem oder essigsauerm Bade in braunroten Tönen anfärbt. Durch Mineralsäure verschwindet die Färbung, kommt aber durch Waschen mit Wasser wieder zum Vorschein.

Mit warmem Aceton läßt sich der Farbstoff vollständig abziehen.



Durch verschiedene Oxydationsmittel läßt sich das eben beschriebene Hydrazoderivat glatt in den Azokörper umwandeln. 30 g Hexanitrohydrabenzol werden in 150 ccm Eisessig suspendiert und nitrose Gase (dargestellt aus HNO_3 von 30° Bé. und As_2O_3) eingeleitet. Man erwärmt dann langsam auf dem Wasserbad, bis eine getrocknete Probe des Niederschlags mit einer ganz verdünnten Alkalilösung keine Blaufärbung mehr gibt. Dann wird mit heißem Wasser verdünnt und filtriert.

Aus Nitrobenzol, Eisessig oder starker Salpetersäure krystallisiert das Hexanitroazobenzol in prachtvoll glänzenden, blutroten Prismen, die bei 215—216° schmelzen.

Es ist in Äther, Alkohol, Benzol etc. schwer löslich und scheint dimorph zu sein.

0.1311 g Sbst.: 0.1536 g CO_2 , 0.0157 g H_2O . — 0.1007 g Sbst.: 22.9 ccm N (18°, 727 mm).

¹⁾ Siehe auch: J. P. Hewitt und H. V. Mitchell, Journ. Chem. Soc. 1907, 1254.

Dagegen können wir die Ansicht Raschigs (Ztschr. für angew. Chem. 1907, 2070) bezüglich der Konstitution der blauen Salze mit 4-wertigem Stickstoff nicht teilen, denn es stimmen die Analysenresultate nicht auf die vorgeschlagene Formel.

$C_{12}H_4O_{12}N_8$. Ber. C 31.87, H 0.90, N 24.78.

Gef. » 31.95, » 1.33, » 25.03.

Hexanitrozobenzol ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren. Durch Kochen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Chromsäure trat keine Veränderung ein, und das entsprechende Azoxyderivat ließ sich nicht erhalten.

Dagegen ist Hexanitrozobenzol sehr empfindlich gegen alkalische Einwirkung. Mit verdünnter Kalilauge geht es über in Hexanitrohydrazobenzol, Pikrinsäure und nicht näher studierte Zersetzungsprodukte.

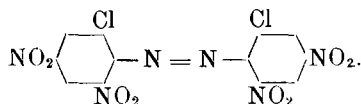
Behandelt man z. B. 1.5 g Hexanitrozobenzol mit kochender 0.5-prozentiger Kalilauge, so erhält man eine tiefblaue Lösung, die beim Abkühlen 0.7 g des Dikaliumsalzes des Hexanitrohydrazobenzols abscheidet. In der Mutterlauge ist Pikrinsäure enthalten, außerdem Kaliumnitrit, Cyanid und Zersetzungsprodukte.

Der Vorgang ist demnach sehr komplex. Vielleicht findet teilweise hydrolytische Spaltung statt, welche aus dem Hexanitrozobenzol Pikrinsäure und das nicht zu fassende Diimid ergibt.

Dieses zerfällt sofort in Stickstoff und Wasserstoff, welcher einen Teil des Azokörpers zum Hydrazokörper reduziert. Vielleicht handelt es sich auch um korrelative Oxydation und Reduktion.

Infolge der Schwierigkeit, krystallisierte Produkte zu erhalten, mußte das weitere Studium aufgegeben werden.

Tetranitro-dichlor-azobenzol.



2 g Hexanitrozobenzol wurden mit 20 ccm alkoholischer Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Druckrohr auf $130-150^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt filtriert. Der Filtrerrückstand (0.6 g) wird aus kochendem Chlorbenzol durch Zusatz von Alkohol in stark glänzenden, orange gefärbten Nadeln erhalten, die bei $244-245^\circ$ schmelzen.

0.1189 g Sbst.: 0.1615 g CO_2 , 0.0147 g H_2O . — 0.1189 g Sbst.: 20.4 ccm N (15° , 729 mm). — 0.1753 g Sbst.: 0.1178 g AgCl.

$C_{12}H_4O_8N_6Cl_2$. Ber. C 33.41, H 0.93, N 19.49, Cl 16.47.

Gef. » 33.88, » 1.25, » 19.24, » 16.62.

Daß dem Körper die oben angegebene Konstitution zukommt, wurde wie folgt erwiesen:

Man löst eine geringe Menge Substanz in Chlorbenzol, gibt etwas Alkohol hinzu und dann einen Tropfen Schwefelammonium. Die Lösung

färbt sich braunrot und wird auf Zusatz von Alkali tief blau. Durch das Schwefelammonium wird der Azokörper zum Hydrazokörper reduziert, der sich in Alkali blau löst. Da sich aber nur solche Nitrohydrazokörper in Alkali lösen, deren beide *para*-Stellen zur Hydrazogruppe durch Nitrogruppen besetzt sind¹⁾, so müssen in vorliegendem Falle zwei *ortho*-ständige Nitrogruppen durch Chlor ersetzt worden sein, und zwar in symmetrischer Weise²⁾.

In der Mutterlauge des Tetranitrodichlorazobenzols finden sich außerdem, von der Spaltung des Azokörpers herrührend, Pikrinsäure und eine geringe Menge eines stark jodoformähnlich riechenden Körpers, dessen Menge zur Charakterisierung nicht ausreichte.

Additionsprodukte von Hexanitro-azobenzol mit Kohlenwasserstoffen.

Es war vorauszusehen, daß das Hexanitroazobenzol, wie viele andere Nitrokörper, mit Kohlenwasserstoffen Additionsprodukte zu liefern im Stande sein würde. Es addieren sich allgemein 2 Moleküle eines Kohlenwasserstoffes; außerdem konnten auch Additionsprodukte mit Naphtholäther, Nitronaphthalin und α -Naphthylamin hergestellt werden.

Hexanitro-azobenzol + Naphthalin (2 Mol.).

1.1 g Hexanitroazobenzol wurden in 6 ccm Aceton gelöst und 0.8 g Naphthalin, in wenig Alkohol gelöst, zugegeben. Die Mischung färbt sich dunkler und scheidet das Additionsprodukt in tief gelben, glänzenden Nadeln aus, die bei 165° schmelzen.

0.1088 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{10}H_8$. Ber. N 15.77. Gef. N 15.69.

Hexanitro-azobenzol + Phenanthren (2 Mol.).

Das in ähnlicher Weise hergestellte Produkt bildet dunkelorange Nadeln, die bei 190° schmelzen.

0.1061 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{14}H_{10}$. Ber. N 13.89. Gef. N 14.01.

Hexanitro-azobenzol + Anthracen (2 Mol.).

Das Additionsprodukt bildet braunrote Nadeln, die in der Durchsicht rubinrot erscheinen. Schmp. 193°.

0.127 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{12}H_4O_{12}N_8 + 2C_{14}H_{10}$. Ber. N 13.89. Gef. N 13.74.

¹⁾ Werner und Stiasny, diese Berichte **32**, 3256 [1899].

²⁾ Ähnliche Ersatzreaktionen von Nitrogruppen durch Chlor wurden von verschiedenen Autoren beobachtet, siehe auch Lobry de Bruyn und F. H. van Lent, diese Berichte **29**, Ref. 594 [1896].

Außerdem wurde bei den Versuchen, ein gemischtes Additionsprodukt aus Hexanitroazobenzol + Anthracen + Naphthalin darzustellen, ein in schwarzen Nadeln krystallisiertes Produkt erhalten, das bei 208—210° schmilzt und das der Analyse nach aus 2 Mol. Hexanitroazobenzol und 1 Mol. Anthracen gebildet ist:

0.1024 g Sbst.: 19.1 ccm N (15°, 724 mm). — 0.1087 g Sbst.: 20.0 ccm N (14°, 724 mm).

$2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_8 + \text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Ber. N 20.70. Gef. N 20.55, 20.77.

Es konnten außerdem noch folgende Additionsprodukte erhalten werden:

Hexanitro-azobenzol + α -Nitro-naphthalin (2 Mol.).

Man dampft die Acetonlösungen der beiden Körper zur Krystallisation ein, wobei sich kurze, gelbe Prismen vom Schmp. 124° abheiden.

0.1099 g Sbst.: 16.7 ccm N (16°, 735 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_8 + 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$. Ber. N 15.79. Gef. N 15.75.

Es dürfte dies wohl der erste bekannte Fall sein, daß beide Komponenten Nitrokörper sind.

Hexanitro-azobenzol + α -Naphthol-äthyläther (2 Mol.).

Wurde erhalten durch Verdampfen der Acetonlösung beider Körper und bildet orangefarbige Nadelchen vom Schmp. 158°.

Das entsprechende Produkt aus

Hexanitro-azobenzol + β -Naphthol-äthyläther (2 Mol.)

bildet orangefarbige Blättchen, die bei 137° schmelzen.

Zur Analyse wurden beliebige Mengen von $\alpha + \beta$ -Naphthol-Additionsprodukt gemischt:

0.1013 g Sbst.: 13.0 ccm N (16°, 735 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_8 + 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$. Ber. N 14.11. Gef. N 14.42.

Hexanitro-azobenzol + (2 Mol.) α -Naphthyl-amin.

Man löst 1.5 g Hexanitroazobenzol in 12 ccm Aceton und gibt 1.4 g α -Naphthylamin, in 5 ccm Alkohol gelöst, hinzu. Das Gemisch erstarrt zu einem Brei von violetten Schuppen, die abfiltriert werden. Der erhaltene Körper ist in fast sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich und kann daher sowohl als Reagens auf α -Naphthylamin wie auf Hexanitroazobenzol gebraucht werden.

Er ist sehr beständig und wird nur durch starke Säuren in seine Komponenten aufgespalten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 154° unter Zersetzung gefunden.

0.1198 g Sbst.: 20.6 ccm N (17°, 724 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{N}_8 + 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$. Ber. N 18.97. Gef. N 18.97.

Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf
Hexanitro-azobenzol.

Bei dem Versuche, weitere Additionsprodukte von Aminen mit Hexanitroazobenzol herzustellen, zeigte es sich, daß, mit Ausnahme des α -Naphthylamins, die primären Amine meist schon in der Kälte einwirken und zu interessanten, gut krystallisierenden Produkten führen.

Der Reaktionsverlauf ist allerdings ziemlich kompliziert, und die Isolierung der zahlreich gebildeten Produkte bot zunächst beträchtliche Schwierigkeiten.

Die Menge der einzelnen Körper wechselt außerordentlich, je nach Temperatur und Lösungsmittel, nach der Geschwindigkeit der Ausführung usw. Eingehend wurde speziell die Einwirkung von

Anilin auf Hexanitro-azobenzol

studiert.

Man verfährt wie folgt:

10 g Hexanitroazobenzol werden mit 40 ccm Anilin übergossen. Die Lösung färbt sich tief rot und geht unter Selbsterwärmung und lebhafter Gasentwicklung (Stickstoff) durch violett in grün über. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis eine rein grün gefärbte Lösung vorhanden ist, versetzt nach dem Erkalten mit 150 ccm Äther und läßt 12 Stdn. stehen. Der gebildete Krystallbrei wird abfiltriert.

Aus dem ätherischen Filtrat läßt sich durch Eingießen in verdünnte warme Salzsäure salzsaures Amino-azobenzol (Schmelzpunkt der Base 123°) isolieren.

Der krystallinische Rückstand liefert beim Aufarbeiten 3 Körper: Pikryl-anilin, das aus Aceton in orangegefärbten Nadeln, Schmp. 177—178°, erhalten wurde und das leicht zu charakterisieren war¹⁾.

0.1014 g Sbst.: 17.3 ccm N (15°, 711 mm).

$C_{12}H_8O_6N_4$. Ber. N 18.44. Gef. N 18.63.

Weiter:

s-Trinitro-benzol in fast farblosen Blättchen vom Schmp. 120—121°, das durch sein Additionsprodukt mit Anilin und mit α -Naphthylamin (rote Nadeln vom Schmp. 214°) identifiziert werden konnte²⁾.

Endlich wurde ein dritter Körper erhalten, der aus siedendem Äthylenbromid, Chlorbenzol oder Xylol in stark glänzenden, blau-

¹⁾ Clemm., diese Berichte **3**, 126 [1870]; Bamberger und Müller, diese Berichte **33**, 108 [1900].

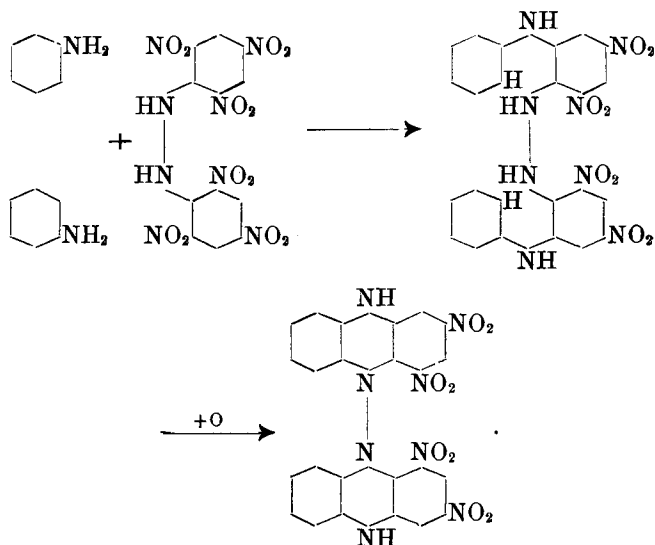
²⁾ Sudborough, Journ. Chem. Soc. **1901**, 522.

violetten Blättchen krystallisiert, die bei ca. 280° schmelzen und sich bei 291° zersetzen.

Er ist unlöslich in Säure und Alkalien und wird von letzteren beim Kochen zersetzt.

Da Hexanitroazobenzol mit basischen Reagenzien leicht in den Hydrazokörper übergeht (s. oben), war es wahrscheinlich, daß wir es hier mit einem Derivat des Hexanitrohydrazobenzols zu tun hatten. Ein Versuch zeigte, daß derselbe Körper auch aus Hexanitrohydrazobenzol und Anilin entsteht. Auf Grund der Analyse sind im Hexanitrohydrazobenzol zwei Nitrogruppen durch den Anilinrest ersetzt worden, und zwar sehr wahrscheinlich zwei zur Azogruppe orthoständige Nitrogruppen. Der ganze Charakter des Körpers zeigt aber, daß ein Ringschluß stattgefunden haben muß, indem durch die infolge der Abspaltung der Nitrogruppen gebildete salpetrige Säure eine Oxydation zu einem Azinkörper stattfand.

Der Vorgang dürfte wie folgt zu formulieren sein:



und der gebildete Körper als Tetranitro-hydrodiphenazin anzusprechen sein.

Mit dieser Formulierung steht auch das gesamte Verhalten des Körpers im Einklang.

Tetranitro-hydrodiphenazin.

Wenn es sich um die Darstellung dieses Diphenazinderivates handelt, kann die Ausbeute gesteigert werden, wenn man wie folgt

verfährt: Man trägt 2 g Hexanitrozobenzol in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln in ein Gemisch von 10 ccm Anilin und 10 ccm Toluol bei Siedetemperatur ein. Sobald die Stickstoffentwicklung nachläßt, versetzt man die tief blaue Lösung mit 50 ccm Äther und filtriert. Man erhält so ca. 1.2 g des gesuchten Körpers.

Dasselbe Produkt bildet sich, wie oben bereits erwähnt, auch bei Anwendung von Hexanitrohydrazobenzol; doch muß die Temperatur, da der Hydrazokörper viel beständiger ist und der Austausch der Nitrogruppen schwieriger erfolgt, auf 140—150° gesteigert werden, wobei dann störende Nebenreaktionen auftreten und die Ausbeute verringert wird.

Daß salpetrige Säure abgespalten wird, geht aus der Stickstoffentwicklung hervor und der stets nachweisbaren Bildung von Amidozobenzol.

In tief siedenden Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Aceton usw. ist der Körper sehr schwer löslich, leichter in kochendem Xylol, Chlorbenzol, Tetrachloräthan, Äthylenbromid usw. mit blauer Farbe und scheidet sich beim Erkalten in blauvioletten Blättchen ab. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braun; ihre Farbe geht beim Stehen in oliv über. Säuren sind ohne Einwirkung; von kochenden Alkalien wird er zersetzt.

Das sorgfältig getrocknete Produkt ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1038 g Sbst.: 0.2026 g CO₂, 0.0321 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.1489 g Sbst.: 27.8 ccm N (17°, 728 mm). — 0.1174 g Sbst.: 21.9 ccm N (14°, 717 mm).

C₂₄H₁₄O₈N₈. Ber. C 53.14, H 2.58, N 20.66.

Gef. » 53.23, 53.37, » 3.29, 3.15, » 20.62, 20.64.

Mol.-Gewichtsbestimmung in Äthylenbromid: K = 64.5.

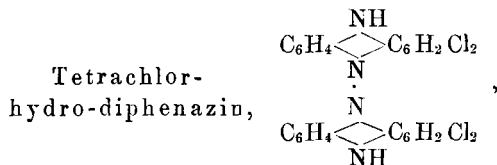
Äthylenbromid	Substanz	Siedepunkterhöhung
31.3	0.2379	0.075°
37.7	0.2478	0.072°

C₂₄H₁₄O₈N₈. Ber. M 542. Gef. M 569, 588.

Ogleich die Konstitution der Substanz nach der oben gegebenen Darstellung ziemlich wahrscheinlich war, wurde doch versucht, durch entsprechende Umwandlungen diese Ansicht zu bestätigen. Reduktionsversuche ergaben keine günstigen Resultate. Die Substanz ist sehr wenig löslich und daher schwer angreifbar, bei energischer Einwirkung findet vollständige Aufspaltung statt, die Ammoniak, Anilin und andere Basen liefert.

Um den Nachweis zu erbringen, daß die Anilinreste, die an Stelle der Nitrogruppen eintraten, als Anilidogruppen nicht mehr

vorhanden sind, haben wir die Substanz im Druckrohr mit alkoholischer Salzsäure erhitzt. Es zeigte sich hierbei, daß tatsächlich keine Spur Anilin gebildet wird, daß aber die 4 Nitrogruppen ziemlich glatt durch Chlor ersetzt werden, so daß aus der ursprünglichen Substanz ein



gebildet wird, das in der Konstitution dem Nitroprodukt entspricht.

2 g Tetranitrohydrodiphenazin werden mit 25 ccm alkoholischer Salzsäure im Rohr 3—3½ Stunden auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres entweichen Ströme von Gasen (wohl Äthyl-nitrit?). Man filtriert und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Xylol oder Chlorbenzol unter Zusatz von Äther oder Alkohol um. Die erhaltenen roten Nadelchen mit grünem Reflex ergaben rein weinrote Lösungen in organischen Solvenzien und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Stehen in rot übergeht.

Der Schmelzpunkt liegt gegen 350°

0.1231 g Sbst.: 0.2613 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 12.0 ccm N (15.5°, 712 mm).

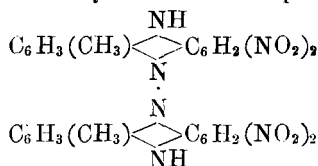
0.1330 g Sbst.: 0.1541 g AgCl.

C₂₄H₁₄N₄Cl₄. Ber. C 57.60, H 2.80, N 11.20, Cl 28.40.

Gef. » 57.89, » 3.48, » 11.55, » 28.64.

In der Mutterlauge des Rohrinhaltes sind weder Anilin, noch Mono- oder Diäthylanilin nachweisbar. Dagegen bilden sich geringe Mengen von chlorhaltigen, wasserdampfflüchtigen Substanzen, die nicht näher charakterisiert werden konnten.

Tetranitro-hydro-di-*o*-toluphenazin,



Man trägt 5 g Hexanitroazobenzol in ein Gemisch von 20 ccm *o*-Toluidin und 20 ccm Toluol bei 110° ein und hält längere Zeit auf dieser Temperatur. Wenn die Stickstoffentwicklung beendet ist, gibt man 100 ccm Äther hinzu und filtriert nach ¼-stündigem Stehen.

Der Rückstand krystallisiert aus kochendem Xylol in kupferglänzenden Blättchen und ist in Alkohol, Äther, Aceton usw. fast unlöslich. Die Lösung

in organischen Solvenzien ist blau, in konzentrierter Schwefelsäure rot; beim Stehen wird sie braun.

0.1365 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.0439 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 20.1 ccm N (15°, 723 mm).

C₂₆H₁₈O₈N₈. Ber. C 54.74, H 3.16, N 19.65.

Gef. » 55.05, » 3.57, » 19.70.

Tetranitrohydrodi-*m*-toluphenazin.

Wird in ähnlicher Weise mit *m*-Toluidin hergestellt. Aus Xylol krystallisiert der Körper in dunkelblauen, fast schwarzen Nadeln. Die braune Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure geht durch Zinnchlorür in rot und dann in grün über.

0.1153 g Sbst.: 20.6 ccm N (17°, 721 mm).

C₂₆H₁₈O₈N₈. Ber. N 19.65. Gef. N 19.54.

Aus der Mutterlauge konnte neben anderen Produkten noch das anscheinend noch nicht beschriebene Pikryl-*m*-toluidin isoliert werden, das mit dem aus *m*-Toluidin und Pikrylchlorid hergestellten Produkte identisch befunden wurde.

Pikryl-*m*-toluidin krystallisiert aus Aceton oder Alkohol in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 126°.

0.1269 g Sbst.: 20.7 ccm N (16°, 723 mm).

C₁₃H₁₀O₆N₄. Ber. N 17.61. Gef. N 18.04.

Tetranitro-hydro-di-*p*-toluphenazin.

Man erhält diesen Körper aus *p*-Toluidin und Hexanitroazobenzol. Aus der rein blau gefärbten Lösung in Xylol scheidet er sich in blauvioletten Schüppchen ab. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist olivgrün; ihre Farbe geht durch Zusatz von Zinnchlorür in grün und dann in rot über.

0.1116 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 723 mm).

C₂₆H₁₈O₈N₈. Ber. N 19.65. Gef. N 19.45.

Tetranitro-hydro-di- β -naphthophenazin.

8 g β -Naphthylamin werden in 20 ccm Toluol gelöst und eine Lösung von 2.2 g Hexanitroazobenzol in 15 ccm Aceton zugegeben. Das Aceton wird abgedampft und die rückständige Lösung zum Sieden erhitzt. Bei ca. 80° beginnt die Abscheidung von grünen Kryställchen, die dann abfiltriert werden. Der Rückstand ist noch viel schwerer löslich als die Diazine der Benzolreihe und krystallisiert aus viel kochendem Xylol in grünlichen Nadelchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe lösen.

0.1083 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 722 mm).

C₃₂H₁₈O₈N₈. Ber. N 17.44. Gef. N 17.33.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.