

0.1281 g Sbst.: 0.1319 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 772 mm, 33-proz. KOH).

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol (K = 7070):

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.1023 \text{ g, } \Delta = 0.076^\circ, M = 806.$$

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.2205 \text{ g, } \Delta = 0.169^\circ, M = 782.$$

(C₆H₅O₂N₂)₃. Ber. C 28.6, H 3.2, N 11.1, Mol.-Gew. 756.

Gef. „ 28.1, „ 3.4, „ 11.4, „ 806, 782.

Das alkohol-unlösliche Produkt wird durch wochenlanges Krystallisieren aus Eisessig in dünnen Schuppen gewonnen. Schmp. 198°.

$$[\alpha]_D \text{ (in Nitrobenzol)} = (+1.51^\circ \times 10) / (1 \times 0.1646) = 90.5^\circ.$$

0.1388 g Sbst.: 0.1252 g CO₂, 0.0347 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 755 mm, 33-proz. KOH).

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol (K = 7070):

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.0798 \text{ g, } \Delta = 0.054^\circ, M = 885.$$

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.1646 \text{ g, } \Delta = 0.104^\circ, M = 948.$$

(C₆H₇O₁₁N₃)₃. Ber. C 24.2, H 2.4, N 14.1, Mol.-Gew. 891.

Gef. „ 24.6, „ 2.7, „ 14.2, „ 885, 948.

Die Ausbeute an dem vollacylierten Produkt betrug im Höchsthalle ca. 40% des Roh-Nitrates, doch sank sie in einigen Fällen bis unterhalb 25%.

Nitrierung der β -Triamylose.

Ausführung und Verlauf wie bei der β -Hexaamylose. Von dem Roh-Nitrat geht reichlich die Hälfte in siedenden Alkohol. Die getrennten und gereinigten Bestandteile gleichen in Krystallform, Zusammensetzung und allen Konstanten völlig den entsprechenden Derivaten der Hexaamylose; auch die Misch-Schmelzpunkte wurden unverändert befunden.

Sämtliche von uns dargestellten Nitrate erwiesen sich als recht instabile und nicht dauernd haltbare Verbindungen. Proben der einzelnen Präparate, die einige Monate im Exsiccator aufgehoben wurden, färbten sich allmählich gelb und verloren schließlich bis zu 75% ihres Stickstoffs.

347. D. Vorländer: Die Lehre von den inermolekularen Gegensätzen und die Lenkung der Substituenten im Benzol (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 21. Juli 1925.)

Da durch den positiven Stickstoff im quartären Ammoniumrest $-\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \overset{-}{X}$ am Benzol der zweite, neu eintretende Substituent bei der Nitrierung und Bromierung nach der *meta*-Stellung gelenkt wird, so ergab sich, daß die von alter Zeit her irrümlicherweise für negativ erklärten Reste $-\overset{+}{\text{NO}_2}$, $-\overset{+}{\text{COOH}}$, $-\overset{+}{\text{CO}}$, $-\overset{+}{\text{SO}_3\text{H}}$ mit Bezug auf ihre Bindungsstelle positiv sind und ebenso wie das Ammonium mit einem positiven Element (N, C, S) am Benzol-Kohlenstoff wirken¹⁾. Für die Struktur der sauren Gruppen COOH, SO₃H u. a. wird diese Feststellung von Bedeutung sein²⁾. Die Anschauung von der positiven oder negativen Wirkung der Substituenten auf den Benzolring und von der Übertragung dieser Wirkung auf den mehr oder

¹⁾ B. 52, 263 [1919].

²⁾ vergl. B. 34, 1632 [1901], 58, 118 [1925]; Hiemesch, Dissertat., Halle 1907.

weniger positiven bzw. negativen Kohlenstoff und Wasserstoff im Benzol³⁾ scheint mir die unerläßliche Grundlage zu sein für jede weitergehende Betrachtung über den energetischen Feinbau des Benzols.

Ich bringe in den folgenden Mitteilungen einige neuere experimentelle Ergebnisse über das Verhalten von positiv und negativ substituierten Benzol-Abkömmlingen⁴⁾.

Nitrierung des Diphenyl-jodiniumnitrats.

Den Ammoniumverbindungen nahestehend sind die Jodiniumsalze von Victor Meyer und Hartmann⁵⁾, doch müßte hier das eine positive Jod zwei Benzolkerne beeinflussen. Den Nitroverbindungen entsprechen die Jodoverbindungen von Willgerodt⁶⁾. Gemeinsam mit Karl Büchner habe ich Jodoso-benzol, Jodo-benzol und Diphenyl-jodiniumnitrat zu nitrieren versucht. Jodoso- und Jodo-benzol werden durch konz. Salpetersäure reduziert — so sonderbar das klingen mag — zu Jod-benzol, und dieses ergibt wie bekannt *p*- und *o*-Nitro-jod-benzol. Vermeidet man die Bildung der reduzierend wirkenden salpetrigen Säure durch Zusatz von Harnstoff-Nitrat, so wird das Jodo-benzol von der konz. Salpetersäure schwer angegriffen, ein Zeichen, daß das Jod der Gruppe — JO₂ positiv am Benzol sitzt (negativ substituierte Benzolkerne werden von Salpetersäure relativ leichter angegriffen). Einwandfreie Ergebnisse erzielten wir mit dem Diphenyl-jodiniumnitrat. Wir erhielten Bis-*m*-nitrophenyl-jodiniumnitrat. Die Struktur dieser Verbindung ließ sich durch Vergleich mit dem von Willgerodt und Wikander⁷⁾ aus *m*-Nitro-jodo- und *m*-Nitro-jodoso-benzol mit Süberoxyd synthetisch dargestellten Bis-*m*-nitrodiphenyl-jodiniumnitrat, sodann durch Spaltung des durch Nitrierung gewonnenen Präparats mit kochender, verdünnter Alkalilauge feststellen, wobei *m*-Nitro-phenol und *m*-Nitro-jod-benzol entstehen. *p*-Nitro-phenol ist vielleicht in Spuren, *o*-Nitro-phenol überhaupt nicht vorhanden. Das mehrwertige Jod im Diphenyl-jodiniumsalz ist in seiner gesamten atomistischen Struktur positiv sowohl gegen das Anion als auch gegen beide Benzolkerne.

Nitrierung des Diphenyl-bleidinitrats.

Bei den Nichtmetallen Stickstoff und Jod könnte man bezüglich ihrer positiven Wirkung trotz der stark kationischen Stellung in den Ammonium- und Jodiniumsalzen noch im Zweifel sein. Elisabeth Spreckels hat daher einige Bleiphenylverbindungen nitriert. Mit Bleitetraphenyl⁸⁾ hatten wir bisher keine brauchbaren Ergebnisse: eine eigenartig kirschrote Lösung im

³⁾ B. 52, 274 [1919]. Ich entspreche einem Wunsch des Hrn. A. F. Holleman durch den Hinweis auf seine Abhandlung über die Nitrierung des Benzotrchlorids, R. 33, 1—4 (C. 1914, I 1936), und ich erfülle die Bitte des Hrn. H. Decker durch Anführung seiner älteren Arbeiten über die Lenkung von Substituenten im Pyridin- und Chinolin-Kern, J. pr. [2] 45, 52 [1892].

⁴⁾ Die Ausdrücke „positiv“ und „negativ“ gebrauche ich im Sinne der früher ausführlich begründeten Auffassung über die Natur der Radikale, A. 320, 99 [1901].

⁵⁾ B. 27, 426, 505 und 1592 [1894].

⁶⁾ Organische Verbindungen mit mehrwertigem Jod, Stuttgart 1914.

⁷⁾ B. 40, 4066 [1907].

⁸⁾ Polis, B. 20, 716 und 3331 [1887]; P. Pfeiffer und Truskier, B. 37, 1126 [1904].

Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch; beim Eingießen in Eiswasser neben viel Nitro-benzol (auch etwas *m*-Dinitro-benzol) braune, flockige, beim Erhitzen verpuffende Substanz⁹⁾. Bedeutend beständiger und daher glatt nitrierbar ist das Diphenyl-bleidinitrat⁸⁾. Wir erhielten das bisher unbekannte, gut krystallisierende, farblose Bis-*m*-nitrophenyl-bleidinitrat, das beim Erhitzen explodiert. Durch Erwärmen mit Brom auf 100° im Rohr (Nitro-benzol wird unter diesen Bedingungen nicht bromiert) entsteht *m*-Nitro-brom-benzol (Schmp. 57–58°) und Bromblei. Eine Lenkung nach der *ortho*- oder *para*-Stellung scheint nach der einheitlichen Natur dieses fast quantitativ abgeschiedenen *m*-Nitro-brom-benzols kaum erfolgt zu sein. Das Blei wirkt ähnlich wie Jod im Jodiniumsalz auf die beiden Phenyle gleichmäßig positiv.

Nitrierung des Triphenyl-wismutdinitrats¹⁰⁾.

Ganz ähnlich wie das Blei verhält sich das Wismut nach Versuchen von Ernst Schroedter. Die Konstitution des aus Salpetersäure krystallisierenden Trinitro-triphenyl-wismutdinitrats ließ sich durch Spaltung mit Brom als Tri-*m*-nitro-Produkt erweisen. Bei der entsprechenden Antimonverbindung haben bereits Morgan und Micklethwait¹¹⁾ den Beweis erbracht, daß eine *meta*-Lenkung erfolgt. Hierzu tritt gleichfalls mit *meta*-Lenkung der Phosphor im Triphenylphosphin-oxyd auf Grund einer neueren Mitteilung von Challenger und Wilkinson¹²⁾.

Im Gegensatz hierzu entstehen nach unseren Versuchen bei der

Nitrierung von Tetraphenylsilicium¹³⁾ und von Tetraphenylzinn¹⁴⁾

hauptsächlich *para*-Nitroprodukte, die leider nicht so einheitlich und krystallisierbar sind, wie die Blei- und Wismutsalze. Man erkennt (ähnlich wie bei den Nichtmetallen) den entscheidenden Einfluß der dem Silicium und Zinn hier fehlenden positiven und kationischen Eigenschaften auf die *meta*-Lenkung.

Nitrierung von Triphenyl-carbinol.

Bei der ziemlich einheitlichen Lenkung der positiven Elemente am Benzol nach der *meta*-Stellung wird begreiflich, warum Triphenyl-carbinol mit seinem in salpetersaurer Lösung zweifellos positiven Carbinol-Kohlenstoff bei der Nitrierung und nachfolgenden Reduktion keine Spur eines Parafuchsinfarbstoffes aufweist¹⁵⁾.

Doch die Nitroprodukte zeigen ein so eigenartiges Verhalten, daß man Zweifel haben muß, ob überhaupt normale nitrierte Triphenyl-carbinole vorliegen: amorphe, unter keinen Bedingungen krystallisierende, bräunliche Substanzen, die bei erschöpfender Behandlung mit Salpetersäure annähernd den Stickstoff-Gehalt eines Trinitro-triphenylcarbinols geben. Bisher sind alle Versuche, die Stellung der Nitrogruppen zu ermitteln, mißlungen.

⁹⁾ K. A. Hofmann und Wöfl, B. **40**, 2429 [1907].

¹⁰⁾ Michaelis und Polis, B. **20**, 56 [1887]; A. **251**, 323 [1889]; Gillmeister, B. **30**, 2845 [1897]; P. Pfeiffer, B. **37**, 4622 [1904].

¹¹⁾ Soc. **99**, 2286; C. **1912**, I 574.

¹²⁾ Soc. **125**, 2675; C. **1925**, I 837.

¹³⁾ Polis, B. **19**, 1016 [1886].

¹⁴⁾ Polis, B. **22**, 2915 [1889]; P. Pfeiffer und Schnurmann, B. **37**, 321 [1904].

¹⁵⁾ E. und O. Fischer, A. **194**, 274 [1878].

Nitrierung von Triphenyl-acetonitril.

Auch das Nitril gibt nach Versuchen von Franz Caesar ein amorphes, in der Kälte lack- oder glasartiges Produkt, Trinitro-triphenylacetonitril, dessen Struktur als *para*-Substitutionsprodukt bestimmt nachzuweisen war durch Überführung in Parafuchsin und durch Identifizierung des Triamino-nitrils mit dem aus Parafuchsin und Cyanwasserstoff nach H. Müller dargestellten Hydrocyan-pararosanilin¹⁶⁾.

Der im Triphenyl-acetonitril nicht als Anion gebundene Cyanrest verleiht also dem Carbinol-Kohlenstoff keine positiven oder kationischen Eigenschaften; dieser ist vielmehr wie jeder andere gewöhnliche Kohlenstoff negativ zum Benzol-Kohlenstoff. Die lackartige Beschaffenheit der Abkömmlinge des Triphenyl-methyls ist auf deren Dissymmetrie zurückzuführen¹⁷⁾. Solche Präparate befinden sich dauernd im überkühlten amorphen Zustand und sind gleichwohl einfach molekular. Die Lösungen des Trinitro-nitrils sind kaum kolloid und geben die theoretischen Werte der Siedepunkts-Erhöhung.

Faßt man die Ergebnisse, die bisher beschrieben wurden, mit älteren Arbeiten (Lenkung der Substituenten am Benzophenon, Diphenylamin, Triphenyl-methan u. a.) zusammen, so kann man den Satz ableiten: Ein Element, das in Verbindung mit 2, 3 und 4 Benzolkernen steht, lenkt die neu eintretenden Substituenten in diesen Benzolkernen gleichartig positiv oder gleichartig negativ. Für die Beurteilung der Struktur der mehrwertigen Atome wird dieser Satz nicht belanglos sein.

Nitrierung des *N*-Phenyl-pyridiniumnitrats.

Die *N*-Alkyl-pyridiniumsalze haben zwar den Charakter quartärer Ammoniumsalze, aber ihr Stickstoff ist nicht wie bei diesen streng fünfwertig, sondern eigentlich nur vierwertig ungesättigt. Durch Versuche von Elisabeth Spreckels ließ sich nachweisen, daß der Pyridinium-Stickstoff die Nitrogruppe im Phenyl-pyridinium¹⁸⁾ nach der *meta*-Stellung des Phenyls hinlenkt. Der Pyridin-Rest bleibt völlig unberührt¹⁹⁾. Der Beweis für die *meta*-Stellung der Nitrogruppe im Mononitrophenyl-pyridiniumnitrat ließ sich erbringen durch Synthese der 3 isomeren Nitrophenyl-pyridiniumsalze nach W. König²⁰⁾ aus Pyridin, Bromcyan und den 3 isomeren Nitrilanilinen, sodann durch Identifizierung der synthetischen *meta*-Nitroverbindung mit dem zuerst erhaltenen nitrierten Salz. Auch das Verhalten des *N*-Phenyl-pyridiniumbromids bei der Bromierung spricht für stark positive Wirkung des Stickstoffs auf das Phenyl.

Nitrierung des *N*-Phenyl- γ -pyridons.

Bei dem *N*-Phenyl-pyridon²¹⁾ könnte der Stickstoff je nach der Strukturformel, die man dieser Verbindung zuschreibt, eine Äußerung als Amin oder als Ammonium bei der Nitrierung des Phenyls zeigen. Der Amid- oder Amin-Stickstoff lenkt nach der *para-ortho*-Stellung, der Ammonium-Stickstoff nach der *meta*-Stellung²²⁾. Bei den Versuchen zur Nitrierung, welche Walter

¹⁶⁾ Z. 2, 2 [1866]. ¹⁷⁾ Ph. Ch. 105, 246 [1922].

¹⁸⁾ W. König, J. pr. [2] 69, 115, 70, 19 [1904]; Zincke, A. 330, 369, 333, 296 [1904].

¹⁹⁾ vergl. Pyridin-Struktur, B. 52, 279 [1919]. ²⁰⁾ a. a. O.

²¹⁾ Lerch, M. 5, 406 [1884]; Borsche und Bonacker, B. 54, 2678 [1921].

²²⁾ B. 52, 266 [1919].

König durchführte, entstand eine gut krystallisierende Mononitroverbindung des *N*-Phenyl-pyridons, deren Konstitution sich durch Spaltung nicht ermitteln ließ. Die Synthese des *m*-Nitrophenyl-pyridons aus Chelidonsäure und *m*-Nitranilin ergab, daß das durch Nitrierung erhaltene Derivat nicht identisch war mit dem synthetischen Produkt. Die Synthese von *p*- und *o*-Nitrophenyl-pyridon aus Chelidonsäure ließ sich nicht gut durchführen, wohl infolge der zu schwach aminischen Eigenschaften der entsprechenden Nitraniline. Wir schritten daher zur Reduktion des fraglichen nitrierten Phenyl-pyridons, zur Diazotierung des erhaltenen Amins, Kuppelung mit Phenol und zur Acetylierung sowie Benzoylierung des Oxyazofarbstoffs. Hierbei ergaben sich ein monotrop krystallin-flüssiges Acetat und ein enantiotrop krystallin-flüssiges Benzoat, woraus sich die *para*-Stellung der Nitrogruppe folgern läßt. Wir haben zur Bestätigung das Aminophenyl-pyridon in Chlorphenyl-pyridon verwandelt und dieses mit synthetisch aus *p*-Chlor-anilin und Chelidonsäure dargestelltem *p*-Chlorphenyl-pyridon identifiziert.

Die Versuche zeigen, daß das *N*-Phenyl-pyridon trotz der Gegenwart überschüssiger konz. Salpetersäure nicht als Ammoniumsalz, sondern als freies Pyridon, vermutlich in Form eines Amins nitriert wird, in welchem der Stickstoff negativ zum Phenyl steht. Die große Widerstandsfähigkeit des Phenyl-pyridons gegen Salpetersäure beweist indessen, daß in der Lösung vorwiegend ein Ammoniumsalz vorhanden ist, welches mit seinem positiven Stickstoff der Nitrierung (ebenso Nitrosierung und Kuppelung im Kern) widersteht, während eine sehr kleine Menge von durch Addenden-Dissoziation gebildetem, freiem Phenyl-pyridon nitriert wird, und zwar in *para*-Stellung zum Stickstoff. Die Versuche sprechen für eine amin-artige Konstitution des freien Pyridons und für eine Formulierung der Verbindungen mit Säuren als recht beständiger Ammoniumsalze.

Der Valenzwinkel am Stickstoff scheint im *N*-Phenyl-pyridon und im *N*-Phenyl-pyridinium wesentlich verschieden zu sein, denn im Gegensatz zum *para*-nitrierten Phenyl-pyridon ließen sich aus dem *para*-nitrierten Phenyl-pyridinium nach Versuchen von Ernst Fischer keine krystallin-flüssigen Abkömmlinge darstellen. Der Winkel würde demnach beim Phenyl-pyridon stumpfer und beim Phenyl-pyridiniumsalz spitzer sein, da das NO₃-Ion mehr Raum am Stickstoff des Pyridiniumnitrats erfordert als die entsprechende freie Valenz im Pyridon.

Verhalten von Methyl-pyridiniummethylsulfat gegen Brom und gegen Salpetersäure.

Die oben angegebenen Versuche mit *N*-Phenyl-pyridiniumsalzen zeigen deutlich, wie der Pyridinium-Teil des Moleküls trotz großer Empfindlichkeit gegen Alkalilauge von konz. Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen wird. Wir hielten es für bedeutsam genug, auch das Methyl-pyridiniumsalz zu prüfen. Elisabeth Spreckels hat das leicht zugängliche sirupöse Methylsulfat²³⁾ unter den verschiedensten Bedingungen im Rohr bei 100° zu bromieren und zu nitrieren versucht, doch blieb der Pyridin-Kern unangegriffen. Bei der Unterscheidung der Methylpyridinium- von den Pyridin-Salzen leistete ein

²³⁾ vergl. H. Decker und Kaufmann, J. pr. [2] 84, 436 [1911]. 28.8 ccm Dimethylsulfat und 24 ccm Pyridin, unter Kühlung vermischt, $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad erhitzt.

bei 188° schmelzendes Cadmiumjodid-Komplexsalz gute Dienste: $(C_5H_5N \cdot CH_3J)_2, CdJ_2$ ²⁴⁾. Bei der Umwandlung des Pyridin- in den Pyridinium-Stickstoff erfolgt in Übereinstimmung mit den früher begründeten Formeln²⁵⁾ kein Umschlag in den Beziehungen des Stickstoffs zu den übrigen Pyridin-Ringgliedern, so sehr auch im übrigen Phenyl und Methyl am Stickstoff den Charakter des Pyridins beeinflussen mögen.

Über die Zwischenbindung im Biphenyl.

Aus älteren und neueren Versuchen geht hervor, daß die Wirkung des Substituenten in einem der beiden Benzolkerne nicht fortgeleitet wird auf den andern Benzolkern des Biphenyls. Die Zwischenbindung verhält sich in vieler Hinsicht wie ein Isolator und ist von ganz anderer Art als die Bindungen innerhalb der beiden Benzolkerne. Jedes der beiden Phenyle wirkt auf das andere Phenyl wie ein negativer Substituent, also wie ein gewöhnlicher kohlenwasserstoff-haltiger Rest. Durch Versuche von Heinrich Hoffmann ließ sich Folgendes zeigen: das tertiäre *p*-Dimethylamino-biphenyl reagiert in der *p'*-Stellung weder mit salpetriger Säure noch mit Aryldiazoniumsalz; das quartäre *N*-Trimethyl-*p*-biphenyl-ammonium-nitrat nimmt bei der Nitrierung eine Nitrogruppe in der *p'*-Stellung auf, ebenso wie *p*-Mononitro-biphenyl: NO_2 ist in der Wirkung gleich $N(CH_3)_3$. Das bisher unbekannte *p*-Amino-*p'*-dimethylamino-biphenyl (*unsymm.* Dimethyl-benzidin) gibt keine Methylenblau-Reaktion mit Eisenchlorid-Schwefelwasserstoff; das orange-bräunliche *p*-Benzolazo-*p'*-amino-biphenyl, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, gibt mit konz. Schwefelsäure zwar eine rote Lösung, wird aber mit verd. Säuren entfärbt (das Monohydrochlorid sieht blaßgelb aus); im Gegensatz hierzu läßt das orangegelbe *p*-Biphenyl-azo-*N*-dimethyl-anilin, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, in normaler Weise ein dunkelviolettes Monohydrochlorid und mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Lösung entstehen. Nur bezüglich der Addukten-Entfärbung zeigte sich eine Analogie zwischen den Biphenyl- und den einfachen Benzol-Derivaten insofern, als das orangerote *p*-Nitro-*p'*-amino-biphenyl²⁶⁾ bzw. *p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-biphenyl durch Säuren ebenso entfärbt wird wie *p*-Nitranilin, *p*-Nitro-*N*-dimethyl-anilin, *p*-Nitro-*N*-benzyl-anilin, *p*-Nitro-benzyl-benzidin u. a.

Beschreibung der Versuche.

I. Nitrierung des Diphenyl-jodiniumnitrats.

(Bearbeitet mit Karl Büchner.)

Beim Eintragen des Nitrats in die 8-fache Menge konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) erfolgt keine Reaktion; nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei Zimmer-

²⁴⁾ Durch Kochen von aus wäßriger Lösung des Methylsulfats mit Kaliumtrijodid gefälltem Polyjodid mit Wasser entsteht das lösliche Methyl-pyridinium jodid (Schmp. 116°). Die Lösung des Jodids oder auch des Methylsulfats u. a. mit konz. CdJ_2 -KJ-Lösung gibt eine gelbe Fällung; nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser weiße, prismatische Tafeln und Blättchen; Schmp. 185—188°.

$(C_5H_5N, CH_3J)_2, CdJ_2$. Ber. Cd 13.9, J 62.9. Gef. Cd 13.8, 13.9, 14.2, J 62.5, 62.8.

Pyridin bildet mit CdJ_2, KJ weiße Nadeln; Schmp. etwa 167°.

²⁵⁾ B. 52, 279 [1919]. Die dort angegebene Formel IV enthält in ihrem inneren Teil einen Druckfehler: die Vorzeichen im Ring müssen abwechselnd positiv und negativ sein wie in der danebenstehenden Formel III.

²⁶⁾ Willstätter und Kalb, B. 39, 3479 [1906].

temperatur war der größte Teil unverändert. Mit einem Gemisch von gleichen Volumen konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) und konz. Schwefelsäure war bei 15—20° schon nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stchen die Hauptmenge des Nitrats nitriert, und das gut krystallisierende Nitro-nitrat ließ sich mit Wasser abscheiden; bei längerer Einwirkung der Salpetersäure (1—10 Tage) entstanden Zeretzungsprodukte und höher nitrierte Produkte (gef. 11.5% N).

Man bringt 10 g Diphenyl-jodiniumnitrat allmählich in ein Gemisch von 45 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) und 40 g konz. reiner Schwefelsäure, das man mit Wasser von 15—20° kühlt. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. trägt man die Reaktionsmischung in 250 ccm Eiswasser ein und saugt das gefällte Rohprodukt (10—11 g) ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 150 ccm heißem Wasser (unter Zusatz von Tierkohle) krystallisiert das *m*-Nitro-nitrat in weißen, zu Büscheln vereinten Nadelchen; Schmp. 194°. Aus den Mutterlaugen kann man noch beträchtliche Teile des Nitroprodukts mit Bromkalium als Bromid oder mit Jodkalium als Jodid fällen.

$C_{12}H_8O_7N_3J$. Ber. C 33.3, H 1.85, J 29.3, N 9.7. Gef. C 33.2, H 2.2, J 29.6, N 10.0, 9.9.

Die Verbindung wurde zum Vergleich aus *m*-Nitro-jodoso- und *m*-Nitro-jodo-benzol durch 3—4 stdg. Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser dargestellt²⁷⁾. Das mit Salpetersäure aus dem Filtrat gefällte Nitrat ist in allen Eigenschaften identisch mit dem durch Nitrierung gewonnenen, oben beschriebenen Nitrat; Schmp. 192—194°; Schmp. der Mischung beider war unverändert.

Wir haben zum Vergleich ferner dargestellt:

Jodid, aus heißer wäßriger Nitrat-Lösung und Jodkalium; gelblichweißes, krystallines Pulver; Schmelzpunkt unter Zersetzung in *m*-Nitro-jod-benzol bei 142—144°; färbt sich im Licht dunkler gelb und zersetzt sich dann bereits bei etwa 130°.

$C_{12}H_8O_4N_2J_2$. Ber. Ges.-Jod 51.0, Jod-Ion 25.5. Gef. Ges.-Jod 51.1, Jod-Ion 26.0.

Chlorid, in Wasser ziemlich schwerlösliche, weiße Nadelchen; schmilzt bei 209° (Willgerodt: 213°).

$C_{12}H_8O_4N_2ClJ$. Ber. J 31.3. Gef. J 31.2²⁸⁾.

Perchlorat, beim Eindampfen einer mit Überchlorsäure versetzten Nitrat-Lösung; weiße Krystalle; Schmp. etwa 188°; explodiert beim Erhitzen über der Flamme.

$C_{12}H_8O_8N_2ClJ$. Ber. J 27.0. Gef. J 26.6.

Pikrat, in kaltem Wasser schwer lösliche, gelbe, prismatische Krystalle; Schmp. etwa 194°.

$C_{18}H_{10}O_{11}N_5J$. Ber. J 21.2. Gef. J 21.5.

Zur Spaltung mit Alkalilauge wurden 3 g Nitrat (von der Nitrierung) mit 50 ccm 10-proz. Kalilauge zum Kochen erhitzt und destilliert unter tropfenweiser Wasserzugabe auf 50 ccm. Im Destillat sammelt sich *m*-Nitro-jod-benzol, farblose Blättchen, Schmp. 34°. Die gelbe alkalische Lösung wird auf Zusatz von verd. Salzsäure fast farblos und gibt beim Ausäthern ein rötlichbraunes Öl, aus dem sich beim Stehen im Vakuum gelbliche Krystalle von *m*-Nitro-phenol abscheiden; Schmp. 94—96°. *o*-Nitro-phenol war nicht einmal durch seinen Geruch nachzuweisen.

²⁷⁾ B. 40, 4066 [1907]. Die *p*-Nitrojodinium-Verbindung ist auf diesem Wege nicht zugänglich; vergl. B. 58, 1291 [1925].

²⁸⁾ Bestimmung und Trennung vom Chlor nach Baubigny und Chavanne, vergl. B. 52, 308 [1919].

II. Nitrierung des Diphenyl-bleidinitrats.

(Bearbeitet von Elisabeth Spreckels.)

4 g Dinitrat wurden mit 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) 3—4 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit war zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach Zusatz von wenig Wasser wurde das Nitroprodukt abgesaugt (3.5 g) und aus kochendem Eisessig umkrystallisiert (2.5 g): fast farblose Krystallwarzen oder auch Krystallblätter; explodiert beim Erhitzen bereits bei etwa 210°. Aus der salpetersauren Mutterlauge läßt sich der Rest des Nitroproduktes durch Abdampfen im Wasserbad gewinnen.

$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ber. C 25.0, H 1.4, N 9.7, Pb 36.0.
Gef. „ 25.7, 23.8, „ 2.7, 1.6, „ 9.1, „ 33.2.

Die Zusammensetzung nähert sich einem Dinitro-dinitrat. Durch 7-stdg. Erhitzen von 1 g dieses Präparates mit 2 ccm Brom im Rohr auf 100° bildet sich *m*-Brom-nitro-benzol, das beim Abdunsten des Broms und Auskochen des Brombleis mit Alkohol in fast reiner Form (Schmp. 54—56°) abgeschieden wurde; erhalten 0.5 g (ber. 0.7 g); Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 58°.

III. Nitrierung des Triphenyl-wismutdinitrats.

(Bearbeitet mit Ernst Schroedter.)

Triphenylwismut lieferte in ätherischer Lösung mit Brom das Dibromid, und dieses durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) im Wasserbad das Triphenyl-wismutdinitrat, das sich aus Alkohol umkrystallisieren ließ. Es verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen bei etwa 130° (ber. N 5.0; gef. N 5.2, 5.1). Die Nitrierung des Dinitrats beginnt bei der Einwirkung von konz. rauchender Salpetersäure bereits in der Kälte. Wir ließen die Lösung des Dinitrats (2.5 g) in rauchender, reiner Salpetersäure (25 g, spez. Gew. 1.52) 20—24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und brachten das Trinitroprodukt mit Eiswasser als weißen, flockigen Niederschlag zur Abscheidung (1.5 g). Es krystallisiert aus warmer Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) in gelblichweißen Nadeln²⁹⁾, verpufft bei etwa 145°; es ist schwer löslich in warmem Chloroform, Benzol u. a., löslich in Eisessig; kochendes Wasser, auch heißer Alkohol, wirken zersetzend ein (Geruch nach Nitrobenzol).

$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$. Ber. N 10.0, Bi 29.9. Gef. N 9.9, 10.1, Bi 30.1.

Die Stellung der Nitrogruppen ergibt sich aus dem Verhalten gegen überschüssiges Bromwasser, welches bei Zimmertemperatur in 3 Tagen allmählich und bei 100° im Rohr während 2—3 Stdn. spaltend einwirkt unter Bildung von *m*-Brom-nitro-benzol, Schmp. 56° (ber. N 6.9; gef. N 7.0).

IV. Nitrierung von Tetraphenylsilicium und Tetraphenylzinn.

(Bearbeitet von Karl Kunze und Ernst Schroedter.)

Das Tetranitro-tetraphenylsilicium hat Polis³⁰⁾ beschrieben, die Stellung der Nitrogruppen indessen nicht bestimmt. Erhitzt man das Nitroprodukt mit der 20-fachen Menge gesättigten Bromwassers unter Zusatz einiger Tropfen überschüssigen Broms 30—40 Stdn. im Rohr auf 100°, und

²⁹⁾ Diese Verbindung ist nicht identisch mit dem von Gillmeister beschriebenen Dinitro-triphenyl-wismutdinitrat, welches in warmem Chloroform löslich ist; vergl. B. 30, 2845 [1897].

³⁰⁾ B. 19, 1016 [1886].

destilliert man das von feinen, weißen Krystallen durchsetzte, harzige Reaktionsprodukt nach Zusatz von verd. Alkalilauge mit Wasserdampf, so geht nahezu reines *p*-Nitro-brom-benzol über; Schmp. 123°; 0.17 g aus 0.7 g Nitrophenyl-silicium; Schmp. 125° nach dem Ausäthern und Umkrystallisieren aus 60-proz. Alkohol.

Ähnlich wie Silicium verhält sich Zinn im Tetraphenylzinn. Beim allmählichen Eintragen von 1 g in ein Gemisch von 8 g rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) und 10 g konz. Schwefelsäure bei -5° bis 0° entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der beim Eingießen in 500 ccm Wasser ein flockiger, grauer oder brauner Niederschlag von rohem Tetranitro-tetraphenylzinn ausfällt; löslich in Pyridin und daraus mit verd. Säuren fällbar; sonst unlöslich, nicht krystallisierbar; nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther unschmelzbar; verpufft oberhalb 350°.

(C₆H₄.NO₂)₄Sn. Ber. N 9.2, Sn 19.6. Gef. N 9.4, 10.6, Sn 20.7.

Durch 60-stdg. Erhitzen mit der 40-fachen Menge Bromwasser (und Brom) im Rohr auf 100° ergab sich bei der Wasserdampf-Destillation neben öligen Produkten hauptsächlich festes *p*-Nitro-brom-benzol, Schmp. 125° nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist.

V. Nitrierung von Triphenyl-carbinol.

(Bearbeitet von Oswald Meißner.)

Läßt man eine Lösung von 0.5 g Carbinol in 5 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) 24 Stdn. stehen, so wird durch Wasser ein gelb-bräunliches oder braunrötliches, amorphes Produkt gefällt, das nach wiederholtem Lösen in Alkohol und Fällern mit Wasser etwa 4.5 % N enthält. Nach 5-stdg. Erwärmen der Lösung in Salpetersäure auf 60° oder auf 100° steigt der Stickstoff-Gehalt auf 8—9 % N (berechnet für Dinitro-carbinol 8.0 % N). Durch Eintragen von 10 g feingepulvertem Carbinol in ein mit Eis gekühltes Gemisch von 100 g konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) und 100 g konz. Schwefelsäure und durch Ausfällen mit Wasser (nach 1/4-stdg. Stehen der Lösung) erhält man schwach rötlich gefärbte, amorphe Produkte mit 11—12 % N (berechnet für Trinitro-carbinol 10.7 % N).

Die Produkte lösen sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe auf, zeigen also noch die Carbinol-Färbung mit Säuren; aus allen Lösungsmitteln scheiden sie sich als Lacke ab; sie erweichen beim Erhitzen allmählich ohne scharfen Schmelzpunkt. Auch durch Nitrieren des Triphenylmethyl-äthyläthers entsteht ein Lack.

Durch Reduktion des höchstnitrierten Carbinols mit Zinnchlorür in Chlorwasserstoff-Eisessig bildet sich ein amorphes Amin, das sich nicht in Fuchsin verwandeln läßt. Acetylierung desamins und auch des Nitro-carbinols ergibt gleichfalls lackartige Substanzen. Bei der Oxydation des Nitro-carbinols mit Chromsäure in kochendem Eisessig oder in Schwefelsäure bleibt ein Teil als gelbliches Harz (mit Wasser fällbar), ein anderer Teil wird zerstört; nach einer Nitro-benzoesäure wurde vergeblich durch Ausäthern der Lösungen gesucht.

VI. Nitrierung von Triphenyl-acetonitril.

(Bearbeitet mit Franz Caesar.)

Bei 1/4-stdg. Kochen des Nitrils mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) bildet sich ein Gemisch von gelblich-weißen, amorphen Nitroprodukten, die nach dem Waschen mit Wasser, Lösen in Aceton, Fällern mit Wasser und nach dem Trocknen bei 110° einen Gehalt an Stickstoff haben, der sich einem Dinitrokörper nähert (gef. N 11.9, 11.6%). Durch allmähliches Eintragen des Triphenyl-acetonitrils (2.5 g) in mit Wasser von etwa 15° gekühlte konz. rauchende Salpetersäure (15 ccm, spez. Gew. 1.51) bildet sich unter heftiger Reaktion ein Trinitrokörper, der nach 1/2-stdg. Stehen der roten Lösung mit

Wasser in Form gelber Flocken abgeschieden, mit Wasser gewaschen, durch Lösen in warmem Aceton und Einengen der Lösung gereinigt wurde. Die aus kaltem Aceton in nahezu weißen Flocken ausfallende Trinitroverbindung ist amorph, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther u. a.; sie erweicht beim Erhitzen allmählich und schmilzt bei 210–220° ohne Zersetzung; beim Erkalten der Schmelze bildet sich ein farbloses Glas, das beim Anwärmen nicht krystallinisch, sondern immer wieder amorph erstarrt.

$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{CN}$. Ber. C 59.4, H 3.0, N 13.9,

Gef. „ 58.3, 58.3, 58.6, „ 3.1, 2.9, 3.2, „ 13.6, 13.7.

Ber. Mol.-Gew. 404. Gef. Mol.-Gew. 358, 364 (Siedepunkts-Erhöhung in Benzol).

Die Lösungen in Aceton und in Benzol zeigen keine Fluorescenz und im Spalt-Ultramikroskop keinerlei kolloide Eigenschaften.

Triamino-triphenylacetonitril.

Durch die ziemlich einheitliche Beschaffenheit des Nitroproduktes ließen wir uns, trotz des lackartigen, unerfreulichen Aussehens, ermutigen, weiter damit zu arbeiten, zumal da bereits H. Müller³¹⁾ beim Hydrocyan-pararosanilin bemerkt, wie es eine Neigung zur Lackbildung habe. 5 g Trinitronitril wurden mit 35 g Zinnchlorür und 50 ccm konz. Salzsäure so lange gekocht, bis Lösung eintrat (5–6 Stdn.). Überschüssige Alkalilauge gibt eine weiße, flockige Fällung des Triamino-nitrils, das sich wegen seiner voluminösen Beschaffenheit nur nach dem Aufkochen filtrieren ließ (3.5 g). Nach wiederholter Lösung in wenig verd. Salzsäure und Fällung mit überschüssiger Kalilauge ließ es sich aus alkoholischer, schwach grün-bläulich fluoreszierender Lösung oder aus Aceton-Wasser in Form derber, farbloser, glänzender Krystalle ausscheiden, die oft etwas gelblich-bräunlich aussahen. Durch Reduktion des Nitroprodukts mit warmer, alkoholischer Schwefelammonium-Lösung gewinnt man dasselbe Triamino-nitril wie mit Zinnchlorür. Das Amino-nitril färbt sich beim Erhitzen allmählich bräunlich, bei etwa 250° rötlich, sintert bei 265° zusammen und schmilzt bei 280–290°. Aceton- und Benzol-Lösungen geben im Spalt-Ultramikroskop ein Fluorescenz-Band; die salzsaure, wäßrige Lösung des Amino-nitrils ist stark kolloid.

$(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C} \cdot \text{CN}$. Ber. C 76.4, H 5.7, N 17.8. Gef. C 76.2, H 5.9, N 17.3.

Die Rückführung des Triamino-nitrils in Triphenyl-acetonitril gelang durch Diazotierung und Reduktion mit Kupfer (3 g Amino-nitril, 8 ccm konz. Salzsäure, 60 ccm Alkohol, bei 0° Natriumnitrit zur Lösung, bis Überschuß nachweisbar; nach 1-stdg. Stehen Kupferpulver, aus Zink und CuSO_4 -Lösung, eintragen). Das anfangs ölige Reaktionsprodukt wurde in Benzol-Lösung mit Petroläther fraktioniert gefällt und krystallisiert. Nadelige Krystalle von Triphenyl-acetonitril aus wenig Eisessig, Schmp. 126°.

Die Acetylverbindung des Triamino-nitrils (2 g und 10 g Essigsäure-anhydrid bei 100°) löst sich in Aceton, Eisessig u. a., kommt stets als harter, durchscheinender Lack aus den kolloiden, blau-fluoreszierenden Lösungen heraus; erweicht bei 70–130° (gef. N 12.2).

Die gelbe Verbindung des Triamino-nitrils mit Anisaldehyd ist gleichfalls nicht krystallisierbar. Auch das durch Zersetzung der schwefelsauren Diazolösung erhaltene Produkt, vermutlich *p, p', p''*-Trioxy-triphenylacetonitril, war amorph, alkali-löslich.

³¹⁾ a. a. O.

Kuppelt man die salzsaure Diazolösung mit überschüssigem Phenol in Natronlauge, so erhält man eine rostbraune, flockige Oxyazoverbindung, wahrscheinlich $(\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}\cdot\text{CN}$; gereinigt durch Lösung in Alkalilauge und Fällung mit Kohlensäure, Essigsäure oder Salzsäure in der Hitze; erweicht gegen 170° und gibt zähe Flüssigkeit bei etwa 210° . (Gef. C 70.3, H 4.9, N 15.0, 14.5.) Die rotbraune Lösung in Aceton ist stark kolloid. Acetyl- und Benzoyl-Abkömmlinge des Oxyazokörpers sind nicht krystallisierbar.

Überführung des Triamino-nitrils in Parafuchsin gelingt durch Erhitzen des festen, salzsauren Triamino-nitrils, das beim Eindampfen des Triamins mit überschüssiger Salzsäure bei 110 – 130° amorph zurückbleibt, auf 170 – 220° . Durch Kochen der salzsauren Lösung bildet sich keine Spur von Fuchsin. Die beim Erhitzen des festen Hydrochlorids entweichenden Gase enthalten Cyanwasserstoff. In der gebildeten roten Masse befindet sich neben Fuchsin noch unverändertes Amino-nitril, das sich aus der Masse krystallinisch abscheiden und auch durch 16-stdg. Erhitzen des Hydrochlorids auf etwa 200° nicht völlig umwandeln ließ. Wir nehmen an, daß nur das Hydrochlorid des Amino-nitrils die Zersetzung erleidet, während das infolge von Addenden-Dissoziation unter Abspaltung von Chlorwasserstoff entstandene freie Amino-nitril bestehen bleibt. Das Fuchsin wurde mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln, auch spektralanalytisch, identifiziert.

p, p', p''-Triamino-triphenylacetoneitril, zum Vergleich aus Parafuchsin und Cyankalium hergestellt, stimmt in seinen wesentlichen Eigenschaften, auch in der Krystallform (aus Weingeist) mit dem oben erhaltenen Triamino-nitril überein. Die Krystalle sind pseudorhombisch ausgebildet, stark verzwillingt; Auslöschung in der Diagonale der Rhombenflächen; Achsenbild im konvergent-polarisierten Licht deutlich zweiachsig. Der Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt lag etwas höher bei dem Präparat aus Parafuchsin, gegen 315° ; allerdings beginnt die Zersetzung bereits oberhalb 240° und ist von der Art des Erhitzens abhängig. Ausgeschlossen ist nicht, daß das von der Nitrierung des Nitrils stammende Präparat geringe Mengen von *o*- oder *m*-Isomeren enthalten hat.

VII. Nitrierung des *N*-Phenyl-pyridiniumnitrats.

(Bearbeitet von Elisabeth Spreckels und Ernst Fischer.)

Das aus umkrystallisiertem HgCl_2 -Komplexsalz (Schmp. etwa 154°) durch Übersättigen mit Schwefelwasserstoff und durch Eindampfen der Lösung erhaltene Phenyl-pyridiniumchlorid³²⁾ wurde durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) in das Nitrat verwandelt. Dieses krystallisiert aus Alkohol-Äther in gelblich-weißen Nadeln; Schmp. 126° ; wird mit Alkalilauge rasch zersetzt unter Bräunung und Abscheidung brauner Harze. Erhitzt man das Nitrat (5 g) mit konz. rauchender Salpetersäure (15–20 ccm, spez. Gew. 1.51) im Rohr 6–12 Std. auf 100° , und verdampft man die Salpetersäure auf dem Wasserbade, so bleibt ein gelbbraunlicher, krystallinischer Rückstand, der hauptsächlich aus einem Gemisch von Nitronitrat und unverändertem Nitrat besteht. Man nimmt den Rückstand in kochendem 90-proz. Alkohol auf und gewinnt aus der Lösung beim Erkalten das rohe Nitro-nitrat (3.5 g); nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche oder nahezu farblose Nadeln (1.8 g); bräunt sich beim Erhitzen gegen 195° unter Sintern und schmilzt bei 204 – 208° ; schäumt oberhalb des Schmelzpunktes auf unter Zersetzung.

³²⁾ Phenyl-pyridiniumpikrat aus Alkohol, gelbe Nadeln; Schmp. 121° . (Gef. C 53.0, H 3.9, N 14.7.) Perchlorat, weiße prismatische Krystalle aus heißem Wasser; Schmp. 221° . (Gef. N 5.6.)

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NO}_3$. Ber. C 50.2, H 3.4, N 16.0. Gef. C 49.7, 49.8, H 3.7, N 15.9.

In den alkoholischen Mutterlaugen bleibt Nitro-nitrat und beim Eindampfen zuletzt auskrystallisierend, unverändertes, nicht nitriertes Nitrat (Schmp. 123—125°). Durch Nitrierung bei 160—170° kann man das letztere zwar nitrieren, gewinnt aber überdies höher nitrierte, nicht weiter untersuchte Produkte.

Das Nitro-nitrat ist gegen kalte Alkalilauge ein wenig beständiger, als das ursprüngliche, nicht nitrierte Nitrat. Das HgCl_2 -Komplexsalz des Nitro-chlorids schmilzt nach vorhergehendem Sintern (162°) bei 165—168°. Das aus bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom abgeschiedene Nitro-tribromid krystallisiert aus Alkohol in orangegelben Blättchen oder flachen Nadeln und schmilzt bei etwa 117° nach vorhergehendem Erweichen bei 113°.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. Ber. Ges.-Brom 54.4, Perbrom 36.3. Gef. Ges.-Brom 54.7, Perbrom 34.4.

Das Perbromid aus dem nicht nitrierten Phenyl-pyridinium schmilzt bei 111—113°. Misch-Schmelzpunkt beider lag bei 85—90°. Durch Zinnchlorür-Salzsäure läßt sich das Nitro-nitrat in ein Amino-chlorid verwandeln, das sich als Zinn-Komplexsalz abscheidet; das aus Alkohol in braugelben Nadeln krystallisierende Aminobromid-perbromid schmolz bei 172—175°.

Wesentlich war, die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, die sich durch Vergleich unseres Nitroproduktes mit den nach dem Verfahren von W. König³³⁾ mittels der drei Nitraniline dargestellten drei Nitrophenylpyridiniumsalzen ergeben mußte. Der Vergleich lehrt, daß das durch Nitrierung gewonnene, oben beschriebene Nitro-nitrat mit der *m*-Nitroverbindung identisch ist.

p-Nitrophenyl-pyridiniumnitrat: Aus 55 g *p*-Nitranilin und 16 g Pyridin in 400 ccm Alkohol; dazu bei 60° das nach R. Scholl³⁴⁾ bereitete Bromcyan-KBr-Gemisch aus 15 g KCN, 36 g Brom und 40 ccm Wasser; Zerlegung des erhaltenen, schlecht filtrierbaren braunroten Farbstoffes³⁵⁾ durch 6—10-stdg. Kochen mit 200 ccm Alkohol und 100 ccm rauchender Salzsäure bis zur vollständigen Lösung; Abdestillieren von Alkohol und Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade; Rückstand mit 500 ccm Wasser aufnehmen, mit Tierkohle entfärben und kalt filtrieren vom ungelösten *p*-Nitranilin; Abscheidung des Pyridiniumsalzes durch allmählichen Zusatz von Quecksilberchlorid [HgCl_2 -Komplexsalz unter Wasser mit H_2S zerlegen]; oder Fällung der kalten, wäßrigen Lösung mit überschüssigem Brom, bis kein krystallinischer, gelber Niederschlag mehr entsteht, Gemisch von Nitrophenyl-pyridiniumperbromid und Dibrom-nitranilin abnutschen und mit 500 ccm verd. Salpetersäure kochen, bis das freie Brom entfernt ist; salpetersaure Lösung, filtriert vom Brom-nitranilin, eingedampft, erstarrt in der Kälte zu krystallinischer Masse von *p*-Nitrophenyl-pyridiniumnitrat (erhalten 15 g). Dieses ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert aus Alkohol in wenig gelblich gefärbten Nadeln; Schmp. 174—177°.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 50.2, H 3.4, N 16.0. Gef. C 49.8, 50.1, H 4.5, 4.0, N 16.3, 16.3, 15.9.

Das Chlorid aus dem HgCl_2 -Komplexsalz krystallisiert aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln; enthält gewöhnlich noch Bromid und Nitrat.

Das Perbromid schmilzt bei etwa 165°, das Pikrat (lange, gelbe Nadeln) bei 147° und das Perchlorat bei etwa 176°.

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{ClO}_4$. Ber. C 43.9, H 3.0. Gef. C 44.4, H 3.4.

³³⁾ a. a. O.

³⁴⁾ B. 29, 1823 [1896].

³⁵⁾ W. König, J. pr. [2] 70, 28.

Die Salze werden durch Alkalilauge sofort dunkel violett-braun oder schwarz gefärbt.

p-Aminophenyl-pyridiniumsalze³⁶⁾ entstehen durch Reduktion der *p*-Nitrosalze mit wäßrig-salzsaurer Zinnchlorür-Lösung. Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat zuletzt im Vakuum ein. Durch Ausziehen des bräunlichen Rückstandes mit Alkohol (unter Zusatz von verd. Salpetersäure) gewinnt man das Nitrat des Aminophenyl-pyridiniumnitrats in feinen, weißen Nadeln; beginnt bei etwa 200° zu schmelzen und zersetzt sich oberhalb 210°; in kaltem Wasser löslich mit gelber Farbe; es wird durch Alkalilauge sofort gelb bis braun gefärbt, dann bilden sich schwarze Flocken, die sich mit Salzsäure rot färben. Pikrat des Aminophenyl-pyridiniumpikrats krystallisiert aus Wasser, schmilzt bei 158—161°.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 43.9, H 2.6, N 17.8. Gef. C 43.5, H 3.1, N 17.6.

Salzsaures Aminophenyl-pyridiniumchlorid, aus salzsaurer Lösung mit Aceton gefällt; weißes Krystallpulver; verfärbt und zersetzt sich oberhalb 190°; schwer löslich in Äther und Eisessig; leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe.

$C_{11}H_{12}N_2Cl_2$. Ber. Cl 29.2. Gef. Cl 30.4.

Seine gelbe, wäßrige Lösung wird durch verd. Salzsäure völlig entfärbt; Eisenoxydsalz gibt eine violette Lösung; H_2S und $FeCl_3$ grüne, dann blaue Lösung (vergl. Methylenblau); diazotiert und mit β -Naphthol, Phenol oder *N*-Dimethyl-anilin gekuppelt; rote und braune Azofarbstoffe.

p-Äthoxyphenyl-pyridiniumsalze wurden zum Vergleich mit den später beschriebenen Pyridonen dargestellt sowohl nach dem Verfahren von Zincke³⁷⁾ als auch nach W. König³⁸⁾. Das $HgCl_2$ -Komplexsalz³⁹⁾, welches zur Abscheidung diente, krystallisiert aus wäßriger Salzsäure in haarfeinen Nadelchen. Chlorid' aus Alkohol-Äther weiße Nadelchen; Schmelzpunkt nach dem Trocknen über $CaCl_2$ etwa 118°; es enthält 1 oder $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (gef. H_2O 4.0% (bei 100°), Cl 14.4%). Perchlorat aus heißem Wasser glänzende Blättchen; Schmp. 134°.

$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot C_5H_5N \cdot ClO_4$. Ber. C 52.1, H 4.7, N 4.7. Gef. C 52.0, H 5.3, N 5.1.

Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 139°.

$C_{19}H_{16}O_8N_4$. Ber. N 13.1. Gef. N 12.7.

Bromid, weiße Krystalle; enthält 1 Mol. H_2O .

$C_{13}H_{14}ONBr + H_2O$. Ber. C 52.4, H 5.4, Br 26.8.

Gef. „ 52.0, 53.0, „ 5.6, 5.6, „ 26.4, 27.6.

Bei der Abscheidung des Chlorids nach dem Bromcyan-Verfahren entstehen Gemische von Bromid und Chlorid. Eingehender untersucht wurden auch die analogen Methoxyverbindungen, die Phenylpyridinium-*p*-carbonsäure und ihr Äthylester⁴⁰⁾.

m-Nitrophenyl-pyridiniumnitrat: Wir erhielten aus 38 g *m*-Nitroanilin, 11 g Pyridin in 500 ccm Weingeist und 10 g KCN in 80 ccm Wasser mit 4.7 ccm Brom bei 20° 57 g braunroten Farbstoff, der zur Spaltung mit 200 ccm Alkohol und 100 ccm konz. Salzsäure 3—4 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurde. Man destilliert den Alkohol möglichst ab und gewinnt mit

³⁶⁾ vergl. Ernst Fischer, Dissertat., Halle 1923.

³⁷⁾ A. 333, 318 und 330 [1904]. ³⁸⁾ J. pr. [2] 69, 130 [1904].

³⁹⁾ Die $HgCl_2$ -Komplexsalze enthalten nach dem Umkrystallisieren aus Salzsäure meist 1 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. Phenyl-pyridiniumsalz.

⁴⁰⁾ Ernst Fischer, Dissertat., Halle 1923.

HgCl₂-Lösung ein krystallinisches, weiß-gelbliches Komplexsalz, das nach dem Umkrystallisieren (aus siedendem Wasser, Schmp. bei 165—167°), nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und nach dem Eindampfen der wäßrigen Lösung mit Salpetersäure etwa 5 g gelbes *m*-Nitrophenyl-pyridiniumnitrat ergibt. Dieses Nitro-nitrat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol (3.8 g) bei 206—208° unter Braunfärbung und Aufschäumen (Sintern bei etwa 196°).

C₁₁H₉O₅N₃. Ber. C 50.2, H 3.4, N 16.0. Gef. C 49.8, 50.2, H 3.5, 3.9, N 15.5, 15.8.

Das Nitro-tribromid, orange-gelbe, blättrige Nadeln (aus Alkohol) schmilzt bei 116—118° nach vorhergehendem Erweichen bei 114°. Beide sind identisch mit den durch Nitrierung gewonnenen Präparaten und geben, mit diesen gemischt, keine wesentliche Schmelzpunkts-Erniedrigung.

o-Nitrophenyl-pyridiniumnitrat wurde ähnlich dargestellt wie die Isomeren. Die Spaltung des roten Farbstoffes mit alkohol.Salzsäure schien leichter zu erfolgen als bei der *p*- und *m*-Verbindung. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine Fällung von unverändertem *o*-Nitranilin. Im Filtrat gibt HgCl₂ ein gelbliches Komplexsalz, Schmp. etwa 190°. Das *o*-Nitro-nitrat, aus Alkohol krystallisiert (gelbliche Warzen), schmilzt bei 182—186° (unt. Zers.) (gef. N 16.0), das Bromid-Perbromid bei 90—93°. Beide sind gänzlich verschieden von dem durch Nitrierung gewonnenen Nitroprodukt.

VIII. Nitrierung des *N*-Phenyl- γ -pyridons.

(Bearbeitet von Walter König und Ernst Fischer.)

Daß das Phenyl-pyridon sich entgegen einer älteren Angabe von Lerch⁴¹⁾ mit Säuren verbindet, ist inzwischen von Borsche⁴²⁾ und von Smirnoff⁴³⁾ erwiesen worden. Wir können dem hinzufügen, daß die Säure-Verbindungen gegen Wasser und Lösungsmittel verhältnismäßig recht beständig sind. Die aminischen Eigenschaften des Phenyl-pyridons scheinen stärker zu sein als die der Dialphyl-aniline; gleichwohl reagiert die wäßrige Lösung des Phenyl-pyridon-Hydrochlorids u. a. sauer.

Das krystallwasser-haltige Phenyl-pyridon (+ 2H₂O) schmilzt bei etwa 101°, das bei 90—100° entwässerte und durch Sublimation gereinigte Präparat bei 127°.

Das Hydrochlorid, weiße Nadeln aus verd. Salzsäure, enthält 1 Mol. Krystallwasser, das oberhalb 100—110° entweicht; Schmp. etwa 192°.

C₁₁H₉ON, HCl + H₂O. Ber. Cl 15.7, H₂O 8.0. Gef. Cl 15.9, H₂O (bei 120—130°) 8.2.

Auch Nitrat und Perchlorat scheinen neben 1 Äquivalent Säure 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten. Das Nitrat (gelbliche Nadeln) schmilzt bei 88°. C₁₁H₉ON, NO₃H + H₂O gab bei 90—100° einen Gewichtsverlust von 7.1 % H₂O, und der entwässerte Rückstand enthielt 12.1 % N (ber. H₂O 7.2, N 12.0).

Das Perchlorat (weiße Nadeln) sintert durch Wasserverlust bei etwa 100° und schmilzt bei 164°.

C₁₁H₉ON, HClO₄ + H₂O. Ber. C 45.6, H 4.1, N 4.8. Gef. C 45.7, H 4.4, N 4.5.

Das Pikrat, gelbe, flache Nadeln aus Wasser, Schmp. 193°. Mit HgCl₂ bildet sich ein bei etwa 118° schmelzendes Komplexsalz (weiße Nadeln). Aus kochender Kalilauge krystallisiert *N*-Phenyl-pyridon unverändert aus (Gegensatz zu *N*-Phenyl-pyridinium).

⁴¹⁾ M. 5, 406—408 [1884]. Zur Darstellung wurde die Schmelze aus 15 g Chelidonsäure und 12.5 g Anilin mit Wasser destilliert, um das unveränderte Anilin zu beseitigen; das wäßrige, mit Tierkohle entfärbte Filtrat gibt eine Ausbeute an 11 g krystallisiertem Phenyl-pyridon; eine Vakuum-Destillation war nicht nötig.

⁴²⁾ B. 54, 2678 [1921]. ⁴³⁾ Helv. 4, 599 [1921].

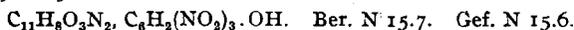
Beim Zusammenbringen mit Salpetersäure erwiesen sich schwächer konzentrierte Mischungen sehr bald als wirkungslos. Mit einem großen Überschuß von heißer, rauchender Salpetersäure wird das Phenyl-pyridon nitriert. Man erhitzt die Mischung von 10 g Phenyl-pyridon und 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) entweder 2—3 Stdn. unter Rückfluß, oder man dampft sie auf dem Wasserbade in offener Schale zur Trockne ein. Beim Verreiben des Rückstandes mit 10 ccm Wasser scheidet sich ein flockiger Niederschlag des *p*-Nitro-nitrats ab (12.7 g). Gelbe Nadeln aus heißem Wasser; Schmp. 146°.



Ber. C 44.4, H 3.7, N 14.1, H₂O 6.1.

Gef. „ 44.6, 45.0, „ 4.1, 4.5, „ 14.2, „ 6.4 (bei 120—130°).

Perchlorat des *p*-Nitrophenyl-pyridons, weiße Nadeln aus heißem Wasser; Schmp. etwa 245°. Pikrat, gelbe Nadeln, löslich in Alkohol und in heißem Wasser; Schmp. etwa 190—192°.

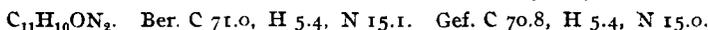


p-Nitrophenyl-pyridon entsteht bei der Zerlegung der Salze durch Ammoniak; schwach gelbliche Nadeln aus heißem Wasser; Schmp. 202°; enthält 1 Mol. Krystallwasser (ber. H₂O 7.7; gef. H₂O 7.3 bei 120°).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ (bei 120° getrocknet). Ber. C 61.1, H 3.7, N 13.0. Gef. C 60.7, H 3.9, N 13.4.

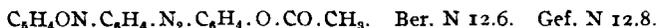
Die Verbindung ließ sich nicht durch Erhitzen von Chelidonsäure mit *p*-Nitranilin darstellen (auch nicht nach dem später für das *m*-Nitrophenyl-pyridon angegebenen Verfahren); es entstanden harzige und kohlige Massen. Durch 4 Tage dauerndes Kochen mit 50-proz. Kalilauge (im Kupferkolben) oder mit 70-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß entstanden aus dem Nitrophenyl-pyridon harzige Zersetzungsprodukte.

p-Aminophenyl-pyridon bildet sich aus der *p*-Nitroverbindung (6 g) während 8-tägigen Stehens mit Zinnchlorür (21 g) in Eisessig (50 ccm) und Chlorwasserstoff. Man zerlegt das abgeschiedene Zinn-Komplexsalz mit starker Alkalilauge und entzieht (ohne mit Wasser auszuwaschen) dem Rückstand das Amin mit kochendem Alkohol; lange, farblose Nadeln oder Prismen aus Alkohol oder aus wenig Wasser (erhalten 3.5 g); schwer löslich in Äther; Schmp. auffallend hoch bei 260—270° (unter Zersetzung).

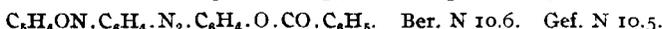


Es gibt mit HNO₂ und alkalischer β -Naphthol-Lösung einen Azofarbstoff.

In salzsaurer Lösung wurde es mit Natriumnitrit diazotiert und mit Phenol in Natronlauge gekuppelt: ausgeschiedenes Natriumsalz mit Essigsäure zerlegen und braunen Oxyazokörper mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid in der Hitze acetylieren; orange-farbige Acetylverbindung aus Eisessig undeutlich kristallinisch; Schmp. etwa 250° (unt. Zers.); schwach monotrop kristallin-flüssig (beim ersten Aufschmelzen unter Vermeidung von Überhitzung).



Durch Benzoylierung des in Pyridin gelösten Oxyazokörpers entstand ein aus Alkohol kristallisierendes orangegelbes Benzoat; enantiotrop kristallin-flüssig; 2 kristallin-feste Phasen; I. Schmp. etwa 263°, II. Schmp. etwa 250°.



p-Chlorphenyl-pyridon: a) Aus dem von der Nitrierung und der Reduktion stammenden Aminophenyl-pyridon (siehe oben) durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und durch Zersetzung mit Kupferchlorür. Das mittels Schwefelwasserstoffs vom Kupfer befreite salzsaure Filtrat gab nach dem Eindampfen auf Zusatz von Ammoniak einen gelben, kristallinen Nieder-

schlag; aus heißem Wasser (und Tierkohle) farblose Nadeln; Schmp. 105°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.



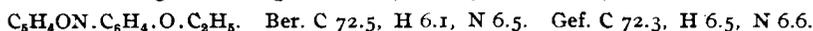
b) Aus 2 g Chelidonsäure und 2.8 g *p*-Chlor-anilin durch Erhitzen auf 160—170° bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung; braune Schmelze liefert durch Auskochen mit Wasser (und Tierkohle) weiße Nadeln; Schmp. 105°; erhalten 1.4 g; identisch mit dem Präparat a (gef. N 6.7).

p-Oxyphenyl-pyridon: Aus dem Amin durch Diazotierung und Zersetzung in verd. salzsaurer Lösung; Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne; Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Alkohol, der beim Einengen und Erkalten nach Zusatz von wäßriger Natriumacetat-Lösung braune Blättchen ergibt; Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser (und Tierkohle); citronengelbe, glänzende Blättchen; zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 200°; löslich mit gelber Farbe in Alkalilauge, durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung fällbar; alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braun.



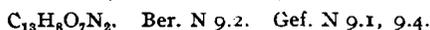
Die Äthylierung und Methylierung des Phenols ist mißlungen infolge der Bildung harziger Produkte.

p-Äthoxyphenyl-pyridon erhält man in sehr dürftiger Ausbeute (etwa 20% d. Th.) aus Chelidonsäure (1 Mol.) und *p*-Phenetidin (2 Mol.) durch Erhitzen auf 130—170° bis zur Beendigung der lebhaften CO₂-Entwicklung; pechartige Masse mit heißem Wasser ausziehen, Filtrat ausäthern (um Phenetidin zu entfernen) und einengen; zuerst krystallisiert unveränderte Chelidonsäure, dann bildet sich ein Öl, das in der Kälte krystallinisch erstarrt; Krystallmasse mit Alkohol auskochen (Chelidonsäure bleibt zurück); aus dem kalten alkohol. Filtrat beim Abdestillieren harziger Rückstand von Äthoxyphenyl-pyridon; auf Ton abstreichen; aus Benzol umkrystallisieren; farblose, derbe Krystalle; Schmp. 154—156° (unzersetzt, Unterkühlung der amorphen Schmelze); aus heißem Wasser lange, haarartige Nadeln (mit Krystallwasser?).

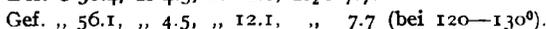
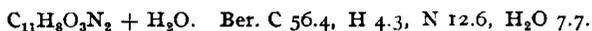


Das Äthoxyphenyl-pyridon gibt ein Perchlorat; farblose Nadeln aus Wasser; Schmp. 195° (ber. N 4.4; gef. N 4.7).

m-Nitrophenyl-pyridon ließ sich kaum beim direkten Schmelzen von 1 Mol. Chelidonsäure mit 2 Mol. *m*-Nitranilin abscheiden. Durch 2-stdg. Kochen von 4 g Säure mit 5.6 g Amin in 100 ccm Wasser unter Rückfluß bildet sich beim Erkalten mit verd. Salzsäure gelblich-weißer Niederschlag eines Zwischenproduktes, *m*-Nitrophenylamid-chelidonsäure; weiße Nadeln aus Alkohol (und Tierkohle).



Erhitzt man dieses Zwischenprodukt im Bad auf 160—180°, bis die braune Schmelze ruhig fließt, so wird durch Auskochen mit Wasser (und Tierkohle) das *m*-Nitrophenyl-pyridon in gelblichen, glänzenden Nadeln gewonnen; leicht löslich in Alkohol; Schmp. etwa 210°; erhalten 1.2 g aus 4.6 g Chelidonsäure.



Das Perchlorat, weiße Nadeln, schmilzt bei ungefähr 176° (ber. N 10.5; gef. N 10.2), das Pikrat, gelbe Nadeln, bei etwa 175° (ber. N 15.7; gef. N 15.5).

N-Phenyl- γ -chlor-pyridiniumchlorid entsteht aus Phenyl-pyridon (3 g) und 11.5 ccm Thionylchlorid bei 3-stdg. Kochen unter Rückfluß im Bad von 130—140°. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids im Vakuum erstarrt der Rückstand nach mehrtägigem Stehen über Ätzkalk und läßt sich aus Äther-Alkohol umkrystallisieren

(erhalten 2.1 g); leicht löslich in Wasser; das Chlorid schmilzt bei etwa 116° (Sintern bei 83°); wahrscheinlich enthält es 2 Mol. Krystallwasser; mit kalter Natronlauge bildet es sehr bald ein braunes Harz.

$C_{11}H_9ClN.Cl + 2H_2O$. Ber. C 50.4, H 5.0, N 5.3, Cl (Ion) 13.6, Cl (gesamt) 27.1,
Gef. „ 50.6, „ 5.2, „ 5.7, „ „ 13.1, „ „ 27.3,
Ber. H_2O 13.7. Gef. H_2O (bei 105°) 13.0.

Mit $HgCl_2$ bildet das Chlorid ein schwerlösliches Komplexsalz; weiße Nadeln, Schmp. etwa 180°. Perchlorat scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Chlorids mit Perchlorsäure-Lösung aus; weiße Nadeln, Schmp. 210°.

$C_{11}H_9ClN.ClO_4$. Ber. C 45.5, H 3.1, N 4.8. Gef. C 45.9, H 3.2, N 5.0.

Pikrat, aus alkohol. Lösung des Chlorids; gelbe Nadeln; Schmp. 155—158°.

$C_{11}H_9ClN.O_6C_2H_3(NO_2)_3$. Ber. C 48.7, H 2.6, N 13.4, Cl 8.5.
Gef. „ 49.5, „ 2.9, „ 13.1, „ 8.3.

Tribromid, aus alkohol. Lösung mit HBr , Brom; gelbe, glänzende Krystalle, Schmp. 137°.

$C_{11}H_9ClN.Br_3$. Ges.-Brom. Ber. 55.8. Gef. 55.7.

Vergleich von Phenyl-pyridon und Phenyl-pyridiniumsalz in ihrer physiologischen Wirkung: Da quartäre Ammoniumverbindungen eine spezifische Curare-Wirkung äußern, so waren die Pyridone, sofern man ihnen eine Formel ähnlich dem quartären Ammonium zuschreibt, durch ihre physiologische Äußerung zu kennzeichnen. Die Versuche, welche Hr. Prof. M. Kochmann im Pharmakologischen Institut zu Halle so freundlich war ausführen zu lassen, ergaben Folgendes:

„Phenyl-pyridiniumsalze haben bei Fröschen die charakteristische Curare-Wirkung: Lähmung der motorischen Nerven und Tod durch Versagen der Atmung. Phenyl-pyridon war zu wenig löslich in Wasser, um Versuche damit auszuführen. Dagegen zeigte sich das Äthoxyphenyl-pyridon hinreichend löslich. 0.01 und 0.02 g in 1-proz. Lösung bewirkten innerhalb 15 Min. ohne vorherige sichtbare Erregung vollkommene Lähmung. Der periphere Nerv und die Muskulatur sind gut erregbar. Das Herz steht in Erschlaffung still, antwortet aber noch auf mechanischen Reiz mit Zusammenziehung. Es handelt sich also um ein Gift, das eine zentral bedingte Lähmung hervorruft. Eine Curare-Wirkung liegt mithin nicht vor.“ Das Pyridon hat nicht die Wirkung einer quartären Ammoniumverbindung; der Versuch spricht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Nitrierung gegen jene Formulierung.

IX. Über das Biphenyl.

(Bearbeitet von Heinrich Hoffmann.)

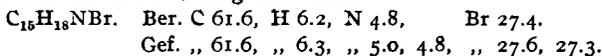
p-Dimethylamino-biphenyl bildet sich nach Keller⁴⁴⁾ als Hauptprodukt beim Schütteln von Dimethylsulfat mit *p*-Amino-biphenyl in wäßriger, carbonat-alkalischer Suspension: nahezu farblose Blättchen, Schmp. 126°. Salpetrige Säure wirkt sehr leicht nitrierend auf den durch die Aminogruppe aktivierten Benzolkern ein: 1-Dimethylamino-2-nitro-biphenyl (Schmp. 84°). Diazobenzolchlorid gab in essigsaurer Lösung des dimethyliertenamins (in Gegenwart von Natriumacetat) eine rotbraune, schmierige Masse, aus der sich ein einheitlicher Körper nicht abscheiden ließ.

Biphenyl-*p*-trimethylammoniumsalz befindet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des *p*-Dimethylamino-biphenyls und läßt sich mit Bromkalium ausfällen. Größere Mengen gewinnt man durch Zusatz von überschüssigem Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat zu der im Wasserbad erhitzten Suspension von 10 g *p*-Amino-biphenyl in 150 ccm Wasser unter

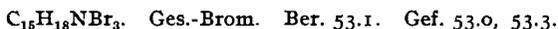
⁴⁴⁾ Keller, Dissertat., München 1911.

Turbinieren, bis die methylierten Amine in Lösung gegangen sind (nach 2–3 Stdn.). Die alkalische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und in der Kälte mit Bromkalium versetzt. Durch Eindampfen des Filtrats von ausgeschiedenem quartären Bromid erhält man das Bromid in annähernd theoretischer Ausbeute. Das Chlorid ist in Wasser leicht löslich.

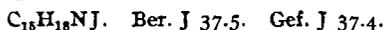
Bromid, farblose glänzende Blättchen aus heißem Wasser oder Alkohol, Schmp. etwa 222° (unt. Zers., Sintern bei 210°). Salpetrige Säure wirkt weder nitrierend noch nitrosierend ein auf die saure Lösung des Salzes.



Tribromid, aus der wäßrigen Lösung des Bromids mit überschüssigem Brom gefällt in gelben Flocken; aus Alkohol (mit wenig Brom) goldgelbe Blättchen; Schmp. etwa 188° (unt. Zers.); verwandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in das Monobromid.



Jodid, aus der Lösung des Methylsulfats mit Jodkalium; glänzende, weiße Blättchen aus heißem Wasser; Schmp. etwa 220° (unt. Zers., Sintern bei 208°).

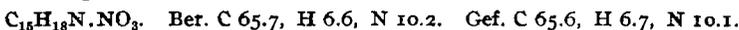


Pikrat, aus essigsaurer Lösung mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung; gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. etwa 310° (unt. Zers.).

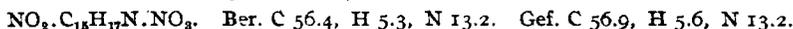


Perchlorat, kleine, weiße Blättchen aus Alkohol; zersetzt sich oberhalb 300°; verpufft beim raschen Erhitzen.

Nitrat, durch Eindampfen des Bromids mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Entfernung des Broms; weiße Blättchen oder Tafeln aus heißem Wasser oder Alkohol; Schmp. etwa 255° (unt. Zers., Sintern bei 230°). Da es in kaltem Wasser nicht leicht löslich ist, kann es unmittelbar aus der Methylsulfat-Lösung mit Salpetersäure oder Nitraten abgeschieden werden.

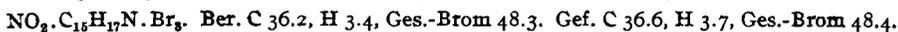


Nitrierung des Biphenyl-*p*-trimethylammoniumnitrats: Man trägt 5 g Nitrat (unter Kühlung mit kaltem Wasser) allmählich in 10 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) ein, so daß die Temperatur nicht über 70° steigt. Nach 3-stdg. Stehen und Erkalten verdünnt man allmählich mit Eiswasser (bis zu 50 ccm), wobei das Nitrat des *p'*-Nitroammoniums auskrystallisiert; weiße, prismatische Krystalle aus Alkohol oder warmem Wasser; erhalten 20% der Theorie; Schmp. etwa 235° (unter Zersetzung, Sintern und Rotfärbung bei 212°).

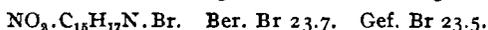


Beim Eindampfen der salpetersauren Mutterlaugen scheiden sich gelbe, schmierige Massen ab (Gemisch von *ortho*- und *para*-Nitrokörpern?).

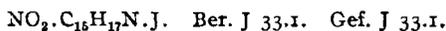
Nitro-tribromid, aus der ursprünglichen Nitrierungsmischung oder aus dem Nitro-nitrat mit Bromwasser und Bromkalium; gelbe Flocken; aus Alkohol krystallisieren gelbe, glänzende Blättchen; Schmp. etwa 198° (unt. Zers.).



Nitro-monobromid, durch Kochen des Tribromids mit Wasser oder durch Fällung des Nitrierungsgemisches mit KBr-Lösung; weiße, prismatische Krystalle; Schmp. etwa 243° (unt. Zers., Rotfärbung und Gasentwicklung, Sintern bei etwa 165°)



Nitro-monojodid, Fällung mit KJ; weiße Blättchen (Gelbfärbung beim Trocknen); Schmp. etwa 246° (unt. Zers.).



Nitro-pikrat, gelbe Prismen, zersetzt sich unter schwacher Verpuffung bei etwa 200°.

p'-Nitro-*p*-dimethylamino-biphenyl wurde, um die Stellung der Nitrogruppe im quartären Salz zu finden, a) aus diesem selbst, b) aus dem bekannten *p*, *p'*-Dinitro-biphenyl gewonnen.

a) Je 2 g Nitro-trimethylammoniummonobromid wurden im Bad auf 240—260° erhitzt bis zur Beendigung der Entwicklung von Brommethyl. In dem salzsauren, filtrierten Auszug der braunroten Schmelze gibt Ammoniak einen gelbroten, flockigen Niederschlag des Nitro-amins; gelbrote Blättchen aus heißem Alkohol; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; Schmp. etwa 244° (erhalten 0.5 g aus 6 g Nitro-bromid).

$O_2N.C_{14}H_{14}N$. Ber. C 69.4, H 5.8, N 11.6. Gef. C 69.2, H 6.3, N 11.7, 11.9.

Die aminischen Eigenschaften und auch die rötliche Farbe sind im Vergleich mit denen des *p'*-Nitro-*p*-amino-biphenyls⁴⁵⁾ verstärkt (wie gewöhnlich durch Methylierung der Amine). Die Lösungen des gelbroten Nitro-dimethyl-amins in verd. Mineralsäuren sind nahezu farblos. Die Abscheidung eines Hydrochlorids mißlang jedoch: mit trockenem HCl-Gas scheidet sich in der Petroläther- oder Benzol-Lösung des dimethylierten Amins nur wenig gallertartige, fast farblose oder etwas rötliche Masse ab; durch Eindunsten der farblosen, rauchenden Lösung bis zur Trockne (im Exsiccator) entstand zum Teil rotes Amin.

b) Aus *p*, *p'*-Dinitro-biphenyl durch einseitige Reduktion, Überführung in das von Willstätter⁴⁶⁾ beschriebene *p'*-Nitro-*p*-amino-biphenyl und durch Methylierung des letzteren.

Hydrochlorid des *p'*-Nitro-*p*-amino-biphenyls: Das nicht methylierte Nitro-amin wird von verd. Mineralsäuren schwerer gelöst und entfärbt als das dimethylierte Nitro-amin. Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die warme Toluol-Lösung des Nitro-amins fällt zunächst ein pulveriges, orangefelbes Gemisch von Hydrochlorid und freiem Amin aus (Verbindung beider?), welches beim Erkalten des Toluols mit überschüssigem HCl-Gas fast weiß erscheint. Es läßt sich leicht trennen und abnutschen und zur Reinigung des Nitro-amins verwenden. Die „weiße“ Fällung ist das eigentliche Monohydrochlorid, während die farbigen Fällungen weniger als 1 Mol. HCl enthalten.

$O_2N.C_{12}H_9.NH_2.HCl$. Ber. Cl 14.2. Gef. Cl 14.0, 9.4.

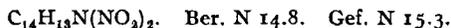
Zur Methylierung bringt man 5 g Nitro-amino-biphenyl in Suspension unter Turbinierung mit 100 ccm im Wasserbad erhitzter verd. Kalilauge (12% KOH) und setzt allmählich 7 g Dimethylsulfat hinzu. Nach 3 Stdn. wurde der rote Niederschlag abgenutscht und in verd. warmer Salzsäure gelöst (Rückstand von nicht methyliertem Nitro-amin). Im Filtrat gab Ammoniak eine gelbrote Fällung von Nitro-dimethylamino-biphenyl, das nach der Reinigung mittels Chlorwasserstoffs in Benzol (siehe oben; dimethyliertes Amin bleibt gelöst) und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol (gelbrote Blättchen; Schmp. 242°) identisch war mit dem durch Nitrierung des quartären Salzes gewonnenen Präparat. Hiermit ist der Beweis erbracht, daß die quartäre Ammoniumgruppe die gleiche Wirkung hat wie die Nitrogruppe in *para*-Stellung des Biphenyls. Die präparative Ausbeute ist beim Verfahren b) kaum besser als bei a). Die

⁴⁵⁾ Willstätter und Kalb, B. 39, 3479 [1906].

⁴⁶⁾ a. a. O. Über die kryst.-flüssigen Verbindungen des *p*-Nitro-*p'*-amino-biphenyls und -azobiphenyls mit aromatischen Aldehyden vergl. Erich Fischer, Dissertat., Halle 1922.

wäßrig-alkalische Lösung von der Methylierung enthielt ein wenig quartäres Salz, fällbar als Tribromid, identisch mit dem früher beschriebenen Nitrotribromid.

p'-Nitro-*p*-dimethylamino-biphenyl reagiert in saurer Lösung allmählich mit Nitrit; es entsteht jedoch hierbei kein *N*-Nitrosokörper, sondern ein neues Nitroprodukt als braunroter Niederschlag; aus Alkohol dunkel-orangefarbige Blättchen, Schmp. 134°.



Vermutlich erfolgt die Nitrierung in *ortho*-Stellung zur Dimethylaminogruppe.

Unsymmetrisches Dimethyl-benzidin, aus dem Nitro-dimethylamin durch Reduktion mit Zinnchlorür in warmer, alkoholischer, salzsaurer Lösung; aus der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit gefällt oder mit Äther-Benzol ausgeschüttelt; klar löslich in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure; mit Ammoniak aus der sauren Lösung fällbar; fast farblose Blättchen aus Alkohol oder heißem Wasser; Schmp. bei etwa 146°; abgeschieden 0.2 g aus 3 g Nitro-dimethylamin; färbt sich an der Luft allmählich grün und braun (ebenso mit Chromat und Eisenchlorid); gibt mit H₂S und FeCl₃ keine dem Methylenblau ähnliche Reaktion.



Mit trockenem HCl-Gas entsteht in der Lösung des Amins ein weißes, flockiges, dann gallertartiges Hydrochlorid, leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Alkalilauge wird der Geruch nach Dimethylamin bemerkbar.

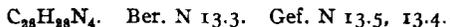
Unsymmetrisches Dimethyl-benzidin und aromatische Aldehyde: Die Aryliden-amine aus der alkoholischen heißen Lösung der Reagenzien sind zum größten Teil kristallin-flüssig; z. B.:

$\text{C}_6\text{H}_5. \text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Gelbe Blättchen aus Alkohol; enantiotrop kristallin-flüssig. I. Schmp. 192°, II. Schmp. 183° (gef. C 53.8, H 6.8, N 9.4).

$p\text{-CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Gelbe Prismen; enantiotrop kristallin-flüssig. I. Schmp. 248°, II. Schmp. 218° (gef. N 9.2).

$p\text{-CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Orangefarbene Blättchen; enantiotrop kristallin-flüssig. I. Schmp. > 270°, II. Schmp. 208°.

Tetramethyl-*p*, *p*'-diaminoazobiphenyl, aus Nitro-dimethylamino-biphenyl durch Reduktion mit Zinkstaub und heißer, alkohol-wäßriger Kalilauge. Nach der Oxydation der Hydrazoverbindung durch Luft entsteht aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat ein roter, feinkristalliner Niederschlag der Azoverbindung, die man zur Reinigung mit warmer verd. Salzsäure in das bräunliche, schwer lösliche Hydrochlorid verwandelt, auswäscht und mit Ammoniak wieder zurückbildet; aus kochendem Alkohol kleine, rote Kryställchen; Schmp. etwa 315°; färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot, mit rauchender Salzsäure dunkelbraun, mit verd. Säuren gelbbraun.



p-Nitrobiphenyl-*p*'-azobenzol entsteht beim Erwärmen einer Lösung von *p*-Nitro-*p*'-amino-biphenyl (2 g) und Nitroso-benzol (1 g) in Eisessig (30 ccm), bis die grüne Lösung rot geworden und der Geruch nach Nitroso-benzol beinahe vergangen ist. Beim Erkalten und Stehen hellbraune, kristalline Fällung (1.8 g); aus heißem Alkohol oder Eisessig hellbraune Prismen; Schmp. 180° (Rotfärbung); undeutlich kryst.-flüssig; von verd. Säuren wenig verändert; mit konz. Schwefelsäure rote Lösung.



p-Aminobiphenyl-*p'*-azobenzol, dargestellt durch Erhitzen des Nitroazokörpers (1 g) in heißer alkoholischer Suspension (250 ccm) mit konz. Ammoniak (25 ccm) und H₂S-Gas bis zur klaren Lösung (2 Stdn.). Beim Erkalten unter Luftdurchleiten und bei Wasserzusatz orange-bräunliche Nadeln; Schmp. unscharf gegen 178° (unter Zersetzung); beim ersten Aufschmelzen nicht krystallin-flüssig, wird die leicht unterkühlte Schmelze bei etwas stärkerem Erhitzen enantiotrop krystallin-flüssig unter Rotfärbung; löslich in Benzol, Toluol und heißem Alkohol; mit konz. Schwefelsäure rote Lösung, mit verd. Schwefelsäure schwach gelbes Sulfat; Addukten-Entfärbung mit verd. Mineralsäuren zu blaßgelben, schwer löslichen Verbindungen.

C₁₈H₁₅N₃. Ber. C 79.1, H 5.5, N 15.4. Gef. C 79.0, H 5.8, N 15.7, 15.5.

Beim Einleiten von HCl-Gas in die kalte, rotbräunliche Toluol-Lösung entsteht zunächst das gelbe Monohydrochlorid, das sich unter Bildung von Polyhydrochloriden mit überschüssigem HCl braun färbt. Beim Abnutschen und Trocknen geht die braune Farbe verloren; gelbes Hydrochlorid bleibt zurück.

C₁₈H₁₅N₃, HCl. Ber. Cl 11.5. Gef. Cl 11.5.

Die Arylidenverbindungen der Aminoazoverbindung sind, wie zu erwarten, krystallin-flüssig:

C₆H₅.CH:N[C₆H₄]₂.N₂.C₆H₅: Orange Krystalle; enantiotrop krystallin-flüssig. I. Schmp. 183°, II. Schmp. 171° (Zersetzung) (gef. N 11.5).

p-CH₃O.C₆H₄.CH:N[C₆H₄]₂.N₂.C₆H₅: Orange-rote Prismen; enantiotrop krystallin-flüssig. I. Schmp. > 192°, II. Schmp. 173° (Zersetzung).

p-Dimethylaminobenzol-*p'*-azobiphenyl, zum Vergleich mit vorstehender Verbindung dargestellt aus *p*-Amino-biphenyl durch Diazotierung und Kuppelung mit *N*-Dimethyl-anilin; dunkelorange-gelbe Prismen aus Alkohol; Schmp. 208° (Sintern bei 195°); nicht krystallin-flüssig; es bildet normalerweise mit verd. Säuren rotviolette Addukte; mit konz. Schwefelsäure kirschrote Färbung; als Indicator nicht brauchbar.

C₂₀H₁₉N₃. Ber. C 79.7, H 6.3, N 14.0. Gef. C 79.5, 79.5, H 7.1, 6.0, N 14.7, 14.1.

Hydrochlorid, aus alkoholischer oder ätherischer Lösung mit HCl, schwarzblaue, kleine, prismatische Krystalle, erleidet beim Aufbewahren, auch mit Wasser, leicht Addenden-Dissoziation.

C₂₀H₁₉N₃, HCl. Ber. Cl 10.5. Gef. Cl 10.4.

Dargestellt wurden ferner nach bekanntem Verfahren *p*-Biphenylhydroxylamin, weiße Nadeln aus warmem Alkohol; Schmp. 132–134°; färbt sich an der Luft bald gelb und geht in *p*-Azobiphenyl über; reduziert Fehlingsche Lösung.

C₆H₅.C₆H₄.NH.OH. Ber. C 77.8, H 5.9, N 7.6. Gef. C 77.5, 77.7, H 6.6, 5.9, N 7.8.

p-Nitroso-biphenyl, in sehr kleiner Menge neben Azoxybiphenyl aus dem Hydroxylamin (5 g) mit K₂Cr₂O₇ (3 g) und 150 ccm kalter, verdünnter, 10-proz. Schwefelsäure; mit Wasserdampf flüchtig; beim Abdunsten aus grüngelber alkoholischer Lösung gelbgrüne Prismen; Schmp. 84° (grüne Schmelze); löslich in Benzol, Petroläther, Eisessig u. a. Es sieht sowohl im geschmolzenen wie auch im krystallin-festen Zustande grün aus; hat einen chinon-artigen Geruch.

C₆H₅.C₆H₄.NO. Ber. C 78.7, H 4.9, N 7.7. Gef. C 78.9, 78.5, H 5.3, 5.3, N 7.9.

p-Azobiphenyl⁴⁷⁾, aus *p*-Nitroso-biphenyl und *p*-Amino-biphenyl in kochender alkoholischer Lösung; orangerote Blättchen; Schmp. 250°; ist monotrop krystallin-flüssig.

p-Azoxybiphenyl⁴⁷⁾; Schmp. 206°; ist monotrop krystallin-flüssig.

p-Diazoaminobiphenyl, aus *p*-Biphenyldiazoniumchlorid-Lösung und essigsaurer Lösung von *p*-Amino-biphenyl (und Natriumacetat); lange, glänzende, gelbe Nadeln aus warmem Alkohol; löslich in Benzol, Eisessig u. a.; mit verd. Säuren unlöslich und in der Farbe unverändert; Schmp. 147°; nicht krystallin-flüssig.

(C₁₂H₉)₂N₃H. Ber. C 82.5, H 5.4, N 12.0. Gef. C 82.3, H 5.7, N 12.2.

348. Alfred Schaarschmidt, L. Hermann und B. Szemzö: Aldehyde und Äthylen-oxyd bei der Friedel-Crafts'schen Synthese.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Mai 1925.)

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzol in Gegenwart von Aluminium- oder Eisenchlorid konnten wir feststellen, daß sich auf diese Weise bequem Triphenyl-methan gewinnen läßt. Wir fanden, daß bei Verwendung von Eisenchlorid die Ausbeute höher ist als mit Aluminiumchlorid. Während wir mit letzterem nur 21% Triphenyl-methan (bezogen auf die angewandte Aldehyd-Menge) erhielten, liefert Eisenchlorid eine Ausbeute bis zu 30% an reinem Triphenyl-methan. Zweifellos wirkt das Aluminiumchlorid auf das gebildete Triphenyl-methan abbauend ein¹⁾, und zwar stärker als Eisenchlorid. Wir konnten nämlich feststellen, daß bei Verwendung von Aluminiumchlorid neben dem Triphenyl-methan bis zu 30% Anthracen, bezogen auf Benzaldehyd, gebildet wird, während mit Eisenchlorid nur etwa 6% entstehen. Das Eisenchlorid-Benzaldehyd-Verfahren stellt einen bequemeren Weg zur Herstellung von Triphenyl-methan dar.

Die Kondensation von Benzaldehyd mit Benzol gelang bisher nur in sehr unvollkommener Weise bei Anwendung hoher Temperaturen mit Zinkchlorid²⁾, während Derivate des Triphenyl-methans³⁾ auf diese Weise sowie nach der Baeyerschen Methode leicht zu gewinnen sind.

Aliphatische Aldehyde reagieren ebenfalls leicht nach der Friedel-Crafts'schen Synthese⁴⁾. Der Reaktionsverlauf ist hier noch verwickelter als bei den aromatischen Aldehyden. Derartige Untersuchungen, die in Gemeinschaft mit Fuchs^{4a)} unter Verwendung von Formaldehyd und anderen

⁴⁷⁾ Zimmermann, B. 18, 1960 [1880].

¹⁾ s. auch Friedel und Crafts, C. r. 100, 692 [1885].

²⁾ Griepentrog, B. 19, 1876 [1886].

³⁾ O. Tschacher, B. 19, 2463 [1886]; F. Stolz, B. 20, Ref. 615 [1887]; Oppenheimer, B. 19, 2028 [1886]; G. Mazzara, B. 18, Ref. 334 [1885]; O. Fischer, B. 18, 667 [1880]; A. 206, 147 [1880]; B. 15, 676 [1882]; Gnehm und Schüle, A. 299, 354 [1898]; Llorens, C. 1921, III 785; Tröger, B. 20, Ref. 705 [1887]; J. pr. [2] 86, 228 [1887]; A. Baeyer, B. 5, 25, 280, 1095 [1872].

⁴⁾ A. Baeyer, B. 5, 1098 [1872], 6, 221 [1873], 7, 1190 [1874]; Weiler, B. 7, 1181, 1188 [1874]; Grabowsky, B. 7, 1605 [1874]; O. Fischer, B. 7, 1191, 1193 [1874]; J. pr. [2] 79, 555 [1909], 82, 280 [1910]; Nastjukoff, C. 1908, II 1425, 1909, I 534;

^{4a)} Sigismund Fuchs, Dissertation, Charlottenburg, Techn. Hochschule, 1922.