

abgeschieden und durch Umlösen in Soda gereinigt. Ausbeute 36 g. Für die Analyse wurde das Chlorpurpurin weiterhin aus Phenol umkrystalliert.

0.300 g Sbst.: 0.1542 g AgCl.

$C_{14}H_7O_5Cl$. Ber. Cl 12.22. Gef. Cl 12.72.

Das Chlorpurpurin wird aus Phenol in tiefroten Nadeln vom Schmp. 270—273° erhalten; es ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Sprit, Benzol, Methylalkohol usw. Sodalösung nimmt es mit braunroter, Schwefelsäure mit purpurroter Farbe auf.

Die nahen Beziehungen, in denen es zum Purpurin steht, dokumentieren sich am deutlichsten, wenn man diese Substanzen als Paste auf vorgebeizte Baumwollstreifen nach Scheurer-Kestner auffärbt, wobei sich an den mit Tonerde oder Chromverbindungen bedruckten Stellen das charakteristische Rot bezw. das Bordeauxrot entwickelt.

106. Sigmund Reich: Über den 2.6-Dinitro-benzaldehyd.

(Eingegangen am 28. Februar 1912.)

Zum Zwecke von Untersuchungen über sterische Hinderung benötigte ich den bis jetzt noch nicht beschriebenen 2.6-Dinitro-benzaldehyd, $(NO_2)_2C_6H_3.CHO$, welchen ich auf die folgende Weise darstellte. Ich bromierte das 2.6-Dinitro-toluol zu 2.6-Dini-

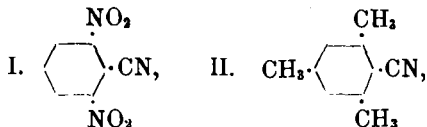
tro-benzylbromid, $(NO_2)_2C_6H_3.CH_2Br$. Die Bromierung geschah durch Erhitzen des Dinitro-toluols mit Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, da ohne Anwendung von Druck die Bromierung oder Chlorierung dieses Körpers auf keine Weise möglich war. Das 2.6-Dinitro-benzylbromid wurde mit Anilin zu [2.6-Dinitro-ben-

zyl]-anilin, $(NO_2)_2C_6H_3.CH_2.NH.C_6H_5$, kondensiert, welches durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in [2.6-Dinitro-benzal]-anilin, $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_6H_5$, verwandelt wurde. Letzteres wird nun leicht durch Erwärmen mit Mineralsäuren in den 2.6-Di-

nitro-benzaldehyd und Anilin gespalten: $(NO_2)_2C_6H_3.CHO + H_2N.C_6H_5$
 $= (NO_2)_2C_6H_3.CHO + H_2N.C_6H_5$

Bei diesem diorthosubstituierten Benzaldehyd wurde sterische Hinderung nicht beobachtet. Er kondensiert sich leicht mit Phe-

nylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin, sowie mit Essigsäure nach Perkin zur 2.6-Dinitro-zimtsäure, $(\text{NO}_2)_{2,6}\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH:CH.COOH}$
 Dagegen konnte das aus dem Oxim, $(\text{NO}_2)_{2,6}\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH:NOH}$, durch Abspalten von Wasser entstandene 2.6-Dinitro-benzonitril (I),



durch 12-stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure nicht verseift werden. Ähnliches wurde bereits längst beobachtet bei den Nitrilen, bei welchen die dem Cyan benachbarten Benzolwasserstoffatome durch Methylgruppen vertreten sind, z. B. Cyan-mesitylen (II), welches ebenfalls nicht verseift werden kann¹⁾.

Hervorzuheben ist noch, daß die 2.6-Dinitro-zimtsäure, sowie deren Ester Brom nicht addieren. Während also durch den Eintritt einer Nitrogruppe in die *ortho*-Stellung zum Acrylsäurerest die Aufnahme von Brom an der Doppelbindung bereits beträchtlich erschwert wird — denn die Mono-*o*-nitro-zimtsäure addiert Brom schwer und nur unvollkommen, deren Ester aber addiert noch leicht²⁾ —, so wird die Additionsfähigkeit der Doppelbindung für Brom durch den Eintritt zweier Nitrogruppen in *ortho*-Stellung vollständig aufgehoben.

Experimentelles.

(Mitbearbeitet von Hrn. J. Pinzewski.)

2.6-Dinitro-benzylbromid. 1 Mol.-Gew. des Dinitrotoluols (10 g) wird mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom (10 g) in einer zugeschmolzenen Röhre während mehrerer Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach Ablassen des Druckes (HBr) muß die Capillare wiederum zugeschmolzen und ein zweites Mal mehrere Stunden lang auf die angegebene Temperatur erhitzt werden. Denn nach einmaligem, selbst langandauerndem Erhitzen ist die Einwirkung nie vollkommen. Zuweilen muß sogar noch ein drittes Mal erhitzt werden. Das Ende der Reaktion erkennt man leicht daran, daß der Rohrinhalt aus einer braunen, krystallisierten Masse besteht. Sieht man aber in der Röhre einen rotbraunen, dicken Sirup, dann ist die Einwirkung des Broms keine vollständige, und in diesem Falle muß das Erhitzen fortgesetzt

¹⁾ B. 17, 1915 [1884]; 18, 1825 [1885]. A. 278, 207.

²⁾ A. 212, 128.

werden. Nach beendeter Reaktion wird der Röhreninhalt in heißem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten das Dinitro-benzylbromid sich krystallisiert ausscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther erhält man schwach bräunliche, schön ausgebildete Krystalle vom Schmp. 81° .

0.1965 g Sbst.: 0.2327 g CO_2 , 0.0397 g H_2O . — 0.1878 g Sbst.: 18.8 ccm N (23° , 715 mm). — 0.1792 g Sbst.: 0.1301 g Ag Br.

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Ber. C 32.22, H 1.91, N 10.72, Br 30.65.

Gef. » 32.20, » 2.24, » 10.60, » 30.35.

Das 2.6-Dinitro-benzylbromid ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Lösung von Jodkalium wird das Brom durch Jod ersetzt. Mit den verschiedensten aromatischen Aminen kondensiert es sich unter Austritt von Bromwasserstoff und unter Bildung schön krystallisierter Kondensationsprodukte.

[2.6-Dinitro-benzyl]-anilin.

Erwärmt man 1 Mol.-Gew. Dinitrobenzylbromid mit 2 Mol.-Gew. Anilin in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so krystallisiert beim Erkalten das [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin in gelbten Nadeln, die, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, konstant bei 108° schmelzen.

0.1547 g Sbst.: 0.3231 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1615 g Sbst.: 22.5 ccm N (20° , 725 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 57.14, H 4.02, N 15.38.

Gef. » 56.95, » 4.71, » 15.11.

In der Mutterlauge befindet sich, neben wenig Dinitrobenzyl-anilin, das leicht lösliche bromwasserstoffsäure Anilin.

Das [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin ist gegen Licht empfindlich. Setzt man etwas von den Krystallen den Sonnenstrahlen aus, so schlägt nach 20—30 Minuten die gelbrote Farbe in ein intensives Dunkelrot um. Derselbe Farbenumschlag vollzieht sich auch im diffusen Lichte, aber erst im Laufe mehrerer Tage. In konzentrierter Salzsäure ist das Dinitrobenzyl-anilin löslich. Gibt man zu dieser Lösung Platinchlorid, so krystallisiert alsbald ein Platindoppelsalz in gelben Nadeln aus.

0.1515 g Sbst.: 0.0305 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 20.42. Gef. Pt 20.13.

Das Dinitrobenzylbromid wurde ferner kondensiert mit *p*-Anisidin: $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, aus Alkohol, hellrote, feine Nadelchen, die zu Büscheln gruppiert sind, Schmp. 119° . Mit α -Naphthylamin: $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$, rote Nadeln,

Schmp. 154°. Mit Anthranilsäure: $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H}$, gelbe Nadeln, Schmp. 199°.

[2.6-Dinitro-benzal]-anilin.

15 g Dinitrobenzylanilin wurden in 250 ccm alkoholfreiem Aceton gelöst. Zu dieser Lösung, welche sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von 2 l Inhalt befindet, gibt man durch den Rückflußkühler etwas mehr als die theoretische Menge Kaliumpermanganat in möglichst wenig Wasser gelöst und siedend heiß hinzu. Es tritt dabei eine heftige Reaktion ein, wobei das Aceton in stürmisches Sieden gerät. Nach einigen Minuten ist die Oxydation beendet. Man filtriert den Braunstein sofort an der Pumpe unter Anwendung eines Büchnerschen Trichters, welcher ein mit Tucheinlage versehenes Filtrierpapier¹⁾ enthält, ab. Das Filtrat wird durch Abdestillieren konzentriert, worauf das [2.6-Dinitro-benzal]-anilin in haarfeinen Nadelchen auskrystallisiert. Es ist in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht löslich, in Ligroin schwer löslich. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, erhält man hellgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 131°. Ausbeute 80 %.

0.0952 g Sbst.: 0.1993 g CO_2 , 0.0303 g H_2O . — 0.1304 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 720 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. C 57.56, H 3.32, N 15.50.

Gef. » 57.25, » 3.53, » 15.68.

2.6-Dinitro-benzaldehyd.

Erwärmt man das Anil mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird es in den 2.6-Dinitro-benzaldehyd und Anilin zerlegt. Man läßt erkalten, äthert aus und verdunstet den Äther. Der Aldehyd bleibt in Form einer bräunlichen Masse zurück. Nach Versetzen der wäßrigen sauren Lösung mit Alkali konnte die Gegenwart von Anilin konstatiert werden. Aus verdünnter Essigsäure erhält man den Aldehyd in Form feiner, farbloser Blättchen vom Schmp. 123°.

0.1442 g Sbst.: 0.2276 g CO_2 , 0.0342 g H_2O . — 0.1484 g Sbst.: 19.1 ccm N (15°, 732 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CHO}$. Ber. C 42.86, H 2.04, N 14.28.

Gef. » 43.04, » 2.63, » 14.44.

Der 2.6-Dinitrobenzaldehyd ist in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, etwas schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und sehr schwer löslich in Ligroin. In heißem Wasser ist er ziemlich löslich, woraus er beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln

¹⁾ Dasselbe ist im Handel zu haben.

auskrystallisiert. Er reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und kondensiert sich leicht mit Anilin zum [2,6-Dinitro-benzal]-anilin. Gibt man zur acetonischen Lösung des Aldehyds ein paar Tropfen verdünnten Alkalis, so entsteht eine tiefblaue Färbung, die jedoch nach einigem Stehen verschwindet.

Phenylhydrazon. Der Aldehyd wurde in Alkohol gelöst und dazu eine überschüssige Lösung von Phenylhydrazin in fünfzigprozentiger Essigsäure hinzugefügt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot. Es wurde noch einige Zeit gekocht, dann filtriert und stehen gelassen. Das Hydrazon krystallisierte in tiefroten Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus Benzol erhält man es in Form schöner, dunkelroter Nadeln vom Schmp. 159°. Es ist äußerst beständig, durch Kochen mit Salzsäure konnte es nicht zerlegt werden.

0.0981 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 735 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Ber. N 19.58. Gef. N 20.02.

Oxim. Zur alkoholischen Lösung des Aldehyds wurde die berechnete Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und Kaliumcarbonat hinzugefügt. Es wurde 3 Stunden gekocht, filtriert und dann zur Trockne verdunstet. Man erhielt bräunliche Nadeln. Aus Benzol krystallisierte das Oxim in Form schöner, farbloser Nadeln vom Schmp. 115°.

0.0501 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 726 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{NOH}$. Ber. N 19.90. Gef. N 19.83.

2,6-Dinitro-benzonitril.

Das Oxim wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Minuten gekocht, die Flüssigkeit in verdünnte Natronlauge gegossen und umgeschüttelt, wobei sich das Nitril in Flocken ausschied. Aus Alkohol erhält man es als schwach bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 145°.

0.0647 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 716 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CN}$. Ber. N 22.10. Gef. N 22.23.

Etwas vom Nitril wurde 12 Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Hierauf konnte es neben einer geringfügigen Menge eines Harzes unverändert wieder zurückgewonnen werden.

2,6-Dinitro-zimtsäure.

1 Mol. Aldehyd wird mit 1 Mol. wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid 8 Stunden auf 140–150° erhitzt. Das Produkt wird in verdünnte Natriumcarbonatlösung gegossen; dann wird bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung erwärmt, Tierkohle hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Nach Filtrieren, Ansäuern und Ausäthern destilliert man den Äther ab, wobei die Säure in Würfeln zurückbleibt. Sie ist leicht löslich in

Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und Benzol, sehr schwer in Chloroform und unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Am besten krystallisiert man sie aus Wasser um, woraus man sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 181° erhält.

0.0715 g Sbst.: 0.1184 g CO_2 , 0.0154 g H_2O . — 0.1026 g Sbst.: 10.8 ccm N (16° , 716 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$. Ber. C 45.37, H 2.52, N 11.76.

Gef. » 45.16, » 2.41, » 11.49.

Zu einem Teil der Säure wurde ein großer Überschuß von Brom gegeben, stehen gelassen und dann bis zum vollständigen Verdunsten des Broms erwärmt. Die zurückgebliebene Masse erwies sich nach dem Umkrystallisieren als bromfreie unveränderte Säure.

2.6-Dinitro-zimtsäure-äthylester.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert der Ester in feinen Nadelchen vom Schmp. 82° .

0.1170 g Sbst.: 11.3 ccm N (20° , 732 mm).

$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.57.

Der Ester wurde in Chloroform gelöst und dazu etwas mehr als die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Es wurde stehen gelassen und dann noch etwas erwärmt. Aus dieser Lösung wurde nur unveränderter, bromfreier Ester zurückgewonnen.

Genf, Anorganisches und organisches Laboratorium der Universität.

107. C. Harries: Neues über das $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. März 1912.)

In einer früheren Abhandlung habe ich in Gemeinschaft mit H. von Splava-Neyman¹⁾ gezeigt, daß das aus 1.2-Dibrom-cyclohexan durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Chinolin gewonnene Cyclohexadien nicht einheitlich ist, sondern reichliche Mengen von Cyclohexen enthält. Diese Methode zur Darstellung von Cyclohexadien war zuerst von v. Baeyer²⁾, später von Crossley³⁾ und zuletzt von Zelinsky und Gorsky⁴⁾ benutzt worden. v. Baeyer hatte schon auf die Bildung des Cyclohexens aufmerksam gemacht.

¹⁾ B. 42, 693 [1909]. ²⁾ A. 278, 108 [1893]. ³⁾ Soc. 85, 1403 [1904].

⁴⁾ B, 41, 2479 [1908].