

ketone (z. B. Methyl-acetyl-aceton, Methyl-benzoyl-aceton, Methyl-dibenzoyl-methan bzw. deren Enol-Formen) keine blutrote (wie die nicht methylierten), sondern eine typisch blauviolette Eisenchlorid-Reaktion. Zweitens aber ist die Enol-Form des Methyl-dibenzoyl-methans unbeständig, geht freiwillig in die niedriger schmelzende Diketo-Form über, und diese zeigt natürlich gar keine Eisenchlorid-Reaktion. Daß eine so leichte Abwandlung des Moleküls, wie es der Ersatz eines *p*-Wasserstoffatoms durch Methoxyl darstellt⁶⁾, die Enolisations-Verhältnisse so grundlegend ändern sollte, wie es nach den Angaben der englischen Autoren angenommen werden müßte, wäre außerordentlich überraschend; doch findet sich in ihrer zitierten Arbeit nichts darüber, daß sie das Verhalten ihres „ α -Anisoyl-propiofenons“ als anomal empfunden hätten. An sich würde das Auftreten einer abnorm veranlagten Enol-Form in der Chalkon-Reihe das lebhafteste Interesse erregen, bedenklich erscheint aber, daß die Substanz W. Bradley und R. Robinson bei der Analyse statt 76.1% Kohlenstoff nur 75.3% und statt 6.0% nur 5.4% Wasserstoff lieferte. Zwar hat der eine von uns, ebenso wie viele andere Autoren, solche Kohlenstoff-Verluste bei der Verbrennung von Enol-Äthern in der Dibenzoyl-methan-Reihe mehrfach erlebt, bisher aber noch niemals bei den freien Keto-Enolen.

Vermutungen über die Klärung der Widersprüche wollen wir⁷⁾ nicht aufstellen; wir sind aber überzeugt, daß die von uns beschriebene Substanz vom Schmp. 72° der Formel II entspricht, zumal da sie in jeder Beziehung die zu erwartenden Eigenschaften besitzt.

Um jeden Zweifel auszuschließen, haben wir schließlich noch die Reaktion unseres Methyl-*p*-methoxy-dibenzoyl-methans mit Phenylhydrazin untersucht, wobei wir, wie zu erwarten war, die zwei isomeren 3(5)-Phenyl-4-methyl-5(3)-*p*-anisyl-*N*-phenyl-pyrazole bekamen, über deren — übrigens vollkommen normale — Eigenschaften an anderer Stelle berichtet werden wird.

110. W. Borsche und E. Feske : Über den wechselseitigen Austausch von aromatisch gebundenem Hydroxyl und Halogen (III. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. Februar 1928.)

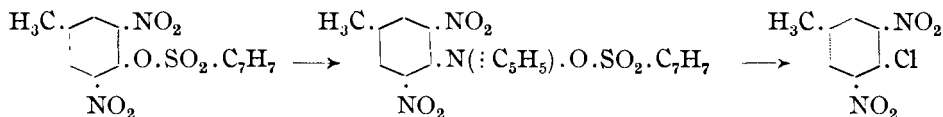
Ullmann und Bruck¹⁾ haben bei ihren Versuchen, Styphninsäure durch Einwirkung von Toluol-*p*-sulfochlorid und *N*-Diäthyl-anilin in 2.4.6-Trinitro-3-chlor-phenol oder 1.3.5-Dinitro-2.4-dichlor-benzol zu verwandeln, immer nur eine Diäthyl-anilin-Verbindung des Styphninsäure-toluol-*p*-sulfonsäure-esters erhalten. Nun haben wir vor kurzem gezeigt, daß 3.5-Dinitro-4-kresol, das unter diesen Bedingungen ebenfalls fast ausschließlich den Toluol-sulfonsäure-ester gibt, zu etwa 70% in 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol übergeführt werden kann, wenn man den Ester an Pyridin anlagert und die Pyridiniumverbindung mit 5-*n*. Salzsäure zerlegt²⁾:

⁶⁾ vergl. dazu C. Weygand, A. **459**, 99 [1927].

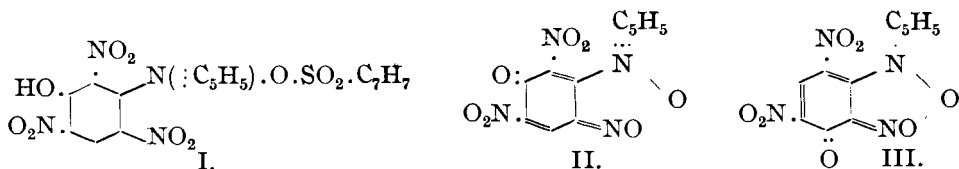
⁷⁾ Es gelang uns nicht, den Versuch von Bradley und Robinson zu reproduzieren.

¹⁾ B. **41**, 3939 [1908].

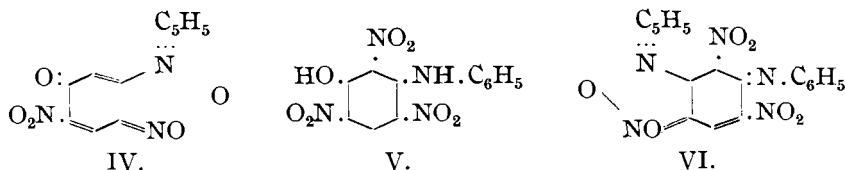
²⁾ B. **60**, 157 [1927].



Wir hofften deshalb, daß wir nach dem gleichen Verfahren auch die Hydroxyle der Styphninsäure ähnlich glatt würden gegen Chlor austauschen können. Aber bei ihr hat es versagt. Denn sie bildet mit Toluol-sulfochlorid und Pyridin kein Pyridinium-toluolsulfonat $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}$, sondern einen schwefelfreien Stoff $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_4$, der durch Chlorwasserstoff nicht mehr glatt in Pyridin und Trinitro-chlor-phenol zerlegt wird. Er ist augenscheinlich aus dem Anlagerungsprodukt von Styphninsäure-toluol-*p*-sulfonsäure-ester an Pyridin (I) durch Austritt von Toluol-sulfonsäure entstanden und nichts anderes als [2.4.6-Trinitro-3-oxy-phenyl]-pyridinium-betain (II oder III):



Ein um NO_2 ärmerer Stoff $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ scheidet sich nämlich aus, wenn man 4.6-Dinitro-resorcin in Pyridin mit Toluol-sulfochlorid zusammenbringt, und dieser ist identisch mit einer Verbindung, die Reitzenstein und Rothschild³⁾ in dem Reaktionsprodukt aus Pyridin und 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol aufgefunden und Zincke und Weißpfenning⁴⁾ später als [2.4-Dinitro-5-oxy-phenyl]-pyridinium-betain (IV) erkannt haben.

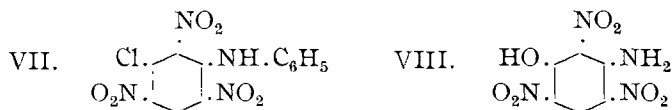


Ein Isomeres dieses Reitzensteinschen Pyridiniumbetains wird zugänglich, wenn man unsere Methode auf 2.4-Dinitro-resorcin überträgt. Dagegen haben wir aus dem mit der Styphninsäure nahe verwandten 2.4.6-Trinitro-3-oxy-diphenylamin (V) mit Pyridin und Toluol-sulfochlorid statt des erwarteten Pyridinium-betains (VI) nur das normale Pyridinium-toluolsulfonat bekommen. Es wird schon durch heiße 2-n. Salzsäure in Toluol-sulfonsäure, Pyridin und 2.4.6-Trinitro-3-chlor-diphenylamin (VII) zerlegt, das nach dem Verfahren von Ullmann und Nadai auch unmittelbar aus 2.4.6-Trinitro-3-oxy-diphenylamin gewonnen werden kann. Unter denselben Bedingungen (durch Erwärmen mit Toluol-sulfochlorid in Diäthyl-anilin) lassen sich auch die Hydroxyle in der Amino-pikrinsäure (VIII) und im 4.6-Dinitro-resorcin gegen Chlor auswechseln, aber nicht im 2.4-Dinitro-

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **72**, 257 [1906].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 1 [1910], **85**, 207 [1912]; A. **397**, 253 [1913].

resorcin. Dieses reagiert vielmehr wie Styphninsäure und gibt nur einen Mono-toluol-*p*-sulfonsäure-ester.



Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit Styphninsäure und 2.4.6-Trinitro-3-oxy-diphenylamin.

Von den verschiedenen, im Schrifttum vorliegenden Vorschriften zur Darstellung der Styphninsäure hat uns keine befriedigt. Wir haben uns das Material für unsere Versuche schließlich folgendermaßen bereitet:

50 g Resorcin werden sulfoniert, indem man sie, in 300 ccm Schwefelsäure gelöst, unter ständigem Umrühren erwärmt, bis ein hellgrauer Krystallbrei entstanden ist, und diesen noch 2 Stdn. auf dem lebhaft siedenden Wasserbade sich selbst überläßt. Dann nitriert man durch langsame Zugabe von 100 ccm Salpetersäure ($d = 1.395$) und darauf von 100 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.54$), indem man durch gute Kühlung während der ganzen Operation die Temperatur des Gemisches unter 10° hält. Am nächsten Tage gießt man in das doppelte Volumen Eiswasser, saugt den Niederschlag scharf ab und wäscht ihn einigemal mit Eiswasser nach. Er schmilzt nach dem Trocknen bei $174-175^{\circ}$ und kann unmittelbar weiter verarbeitet werden. Ausbeute etwa 100 g.

[2.4.6-Trinitro-3-oxy-phenyl]-pyridinium-betain (I oder II).

Ein Gemisch von 25 g Styphninsäure und 25 g Toluol-*p*-sulfonchlorid wird mit 150 ccm Pyridin übergossen. Es löst sich darin beim Umschütteln zunächst unter starker Erwärmung, gleich darauf beginnt das Pyridinium-betain in gelben Kryställchen auszufallen. Sie werden nach einigen Stunden abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und für präparative Zwecke am einfachsten durch Umfällen aus starker Salzsäure gereinigt. Ausbeute etwa 25 g, beim Aufarbeiten der Pyridin-Mutterlaugen durch Einengen, Verdünnen und Ansäuern fast quantitativ.

Der Stoff ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Eisessig, reichlicher (1 : 60) in siedendem Nitro-benzol, aus dem er in derben, gelben Nadelchen wieder herauskommt. Sie färben sich von etwa 270° an dunkel und schmelzen unter lebhafter Zersetzung um 330° , je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen. Konz. Schwefelsäure nimmt sie bei gelindem Erwärmen fast ohne Färbung auf und läßt sie beim Eingießen in Eiswasser unverändert wieder ausfallen, desgleichen Salpetersäure ($d = 1.4$). Verd. Natronlauge löst sie in der Kälte nur sehr langsam, beim Erwärmen ziemlich schnell mit tiefroter Farbe. Aus der Lösung scheiden Säuren rotbraune, amorphe Flocken ab, die wir nicht weiter untersucht haben.

0.1003 g Sbst.: 0.1592 g CO_2 , 0.0224 g H_2O . — 0.1066 g Sbst.: 17.25 ccm N (26° 758 mm). — 3.183 mg Sbst.: 0.515 ccm N (20° , 745 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 43.14, H 2.00, N 18.30. Gef. C 43.30, H 2.50, N 18.42, 18.47.

[Trinitro-oxy-phenyl]-pyridinium-betain und Salzsäure.

a) In rauchender Salzsäure löst sich das Betain schon in der Kälte spielend leicht mit gelber Farbe, vermutlich als [Trinitro-oxy-phenyl]-

pyridiniumchlorid, wird aber beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser, Alkohol oder 50-proz. Essigsäure sogleich wieder als Betain gefällt.

b) Mit der zehnfachen Menge 5-n. Salzsäure 6 Stdn. auf 190° erhitzt, liefert es in der Hauptsache nicht charakterisierbare Zersetzungsprodukte.

c) In Eisessig-Chlorwasserstoff (15 ccm auf 2 g) ist es nach 3-stdg. Erhitzen auf 145° mit hellgelber Farbe klar gelöst. Aus der Lösung krystallisieren bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser gelbe Blättchen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 158—159° schmelzen und deshalb kein 2.4.6-Trinitro-3-chlor-phenol (Schmp. 115—116°) sein können, obgleich sie sich leicht in verd. Natronlauge lösen. Durch Salzsäure wieder ausgefällt und erneut aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie wie vorher bei 159(—160°) und ergeben bei der Analyse Werte, die nahezu auf [Trinitro-oxy-phenyl]-pyridiniumchlorid stimmen.

0.0736 g Stbst.: 0.1050 g CO₂, 0.0176 g H₂O. — 0.0951 g Stbst.: 0.0361 g AgCl.

C₁₁H₇O₇N₄Cl. Ber. C 38.53, H 2.06, Cl 10.35. Gef. C 38.92, H 2.67, Cl 9.39.

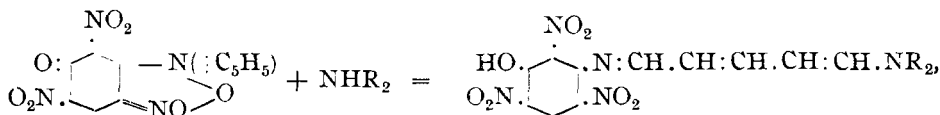
Aber auch dieses kann nicht vorliegen, da es durch Natronlauge ebenso wie das Betain zersetzt werden würde. Vielleicht ist der Stoff das mit ihm isomere Chlorid (O₂N)₃C₆H(OH).N:CH.CH:CH.CH:CH.Cl, aus dem Pyridiniumchlorid durch eine Umlagerung entstanden, wie sie Zincke und seine Mitarbeiter vielfach bei den Pyridiniumhydroxyden der Gruppe beobachtet haben. Jedenfalls steht er dem Betain noch ziemlich nahe. Denn wenn man ihn mit Pyridin erwärmt, wird er in wenigen Minuten in das Betain zurückverwandelt. Dazu bildet er beim Aufkochen mit Anilin mit gleicher Leichtigkeit wie dieses 2.4.6-Trinitro-3-oxy-diphenylamin vom richtigen Schmp. 158° und dem richtigen N-Gehalt.

0.0702 g Stbst.: 10.4 ccm N (22°, 770 mm). — C₁₂H₈O₇N₄. Ber. N 17.50. Gef. N 17.37.

d) Erhitzt man denselben Ansatz 4 Stdn. auf 170—180°, so bekommt man eine dunkel rotbraun gefärbte Lösung. Wasser fällt daraus ein braunes Öl, das nur sehr langsam erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. Methanol lassen sich daraus gelbe, unscharf um 170° schmelzende Nadeln gewinnen, die noch schwach halogen-haltig und wohl nichts anderes als unreine Styphninsäure sind.

[Trinitro-oxy-phenyl]-pyridinium-betain und organische Basen.

Das Betain reagiert verschieden, je nachdem man es mit sekundären Basen von aliphatischem Charakter oder mit aromatischen Aminen zusammenbringt. Mit ersteren setzt es sich ähnlich um wie Dinitrophenylpyridiniumchlorid⁵⁾. Es vereinigt sich mit ihnen zu Salzen eines Stoffes C₁₁H₇O₇N₅R₂, der aus dem Betain C₁₁H₆O₇N₄ durch Anlagerung von NHR₂ entstanden und als Kondensationsprodukt von 1 Mol. Glutacondialdehyd, OCH.CH:CH.CH:CH(OH), mit je 1 Mol. 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol und Amin NHR₂ aufzufassen ist:



⁵⁾ Zincke und Würker, A. 341, 365 [1905].

da er, mit Mineralsäuren erwärmt, neben anderen Produkten reichlich Trinitro-amino-phenol bildet. Dagegen schließt sich das Betain in seinem Verhalten gegen Anilin und dessen Homologe dem Pikryl-pyridiniumchlorid von Busch und Kögel⁶⁾ und dem von Zincke untersuchten Betain aus 3,5-Dinitro-6-chlor-benzoesäure und Pyridin⁷⁾ an. Denn es gibt damit 2.4.6-Trinitro-3-oxy-diphenylamin, $C_6H(OH)(NO_2)_3.NH.C_6H_5$, vermutlich wieder über ein Derivat des Glutacondialdehyds, $C_6H(OH)(NO_2)_3.N:CH.CH:CH.CH:NH.C_6H_5$, hinweg, in dem $N:C_5H_5.NH.C_6H_5$ durch $NH.C_6H_5$ verdrängt wird. Man könnte auch annehmen, daß $C_6H(OH)(NO_2)_3.N:C_5H_5.NH.C_6H_5$ durch Anilin zunächst in $C_6H_5.N:C_5H_5.NH.C_6H_5$ und $C_6H(OH)(NO_2)_3.NH_2$ zerlegt und letzteres dann in Trinitro-oxy-diphenylamin und Ammoniak gespalten würde. Aber dagegen spricht das Experiment. Wir haben uns vergeblich bemüht, Trinitro-amino-phenol durch Kochen mit Anilin in Trinitro-oxy-diphenylamin zu verwandeln.

a) Umsetzung mit Diäthylamin: 1.5 g des Betains werden mit 50 ccm Methanol + 4 ccm 33-proz. Diäthylamin-Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entsteht eine dunkelrote Lösung, die, auf die Hälfte eingengt und salzsauer gemacht, ein schnell erstarrendes, braunes Öl abscheidet. Es setzt sich aus seiner alkoholischen Lösung in gelbbraunen, flachen Nadeln vom Schmp. 178⁰ ab und erweist sich durch seine Zusammensetzung und den Vergleich mit einem Kontrollpräparat als 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol⁸⁾.

0.0935 g Sbst.: 0.1021 g CO₂, 0.0150 g H₂O.

C₆H₄O₇N₄. Ber. C 29.51, H 1.65. Gef. C 29.79, H 1.79.

b) Umsetzung mit Piperidin: Man schwemmt 3.06 g des Betains in 50 ccm Methanol auf, fügt 2.0 g (etwas mehr als 2 Mol.) Piperidin hinzu und kocht 1 Stde. Dabei entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der sich beim Erkalten bei einigen Versuchen derbe, granatrote Nadeln, bei andern orangefarbene Blättchen in fast der berechneten Menge abschieden. Beide Formen lassen sich unverändert aus Methanol umkrystallisieren, die Nadeln allerdings nur, wenn während des Krystallisations-Prozesses Keime der Blättchen ferngehalten werden. Die Nadeln (α -Form) schmelzen bei 124—125⁰, die Blättchen (β -Form) bei 127—128⁰, ein Gemisch beider bei 127—128⁰. Aus einer gesättigten Lösung der α -Form scheidet sich nach dem Impfen mit β -Form nur letztere ab⁹⁾. Umgekehrt krystallisieren aus einer heiß gesättigten Methanol-Lösung der β -Form, wenn man sie mit einer Spur Piperidin auf-

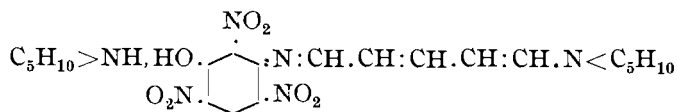
⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 507 [1911]; s. auch Zincke, ebenda **85**, 217 [1912].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 17 [1910].

⁸⁾ Für dieses hat Blanksma zuletzt (C. **1919**, I 822) den Schmp. 180⁰ angegeben. Das Kontrollpräparat gewannen wir aus 2.4.6-Trinitro-3-chlor-phenol, letzteres aus 4.6-Dinitro-3-chlor-phenol, indem wir 0.2 g davon mit 2 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.54$) 1 Stde. im Wasserbade erhitzen. Danach krystallisierte auf vorsichtigen Zusatz von Wasser die Trinitroverbindung in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 115—116⁰ aus (Tijmstra, C. **1902**, II 519; 114⁰). Sie wurden in wenig Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen konz. Ammoniaks nach kurzem Erwärmen sich selbst überlassen und das in gelben Nadeln ausfallende Ammoniumsalz der Amino-pikrinsäure schließlich durch Übergießen mit verd. Salzsäure zerlegt. Sie krystallisierte aus Alkohol in dunkelgelben, breiten Nadeln und schmolz bei 178—179⁰.

⁹⁾ Einmal verwandelte sich die α -Form bereits beim Absaugen auf dem Filter in die β -Form.

kocht, beim Erkalten die charakteristischen Nadeln der α -Form. Beide Formen geben bei der Analyse dieselben Werte, die auf die Formel $C_{21}H_{28}O_7N_6 =$



stimmen.

α -Form: 0.1174 g Sbst. (roh): 0.2279 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 2.805 mg Sbst. (roh): 0.432 ccm N (21°, 755 mm). — 0.0858 g Sbst. (umkryst.): 0.1659 g CO_2 , 0.0451 g H_2O . — 3.155 mg Sbst. (umkryst.): 0.483 ccm N (23°, 767 mm).

$C_{21}H_{28}O_7N_6$. Ber. C 52.92, H 5.92, N 17.64. Gef. C 52.92, 52.75, H 5.76, 5.88, N 17.77, 17.82.

β -Form: 0.0962 g Sbst.: 0.1873 g CO_2 , 0.0503 g H_2O . — 0.1145 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 764 mm). — 3.395 mg Sbst.: 0.522 ccm N (23°, 767 mm).

$C_{21}H_{28}O_7N_6$. Ber. C 52.92, H 5.92, N 17.64. Gef. C 53.11, H 5.88, N 17.80, 17.89.

Die Isomerie zwischen α - und β -Form zu deuten, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Wir gehen nicht näher auf sie ein, weil unsere Beobachtungen nicht ausreichen, um zwischen ihnen zu entscheiden. Beide Formen werden in Methanol-Lösung durch Essigsäure nicht zersetzt. Mineralsäuren (am sichersten verd. Schwefelsäure) verwandeln sie zunächst in eine rote Verbindung, die aus Methanol in dunkelroten Prismen mit bläulichem Oberflächenglanz und dem Schmp. 139° herauskommt. Ihre Natur haben wir trotz vielfacher Bemühungen nicht enträtseln können; wir haben nur festgestellt, daß sie jedenfalls nicht die dem Piperidin-Salz $C_{21}H_{28}O_7N_6$ zugrunde liegende Säure $C_{16}H_{17}O_7N_5$ ist. Denn weder ist sie so zusammengesetzt, wie es diese Formel verlangt:

0.0899 g Sbst.: 0.1283 g CO_2 , 0.0244 g H_2O . — 0.0631 g Sbst.: 0.0903 g CO_2 , 0.0185 g H_2O . — 0.1083 g Sbst.: 0.1543 g CO_2 , 0.0352 g H_2O . — 3.365 mg Sbst.: 0.614 ccm N (20°, 765 mm). — 2.992 mg Sbst.: 0.544 ccm N (20.5°, 768 mm). — S-frei!

$C_{16}H_{17}O_7N_5$. Ber. C 49.08, H 4.38, N 17.90.

Gef. „ 38.93, 39.04, 38.87, „ 3.04, 3.28, 3.63, „ 21.16, 21.37,

noch bildet sie mit Piperidin das Salz $C_{21}H_{28}O_7N_6$ zurück. Bei weiterer Einwirkung der Mineralsäure wird sie schnell zu 2.4.6-Trinitro-3-aminophenol, $C_6H_4O_7N_4$, abgebaut, das wir durch Schmp. und Analyse sicher identifiziert haben:

0.1016 g Sbst.: 0.1104 g CO_2 , 0.0171 g H_2O . — 2.980 mg Sbst.: 0.577 mg N (20°, 772 mm).

$C_6H_4O_7N_4$ Ber. C 29.51, H 1.65, N 22.96. Gef. C 29.64, H 1.88, N 22.74.

Es ist so von der Styphninsäure aus schnell und bequem in beliebiger Menge zugänglich und wird, ebenso wie das nachher erwähnte Trinitrochloranilin, noch weiter von uns untersucht.

c) Umsetzung mit Anilin: Man erwärmt das Betain mit der 3-fachen Menge Anilin, bis es sich gelöst hat, und trägt die dunkelrote, nach Pyridin riechende Lösung nach dem Erkalten in verd. Salzsäure ein. Dabei fallen rotgelbe Flocken aus, die aus verd. Aceton in bräunlichen Nadelchen vom Schmp. 158—159° herauskommen und mit einem nach Ullmann und Bruck (a. a. O.) dargestellten Vergleichspräparat von Trinitro-oxy-diphenylamin keine Schmelzpunkts-Depression geben.

0.0452 g Sbst.: 6.85 ccm N (21°, 758 mm). — $C_{12}H_8O_7N_4$. Ber. N 17.50. Gef. N 17.55.

Aus dem salzsauren Filtrat vom rohen Trinitro-oxy-diphenylamin fällt Sublimat-Lösung Phenyl-pyridiniumchlorid-Quecksilberchlorid, aus heißem Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 145—147°¹⁰⁾.

d) Umsetzung mit *p*-Toluidin: 2 g des Betains wurden mit 6 g *p*-Toluidin erwärmt, bis die Schmelze völlig klar war, dann aufgearbeitet wie unter c). 4-Methyl-2'.4'.6'-trinitro-3'-oxy-diphenylamin kristallisiert aus Alkohol in ziegelroten Nadeln vom Schmp. 176—177° und mit den gleichen Eigenschaften auch aus der Diäthylanilin-Verbindung des Styphninsäure-toluol-*p*-sulfonsäure-esters¹¹⁾ durch Verschmelzen mit *p*-Toluidin erhalten.

0.0725 g Sbst.: 0.1239 g CO₂, 0.0207 g H₂O.

$C_{13}H_{10}O_7N_4$. Ber. C 46.70, H 3.01. Gef. C 46.62, H 3.12.

Wendet man beim Zerlegen der Schmelze zu wenig Salzsäure an oder versäumt aufzukochen, so fällt statt des freien Phenyl-tolyl-amins seine *p*-Toluidin-Verbindung aus. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol leuchtend rote Nadeln, schmilzt unt. Zers. bei 191—193° und wird am besten in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zerlegt.

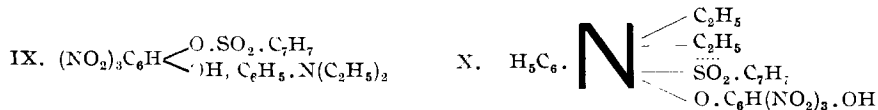
0.0838 g Sbst.: 11.80 ccm N (23°, 760 mm). — $C_{20}H_{19}O_7N_5$. Ber. N 15.87. Gef. N 16.14.

2.4.6-Trinitro-3-chlor-diphenylamin aus 2.4.6-Trinitro-3-oxy-diphenylamin.

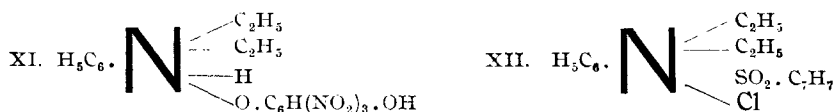
a) Durch Diäthylanilin + Toluol-*p*-sulfochlorid: Angewandt 4.4 g des Oxy-diphenylamins, 10 g Toluol-*p*-sulfochlorid, 15 g *N*-Diäthylanilin, die 5 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur auf einander einwirkten. Beim Verrühren der Schmelze mit verd. Salzsäure blieb ein schwarzbraunes Öl ungelöst, das mit heißem Alkohol aufgenommen wurde. Aus der Lösung setzte sich nach einiger Zeit 2.4.6-Trinitro-3-chlor-diphenylamin in gelben Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 141—142° schmolzen.

¹⁰⁾ Zincke, A. **333**, 330 [1904]: 143—145°.

¹¹⁾ Dargestellt nach Ullmann und Bruck, a. a. O. Diese formulieren sie als Diäthyl-anilin-Salz des Styphninsäure-toluol-*p*-sulfonsäure-esters (IX.), aber mit Vorbehalt,



da sie beim Kochen mit verd. Salzsäure nicht in Diäthyl-anilin und Styphninsäure-toluol-sulfonsäure-ester zerfällt, sondern in Diäthyl-anilin, Styphninsäure und Toluol-sulfochlorid. Wir halten den Stoff für ein eigenartiges quaternäres Ammoniumsalz X, entstanden aus styphninsäurem Diäthyl-anilin (XI) durch Ersatz von .H gegen .SO₂·C₇H₇,



das sich mit Salzsäure zu Styphninsäure und dem gleich weiter zerfallenden Produkt XII umsetzt, dagegen beim Erwärmen mit organischen Basen zunächst in Diäthyl-anilin und Styphninsäure-toluol-sulfonsäure-ester dissoziiert. Pyridin verwandelt X, wie wir fanden, glatt in [Trinitro-oxy-phenyl]-pyridinium-betain.

0.1146 g Subst.: 0.1799 g CO₂, 0.0234 g H₂O. — 0.1375 g Subst.: 18.95 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1036 g Subst.: 0.0405 g AgCl.

C₁₂H₇O₆N₄Cl. Ber. C 42.82, H 2.06, N 16.54, Cl 10.45.
Gef. „ 42.83, „ 2.28, „ 16.24, [„ 9.76].

b) aus [Trinitro-diphenylamin-pyridinium]-toluol-*p*-sulfonat: Das Sulfonat wird in gelbroten, zum Teil klumpig zusammengeballten Flocken erhalten, wenn man ein Gemisch aus 4.4 g des Ausgangsmaterials und 10 g Toluol-*p*-sulfochlorid mit 20 ccm Pyridin übergießt und die klare, dunkelrote Lösung nach 6 Stdn. mit 2-*n*. Salzsäure ausfällt. Aus Alkohol krystallisiert es in prächtigen, orangefarbenen Würfeln vom Schmp. 206—208°.

0.1069 g Subst.: 0.2035 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.1192 g Subst.: 13.35 ccm N (24°, 761 mm). — 0.1470 g Subst.: 0.0623 g SO₄Ba.
C₂₄H₁₉O₉N₅S. Ber. C 52.08, H 3.44, N 12.66, S 5.79. Gef. C 51.93, H 3.97, N 12.89, S 5.82.

Bei kurzem Erwärmen mit 2-*n*. Salzsäure (10 ccm auf 0.5 g) zerfällt es in Pyridin, Toluol-*p*-sulfonsäure und Trinitro-chlor-diphenylamin.

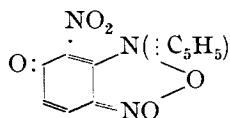
2.4.6-Trinitro-3-chlor-anilin aus Amino-pikrinsäure.

2.4 g Amino-pikrinsäure in 15 ccm *N*-Diäthyl-anilin werden mit 4 g Toluol-*p*-sulfochlorid 3 Stdn. auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Rührt man danach die dickflüssige Schmelze in einen Überschuss von 2-*n*. Salzsäure ein, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem Krystallkuchen von Trinitro-chlor-anilin. Es krystallisiert aus Alkohol in bräunlichen, violett schillernden Blättchen und schmilzt bei 185—186°.

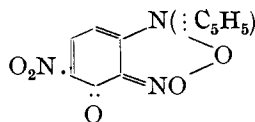
5.210 mg Subst.: 0.695 mg Cl. — C₆H₃O₆N₄Cl. Ber. Cl 13.50. Gef. Cl 13.34.

II. Versuche mit 2.4-Dinitro-resorcin.

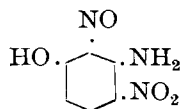
2.4-Dinitro-resorcin gibt mit Toluol-*p*-sulfochlorid in *N*-Diäthyl-anilin nur einen Mono-toluol-*p*-sulfonsäure-ester (NO₂)₂C₆H₂(OH).O.SO₂.C₇H₇, in Pyridin dagegen neben diesem bzw. dem zugehörigen Pyridinium-toluol-sulfonat (NO₂)₂C₆H₂(OH).N(:C₅H₅).SO₃.C₇H₇ vor allem ein [Dinitro-oxyphenyl]-pyridinium-betain (XIII oder XIV), das sich aus dem Pyridinium-



XIII.



XIV.

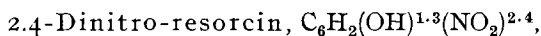


XV.

toluol-sulfonat auch nachträglich beim Erwärmen mit Pyridin bildet. Das Betain wird durch Eisessig-Chlorwasserstoff zu einem Dinitro-*m*-chlorphenol (NO₂)₂C₆H₂(Cl).OH aufgespalten und durch organische Basen (auch durch Anilin!) über die üblichen Zwischenstufen hinweg zu einem Dinitro-*m*-amino-phenol (NO₂)₂C₆H₂(NH₂).OH vom Schmp. 220—222° abgebaut. Denselben Stoff haben Lippmann und Fleißner¹²⁾ aus 2.4-Dinitro-anilin durch Einwirkung von Cyankalium in nicht ganz durchsichtiger Reaktion gewonnen. Es ist festgestellt, daß er durch wäßrige Kalilauge zu 2.4-Dinitro-resorcin hydrolysiert wird, und wahrscheinlich gemacht, daß er 3-Amino-2.4-dinitro-phenol (XV) ist, da 3-Amino-4.6-dinitro-phenol unter den

¹²⁾ Monatsh. Chem. 7, 95 [1886].

gleichen Bedingungen nicht in 4.6-Dinitro-resorcin übergeht¹³⁾. Aber bewiesen ist diese Formel noch nicht. Damit entfällt vorläufig auch die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, die für das Pyridinium-betain aus 2.4-Dinitro-resorcin und die daraus abgeleiteten Verbindungen in Frage kommen.



bildet sich bei der Oxydation von Dinitroso-resorcin mit Salpetersäure und ist so schon öfter dargestellt worden, ohne daß aber die dabei inne zu haltenden Bedingungen bisher genau veröffentlicht worden wären. Nach unseren Erfahrungen arbeitet man am besten wie folgt: Je 15 g Dinitroso-resorcin (frisch dargestellt, Rohprodukt) werden im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. in kleinen Anteilen in 60 g eisgekühlte Salpetersäure ($d = 1.3$) unter häufigem Umschütteln eingetragen. Dann überläßt man sie 4 Stdn. bei 0° sich selbst, gießt in Eiswasser und krystallisiert den Niederschlag aus heißem Wasser um, bis er, wie im Schrifttum angegeben, bei $147-148^\circ$ schmilzt. Ausbeute etwa 4 g.

[2.?-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridinium-toluol-*p*-sulfonsäure-ester und [2.?-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridinium-betain (XIII oder XIV).

Wenn man 10 g 2.4-Dinitro-resorcin mit 60 ccm Pyridin übergießt und 19 g (2 Mol.) Toluol-*p*-sulfochlorid hinzufügt, bekommt man unter starker Wärme-Entwicklung eine klare, rotbraune Lösung, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Er wird am nächsten Tage mit 200 ccm verd. Essigsäure verdünnt, abgesaugt und mit Methanol ausgekocht. Aus dem Auszug scheidet sich beim Abkühlen [Dinitro-oxy-phenyl]-pyridinium-toluol-*p*-sulfonsäure-ester in gelben, glänzenden Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 134° schmelzen.

3.032 mg Sbst.: 0.264 ccm N (20° , 747 mm). — $C_{18}H_{15}O_5N_3S$. Ber. N 9.70. Gef. N 9.97.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, das Pyridinium-betain, bleibt als rotbraunes Krystallmehl auf dem Filter zurück. Es löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht in rauchender Salzsäure, schwer in kochendem Nitro-benzol, aus dem es in braunen Kryställchen wieder herauskommt, schwärzt sich von etwa 300° ab und zersetzt sich explosionsartig um 325° .

0.0960 g Sbst.: 0.1784 g CO_2 , 0.0218 g H_2O . — 0.1043 g Sbst.: 14.85 ccm N (24° , 753 mm).

$C_{11}H_7O_5N_3$. Ber. C 50.57, H 2.68, N 16.09. Gef. C 50.70, H 2.54, N 16.21.

2.?-Dinitro-3-chlor-phenol.

1 g des Pyridinium-betains wird mit 10 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff 6 Stdn. auf etwa 145° erhitzt. Aus dem klaren Röhreninhalt fallen beim Verdünnen bräunlichgelbe Nadelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei $112-114^\circ$ schmelzen und soviel Cl enthalten, wie die Formel $C_6H_3O_5N_2Cl$ verlangt.

0.1205 g Sbst.: 0.0775 g AgCl. — $C_6H_3O_5N_2Cl$. Ber. Cl 16.23. Gef. Cl 15.91.

¹³⁾ Reverdin und Widmer, B. **46**, 4066 [1913]; s. auch Bamberger, B. **49**, 1257 [1916].

(2.-Dinitro-3-oxy-phenyl)-pyridinium-betain und organische Basen.

a) Umsetzung mit Piperidin: Wenn man 1 g des Betains mit 25 ccm Methanol und 1.7 g (4 Mol.) Piperidin 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, gibt es allmählich eine dunkelrote, klare Lösung. Beim Erkalten setzt sich daraus das Piperidin-Salz des „Aufspaltungsproduktes“ (Glutacondialdehyd + Piperidin + Dinitro-*m*-amino-phenol – 2 Wasser) in braunen Körnern ab, die beim Umkrystallisieren aus Methanol in glitzernde, braune Kryställchen übergehen. Das Produkt vom ersten Ansatz schmolz bei 144–146°, alle späteren bei 171–172°. Der Misch-Schmp. beider lag bei 171–172°. Dazu ließ sich das tiefer schmelzende Präparat, nachdem einmal das höher schmelzende aufgetreten war, durch Umkrystallisieren ohne weiteres in dieses verwandeln. Der Stoff $C_{21}H_{29}O_5N_5$ existiert also ebenso wie das entsprechende Styphninsäure-Derivat $C_{21}H_{28}O_7N_6$ in einer labilen α - und einer stabilen β -Form.

3.193 mg Sbst.: 6.855 mg CO_2 , 1.842 mg H_2O . — 0.1059 g Sbst.: 15.15 ccm N (19°, 747 mm). — 2.849 mg Sbst.: 0.398 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{21}H_{29}O_5N_5$. Ber. C 58.44, H 6.78, N 16.24. Gef. C 58.57, H 6.46, N 16.44, 16.15.

Bei dem Versuch, aus dem in Methanol gelösten Salz durch Salzsäure die ihm zugrunde liegende Säure $C_{16}H_{18}O_5N_4$ freizumachen, erhielten wir statt ihrer sogleich 3-Amino-2.-dinitro-phenol vom Schmp. 220–222°.

b) Umsetzung mit Anilin: 2 g des Betains werden mit 10 ccm Anilin aufgeköcht. Gießt man die dunkelrote Lösung nach dem Erkalten in verd. Salzsäure, so scheiden sich bräunlichgelbe Flocken von Amino-dinitrophenol ab. Es krystallisiert aus Aceton + Wasser in gelben, blauviolett reflektierenden Blättchen und schmilzt bei 220–222°, übereinstimmend mit einem nach den Angaben von Lippmann und Fleißner (a. a. O.) bereiteten Vergleichspräparat.

0.1009 g Sbst.: 0.1340 g CO_2 , 0.0265 g H_2O . — 0.0739 g Sbst.: 13.55 ccm N (22°, 761 mm).

$C_6H_5O_5N_3$. Ber. C 36.18, H 2.53, N 21.11. Gef. C 36.23, H 2.94, N 21.24.

Aus dem salzsauren Filtrat davon fällt Sublimat-Lösung das $HgCl_2$ -Salz des Phenyl-pyridiniumchlorids; nach dem Umkrystallisieren gelblichweiße Nadeln, die, übereinstimmend mit den Angaben von Zincke¹⁴⁾, bei 145° (—147°) schmelzen.

Ganz ebenso verläuft die Aufspaltung des Betains mit *p*-Anisidin. Sie ergibt neben dem Amino-dinitrophenol [*p*-Methoxy-phenyl]-pyridiniumchlorid, das, als $HgCl_2$ -Doppelverbindung abgeschieden und aus ihr durch H_2S regeneriert, aus heißem Wasser in weißen Nadelchen vom Schmp. 127–129° herauskommt.

0.1116 g Sbst.: 6.30 ccm N (22°, 753 mm). — $C_{12}H_{12}ONCl$. Ber. N 6.32. Gef. N 6.46.

2.4-Dinitro-resorcin-toluol-*p*-sulfonsäure-ester,
(NO_2)₂C₆H₂(OH).O.SO₂.C₇H₇.

5 g 2.4-Dinitro-resorcin, 1½ Stdn. mit 10 g Toluol-*p*-sulfonchlorid und 15 g Diäthyl-anilin auf dem Wasserbade erhitzt, geben beim Einrühren in verd. Salzsäure ein zähes, schwarzes Harz, das auch bei mehrtägigem Aufbewahren unter der Säure nicht erstarrt. Kocht man es aber danach mit Methanol aus und überläßt den Auszug im lose verschlossenen Kolben sich selbst, so krystallisiert der Ester allmählich in reichlicher Menge

¹⁴⁾ A. 333, 329 [1904].

aus. Nach dem Reinigen bildet er gelblichweiße Blättchen vom Schmp. 126—127°.

0.1941 g Sbst.: 14.35 ccm N (27°, 752 mm). — 0.1141 g Sbst.: 0.0712 g SO₄Ba.
C₁₃H₁₀O₈N₂S. Ber. N 7.91, S 9.05. Gef. N 8.23, S 8.57.

In der 5-fachen Menge Pyridin gelöst, verwandelt er sich schon bei Zimmer-Temperatur langsam in [2.?-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridinium-betain, beim Aufkochen mit Anilin in 2.?-Dinitro-3-oxy-diphenylamin, C₆H₅.NH.C₆H₂(NO₂)₂.OH, aus Methanol bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 124—125°.

0.0948 g Sbst.: 0.1832 g CO₂, 0.0306 g H₂O. — 0.0838 g Sbst.: 10.90 ccm N (15°, 766 mm).

C₁₂H₉O₅N₃. Ber. C 52.36, H 3.27, N 15.27. Gef. C 52.72, H 3.61, N 15.34.

Es ist uns bei einigen vorläufigen Versuchen nicht gelungen, in diesem .OH auf dem Umweg über das Pyridinium-toluol-*p*-sulfonat oder direkt so glatt gegen .Cl auszutauschen, wie in der Anilino-pikrinsäure.

[3-Anilino-2.?-dinitro-phenyl]-pyridinium-toluol-*p*-sulfonat, C₆H₅.NH.C₆H₂(NO₂)₂.N(:C₅H₅).O.SO₂.C₇H₇, fällt als Krystallbrei aus, wenn man 1.4 g des Anilino-dinitro-phenols in 7 ccm Pyridin mit 2 g Toluol-*p*-sulfochlorid versetzt. Es krystallisiert aus Methanol in hellbraunen Prismen vom Schmp. 216—218°.

0.1367 g Sbst.: 0.0606 g SO₄Ba. — 3.548 mg Sbst.: 0.326 ccm N (20°, 767 mm).
C₂₄H₂₀O₇N₄S. Ber. N 11.02, S 6.31. Gef. N 10.80, S 6.09.

3-Anilino-2.?-dinitro-phenol-toluol-*p*-sulfonsäure-ester, C₆H₅.NH.C₆H₂(NO₂)₂.O.SO₂.C₇H₇, aus 1.4 g Ausgangsmaterial durch 4-stdg. Erwärmen mit 2 g Toluol-*p*-sulfochlorid und 5 g Diäthyl-anilin, wird aus Methanol in braungelben Nadeln erhalten und schmilzt bei 151°¹⁵⁾.

0.0470 g Sbst.: 0.0268 g SO₄Ba. — C₁₉H₁₅O₇N₃S. Ber. S 7.47. Gef. S 7.83.

III. Versuche mit 4.6-Dinitro-resorcin.

[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-pyridinium-betain, C₁₁H₇O₅N₃.

Der Stoff wird aus 4.6-Dinitro-resorcin¹⁶⁾ unter ganz denselben Bedingungen erhalten wie das Isomere aus 2.4-Dinitro-resorcin. Die Ausbeute daran ist sehr gut. 4.6-Dinitro-resorcin-toluol-*p*-sulfonsäure-ester haben wir neben ihm nicht beobachtet. Das Rohprodukt ist nach dem Auskochen mit Methanol ein grünlichgelbes Pulver. Aus Eisessig oder Nitro-benzol krystallisiert es in goldgelben Nadelchen, die um 320° verpuffen, häufig unter Flammenbildung.

0.1127 g Sbst.: 0.2072 g CO₂, 0.0290 g H₂O. — 3.541 mg Sbst.: 0.491 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₁H₇O₅N₃. Ber. C 50.57, H 2.68, N 16.09. Gef. C 50.16, H 2.88, N 16.12.

¹⁵⁾ Mit Pyridin vereinigt sich der Ester zu einem Stoff, der aus Methanol in gelben Blättchen vom Schmp. 211—213° krystallisiert und von dem unmittelbar vorher beschriebenen [Anilino-dinitro-phenyl]-pyridinium-toluol-*p*-sulfonat verschieden ist. Wir haben diese Beobachtung noch nicht weiter verfolgen können.

¹⁶⁾ Dargestellt nach folgender Vorschrift: 60 g Diacetyl-resorcin werden innerhalb 1 Stde. zu 300 g Salpetersäure $d = 1.48$ (aus rauchender Salpetersäure der $d = 1.54$ durch Verdünnen mit „konz. Salpetersäure“ der $d = 1.41$) getropft. Die Temperatur der Mischung soll dabei nicht über 10—12° steigen. Man läßt danach 24 Stdn. im Eisschrank stehen, gießt auf Eis und zieht den Niederschlag zur Entfernung von Styphninsäure wiederholt mit heißem Wasser aus, bis er bei 214—215° schmilzt. Ausbeute etwa 22 g (vergl. dazu auch Dharendra Nath Mukerji, C. 1922, III 1171).

Zincke und Weißpfenning haben das chemische Verhalten des Betains so ausführlich beschrieben, daß wir ihre Schilderung nur durch einige Angaben über seine Aufspaltung durch Piperidin und Anilin zu ergänzen brauchen. Wir wandten dabei wieder dieselben Bedingungen wie bei dem Isomeren an und bekamen beide Male aus dem Reaktionsgemisch durch verd. Salzsäure 3-Amino-4.6-dinitro-phenol vom Schmp. 226—227°, aus Aceton bräunlichgelbe Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer.

0.0923 g Sbst.: 0.1223 g CO₂, 0.0207 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 747 mm).

C₆H₅O₃N₃. Ber. C 36.18, H 2.53, N 21.11. Gef. C 36.15, H 2.51, N 21.09.

Bei dem Versuch mit Anilin ließ sich daneben im salzsauren Filtrat Phenyl-pyridiniumchlorid nachweisen.

4.6-Dinitro-resorcin-toluol-*p*-sulfonsäure-ester,
(NO₂)₂C₆H₂(OH).O.SO₂.C₇H₇.

Dieser Ester entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen von 4.6-Dinitro-resorcin und Toluol-*p*-sulfochlorid (2 g bzw. 1.9 g) in Diäthyl-anilin (6 g) 3 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Einrühren der Schmelze in verd. Salzsäure scheidet sich sein *N*-Diäthyl-anilin-Salz als schwarzes Öl ab. Es krystallisiert aus seiner Lösung in Methanol erst nach mehreren Tagen langsam aus und bildet nach dem Umkrystallisieren gelbe, fächerartig angeordnete Platten, die bei 109—110° eine rote Schmelze liefern.

0.0925 g Sbst.: 0.1852 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 3.048 mg Sbst.: 0.228 ccm N (18°, 741 mm). — 0.0812 g Sbst.: 0.0366 g SO₄Ba.

C₂₃H₂₅O₈N₃S. Ber. C 54.85, H 5.00, N 8.35, S 6.37. Gef. C 54.62, H 5.08, N 8.54, S 6.19.

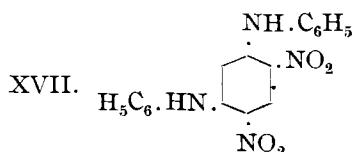
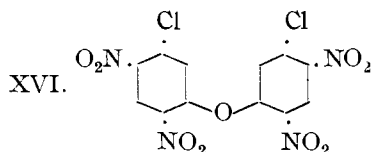
Aus seiner Lösung in siedendem Methanol krystallisiert nach Zugabe von 2-*n*. Salzsäure beim Erkalten 4.6-Dinitro-resorcin-toluol-*p*-sulfonsäure-ester in weißen Nadeln vom Schmp. 135°.

2.933 mg Sbst.: 4.761 mg CO₂, 0.665 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₈N₂S. Ber. C 44.06, H 2.85. Gef. C 44.28, H 2.54.

1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol aus 4.6-Dinitro-resorcin.

Wird vorstehender Versuch mit der doppelten Menge Toluol-*p*-sulfochlorid durchgeführt, so bleiben beim Fortlösen des Diäthyl-anilins braune Flocken zurück. Sie bestehen aus einem Gemisch zweier Stoffe, die sich durch siedendes Methanol voneinander trennen lassen. Der darin unlösliche, nicht sehr beträchtliche Anteil ist ein kaum gefärbtes Krystallmehl vom Schmp. 232—234° und der Zusammensetzung C₁₂H₄O₉N₄Cl₂ des 2.4.2'.4'-Tetranitro-5.5'-dichlor-diphenyläthers (XVI).



3.685 mg Sbst.: 4.612 mg CO₂, 0.385 mg H₂O. — 3.606 mg Sbst.: 0.420 ccm N (20°, 749 mm). — 0.0736 g Sbst.: 0.0496 g AgCl.

C₁₂H₄O₉N₄Cl₂. Ber. C 34.37, H 0.96, N 13.37, Cl 16.92.

Gef. „ 34.15, „ 1.17, „ 13.37, „ 16.67.

Aus dem eingeeengten Filtrat davon krystallisiert beim Erkalten 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol in braunen Krusten. Wir haben seinen Schmelzpunkt durch 2-maliges Umkrystallisieren nur bis auf 98—99° treiben können. Es gab aber mit einem bei 103° schmelzenden Vergleichspräparat keine Depression, besaß den richtigen Chlorgehalt:

0.1092 g Sbst.: 0.1308 g AgCl. — $C_6H_2O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 30.00. Gef. Cl 29.63,

und ließ sich durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit der 8-fachen Menge Anilin glatt in 1.3-Dinitro-4.6-dianilino-benzol (XVII) vom Schmp. 186¹⁷⁾ verwandeln.

111. Karl Gleu: Der Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure im ultravioletten Licht.

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

(Eingegangen am 27. Februar 1928.)

Die Stickstoffwasserstoffsäure besitzt als stark endotherme Verbindung eine beträchtliche Neigung zum Zerfall, der unter den verschiedensten Bedingungen öfter untersucht worden ist. Ob der Wasserstoff bei der Explosion der wasser-freien Säure elementar oder in Form von Ammoniak entbunden wird, ist aus der Literatur nicht zu ersehen, dagegen weiß man durch die Untersuchungen von Berthelot und Vielle¹⁾, daß die Explosion des Ammonium-azids nach der Gleichung verläuft: $2NH_4.N_3 = 2NH_3 + H_2 + 3N_2$. Wenn man das Ammonium-azid aufteilt in Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure, so würde aus dieser Reaktionsgleichung folgen, daß elementarer Wasserstoff und nicht Ammoniak bei der Explosion von Stickstoffwasserstoffsäure entsteht.

In verdünnter wäßriger Lösung ist die Stickstoffwasserstoffsäure durchaus beständig; mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt sie sich erst bei tagelangem Kochen beträchtlich. Dabei entsteht nach Curtius und Risson²⁾ Ammoniak, aber keine Spur von Hydroxylamin und Hydrazin. Ob in dem während der Zersetzung entwickelten Gas Wasserstoff vorhanden ist, ist nicht untersucht worden. In ähnlicher Weise, nur schneller, vollzieht sich die katalytische Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure bei Gegenwart von Platinmohr, von der Oliveri-Mandala³⁾ gezeigt hat, daß sie nach der Gleichung: $3HN_3 = NH_3 + 4N_2$ verläuft. Der gesamte Wasserstoff der Säure liegt also in Form von Ammoniak im Reaktionsprodukt vor.

Eine abweichende Art der Zersetzung tritt beim Behandeln von Natrium-azid mit konz. Schwefelsäure ein. K. F. Schmidt⁴⁾ hat gefunden, daß in diesem Falle nur Spuren von Ammoniak, dagegen Hydroxylamin entsteht; Hydrazin ist nicht vorhanden. Die maximal beobachtete Menge an Hydroxylamin betrug $\frac{1}{7}$ der theoretisch möglichen. Bei Anwesenheit von Benzol bilden sich unter geeigneten Bedingungen Hydrazin und Anilin.

¹⁷⁾ Nietzki und Schedler, B. **30**, 1668 [1897].

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 339.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 263 [1898].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **46**, II 137 [1916].

⁴⁾ Acta Acad. Aboensis math. phys. **2**, 1924 [September]; C. **1925**, I 1572; B. **57**, 704 [1924]; Ztschr. angew. Chem. **36**, 511 [1923].