

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich

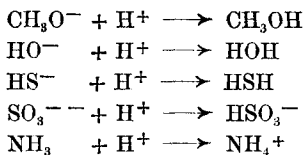
Über den Umsatz von Nitrochlorbenzolen mit einseitig positivierten Äthylenen

Von R. Wizinger und M. L. Coenen

(Eingegangen am 3. April 1939)

Im o- und p-Nitrochlorbenzol, viel mehr noch im 2,4-Dinitrochlorbenzol und ganz besonders im 2,4,6-Trinitrochlorbenzol ist das Chlor „beweglich“, d. h. es läßt sich leicht gegen die Gruppe $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{R}$ austauschen. Beim Di- und Trinitrochlorbenzol erfolgt dieser Austausch schon bei Wasserbadtemperatur beim Behandeln mit Methylat, Alkali, Natriumhydrosulfid, Natriumsulfit, Ammoniak, primären Aminen, Hydrazin und Hydrazinderivaten. Mit sekundären Aminen tritt nur dann Reaktion ein, wenn diese Amine ziemlich stark basisch sind.

Die mit den Nitrochlorbenzolen sich umsetzenden Anionen CH_3O^- , HO^- , HS^- , SO_3^{--} , NC^- sowie das Ammoniak, die primären Amine und die stärker basischen sekundären Amine haben alle das Eine gemeinsam, daß sie ein starkes Bindungsvermögen für Protonen besitzen:

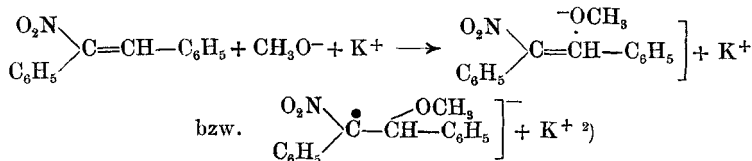


In diesen Anionen und Aminen sind also die Elektronen des O-, S-, N-Atoms so wenig in Anspruch genommen, daß sie ihrerseits auf Protonen eine starke Anziehungskraft ausüben können.

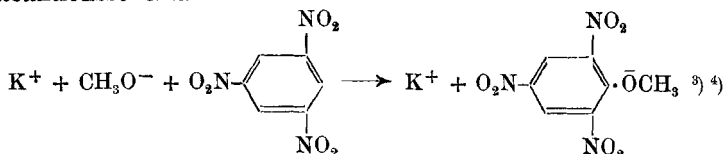
Ganz entsprechend wie Protonen lagern sich auch andere Atome an, welche elektronenarm sind, d. h. starke Elektronen-

affinität besitzen. Dahin gehören z. B. die β -C-Atome von α -Nitroäthylenen und die entsprechenden C-Atome aromatischer Nitrokörper.

Wie besonders von J. Meisenheimer¹⁾ gezeigt wurde, vermögen Nitroäthylene Methylat anzulagern, z. B.:



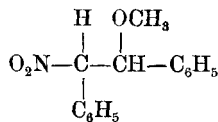
Ganz entsprechend addieren aromatische Nitrokörper, vor allem Polynitrokörper, das Methylation und ähnliche, und zwar in o- oder p-Stellung zu den Nitrogruppen. So bildet Trinitrobenzol mit Kaliummethylat ein rotes Salz nach folgendem Reaktionsschema:



Auf der Fähigkeit, Hydroxylionen unter Bildung eines roten Anions zu addieren, beruht bekanntlich die Verwendung des Trinitrobenzols als Indicator.

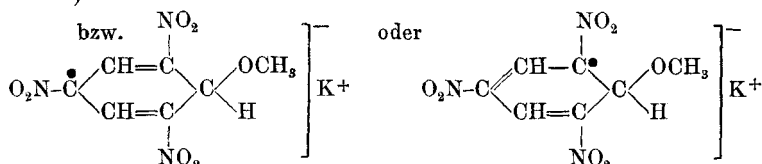
¹⁾ J. Meisenheimer u. F. Heim, Liebigs Ann. Chem. **355**, 269 (1907); vgl. auch J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. **323**, 217 (1904).

²⁾ Die erste Formel veranschaulicht die Bildungsweise, die zweite bringt zum Ausdruck, daß die negative Ladung unter bestimmten Bedingungen auch am C-Atom wirksam werden kann. So bildet sich beim vorsichtigen Ansäuern



³⁾ J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. **323**, 211 (1904).

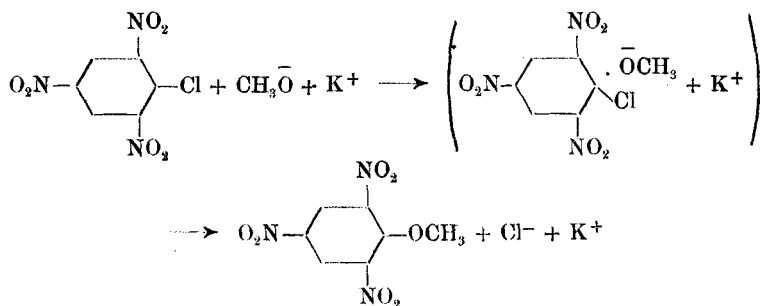
⁴⁾



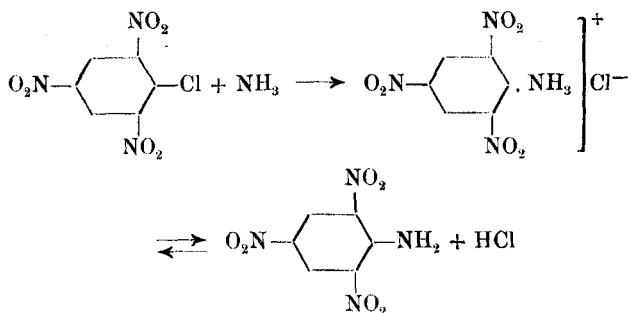
Diese verschiedenen Formeln drücken die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des Ions aus. Die Frage, ob im Ion selbst ein dauerndes

In ganz gleicher Weise geht die Addition von NaOCH_3 , NaOH , NaSH usw. an Trinitrochlorbenzol, Dinitrochlorbenzol und — schwieriger — an o- oder p-Nitrochlorbenzol vor sich.

In den Ionen HO^- , CH_3O^- , HS^- , SO_3^{--} sind, was ja mit ihrer großen Protonenaffinität gleichbedeutend ist, die Elektronen nur schwach in Anspruch genommen. Diese Ionen können also dem Atom, an das sie sich anlagern, die eigenen Elektronen in starkem Maße zur Verfügung stellen. Sie wirken also sehr stark positivierend. Im Falle der Anlagerung an die Nitrochlorbenzole hat dies zur Wirkung, daß nun das Chlor als Chlorion abionisieren kann, z. B.



Ganz entsprechend geht der Umsatz mit Ammoniak oder einem geeigneten Amin vor sich:

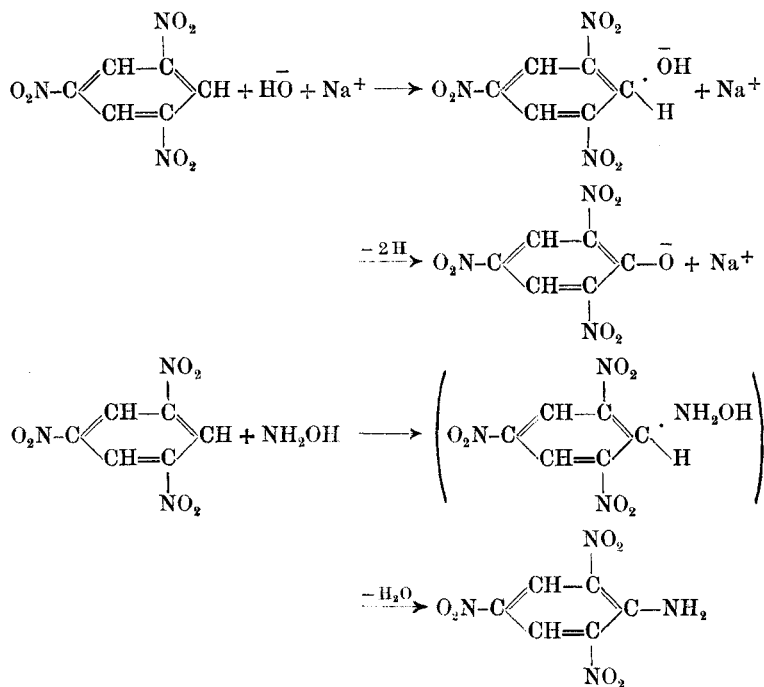


Bei der Anlagerung von Methylat, Alkali usw. an Trinitrobenzol äußert sich die positivierende Wirkung dahin, daß

Oszillieren zwischen diesen drei Formen stattfindet, oder ob sich das Ion im Sinn der Lehre der Mesomerie in einem sogenannten Zwischenzustand befindet, soll hier nicht berührt werden. Auf jeden Fall leiten sich die nichtionoiden Derivate von einer dieser drei Formen ab.

genau wie im Leukokörper eines Triphenylmethan-Farbstoffs, wo auch das C-Atom positiviert ist, der Wasserstoff sich leicht aboxydieren läßt. So erklärt sich die scheinbar merkwürdige Tatsache, daß das Trinitrobenzol, welches in saurer Lösung gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist, in alkalischer Lösung (z. B. mit Soda und Ferricyankalium) sich leicht in Pikrinsäure umwandeln läßt.

Auf der gleichen Linie liegt die Bildung von Trinitranilin durch Einwirkung einer alkoholisch-alkalischen Hydroxylaminlösung auf Trinitrobenzol¹⁾:

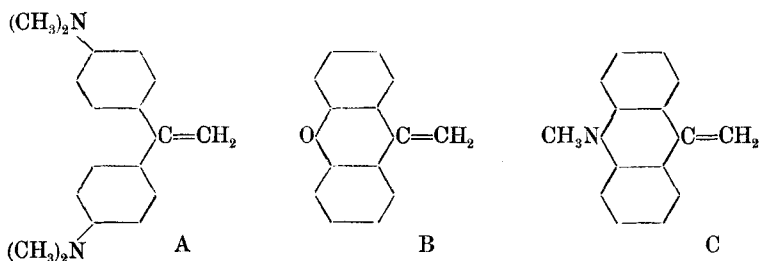


Wie von R. Wizinger und Mitarbeitern gezeigt wurde, haben einseitig positivierte Äthylene eine um so größere Protonenaffinität, je stärker die Positivierung ist. Die Positivierung kann hervorgerufen werden durch amphotere Auxochrome, d. h. durch Aryle oder Vinylengruppen, durch positivierende Auxo-

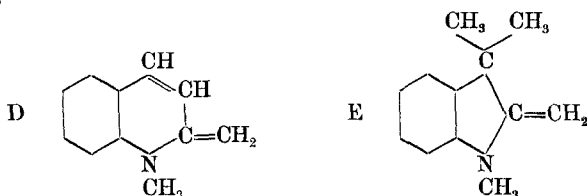
¹⁾ J. Meisenheimer u. E. Patzig, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2533 (1906).

chrome, d. h. durch Alkylgruppen, $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$ und ähnliches, oder auch durch Kombinationen von positivierenden Auxochromen mit amphoteren Auxochromen, wie $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ u. a. m.¹⁾

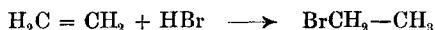
Einseitig schwach positivierte Äthylene sind z. B. α,α -Diphenyläthylen, α,α -Dianisyläthylen, α,α -Diveratryläthylen²⁾. Mäßig stark positiviert sind das Tetramethyl-diaminodiphenyläthylen (A), Methylenxanthen (B), N-Methyl-9-methylen-dihydroacridin (C).



Sehr stark positiviert sind z. B. das N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin (D), und das 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin (E).



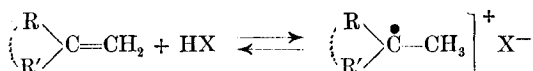
Einfach gebaute aliphatische Äthylene addieren bekanntlich Halogenwasserstoff unter Bildung nichtionider Verbindungen von Estercharakter, z. B.:



Die einseitig positivierten Äthylene dagegen bilden mit Halogenwasserstoff oder auch mit anderen Säuren ionioider Additionsprodukte im Sinne folgenden Formelbildes:

¹⁾ R. Wizinger, Z. angew. Chem. 1926, 564; Habilitationsschrift, Bonn 1927; Organische Farbstoffe, Bonn 1933; Angew. Chem. 1936, 25. Ferner: Diss. B. Cyriax, Bonn 1935; Diss. M. Heilmann, Bonn 1937.

²⁾ Vgl. hierzu Diss. P. Dreyfuss, Bonn 1933.

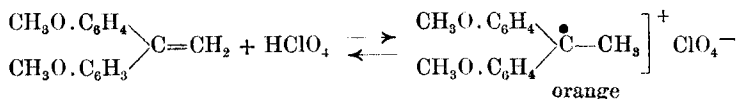


(R und R' = positivierende Gruppen, die auch ringförmig miteinander verknüpft sein können, wie z. B. in C, D, E.)

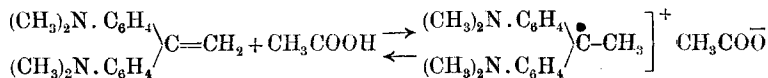
Dem Molekül HX wird also das Proton entzogen und nichtionoid vom β -C-Atom gebunden, während das Anion X⁻ im Gegensatz zum gewöhnlichen Äthylen hier vom α -C-Atom nicht angelagert wird, sondern als solches erhalten bleibt. Es entstehen also keine Verbindungen von Estercharakter, sondern Methylcarbeniumsalze¹⁾.

Die Methylcarbeniumsalze bilden sich um so leichter, je stärker positiviert die Äthylene sind, und je stärker die angewandte Säure ist. Umgekehrt werden die Methylcarbeniumsalze durch Wasser, Alkohol usw. um so leichter wieder aufgespalten, je schwächer positiviert das entsprechende Äthylen ist, und je schwächer die entsprechende Säure ist.

Beim Dianisyläthylen bilden sich Methylcarbeniumsalze nur mit starken Säuren, wie konz. Schwefelsäure und Eisessig-Überchlorsäure; nur bei großem Säureüberschuß sind sie in größerer Menge vorhanden. In reiner Form wurde ein Dianisylmethylcarbeniumsalz noch nicht gefaßt. Beim Verdünnen der Säure zerfällt es sofort weitgehend in seine Komponenten. Es liegt also ein Gleichgewicht vor:



Das stärker positivierte Tetramethyldiamino-diphenyl-äthylen löst sich im Gegensatz zum Dianisyläthylen bereits in Eisessig tiefblau unter partieller Farbsalzbildung:

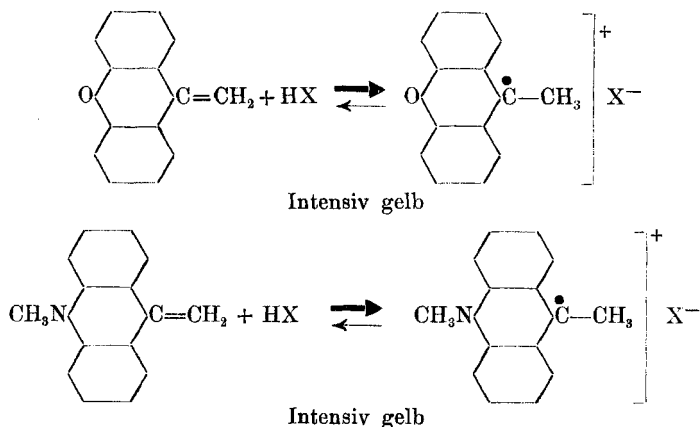


Isoliert wurde das Acetat jedoch noch nicht. W. Madelung²⁾ faßte aber das tiefblaue Perchlorat.

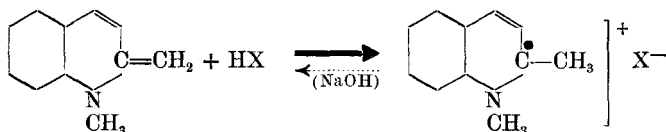
¹⁾ R. Wizinger, a. a. O.; Diss. M. Heilmann, S. 3f. Die Rolle des Lösungsmittels ist in obiger Formel nicht berücksichtigt.

²⁾ W. Madelung u. Fr. Völker, J. prakt. Chem. [2] 115, 29—44 (1927).

Bequem erhältlich sind dagegen die Additionsprodukte starker Säuren an das Methylenxanthen und das N-Methyl-9-methylen-dihydroacridin. Hier liegt also das Gleichgewicht schon weitestgehend auf der Seite des Methylcarbeniumsalzes:



Das sehr stark positiviert N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin schließlich bildet sogar mit schwachen Säuren durchaus hydrolysenbeständige Methylcarbeniumsalze. Auch in wäßriger Lösung, bei Abwesenheit von Säureüberschuß, liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Salzes. Zur Abscheidung des Äthylens muß hier Alkali zugesetzt werden:



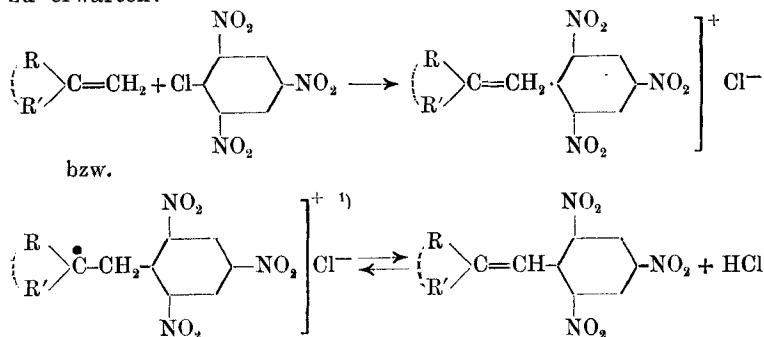
Etwas schwächer, aber immer noch sehr stark positiviert, ist das oben erwähnte 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin (E).

Dieser kurze Überblick¹⁾ möge genügen, um darzutun, daß ein Äthylen durch starke Positivierung des α -C-Atoms am β -C-Atom eine starke Protonenaffinität entwickeln kann.

Damit erhebt sich die Frage, ob ein derartiges Äthylen nicht auch alle Reaktionen eines ausgesprochenen Protonen-

¹⁾ Eine ausführliche Darlegung dieser Beziehungen soll an anderer Stelle erfolgen. Vgl. hierzu auch: Diss. M. Heilmann, Bonn 1937.

acceptors zeigt, ob es sich also wie die typischen starken Protonenacceptoren $\text{CH}_3\text{O}'$, HO' , NH_3 u. a. z. B. auch mit Trinitrochlorbenzol, vielleicht auch mit schwächer nitrierten Chlorbenzolen umsetzt. Folgender Reaktionsverlauf wäre dann zu erwarten:



Wir hätten dann den interessanten Fall der Addition eines Benzolderivates an ein Äthylen vor uns. Die Endprodukte müßten ziemlich tieffarbig sein, denn solche Äthylene, deren α -C-Atom mit positivierenden Gruppen, deren β -C-Atom dagegen mit negativierenden Gruppen (z. B. $-\text{NO}_2$ oder Nitroaryle) belastet sind, sind stets mehr oder weniger tieffarbig, haben sogar in vielen Fällen ausgesprochenen Farbstoffcharakter²⁾.

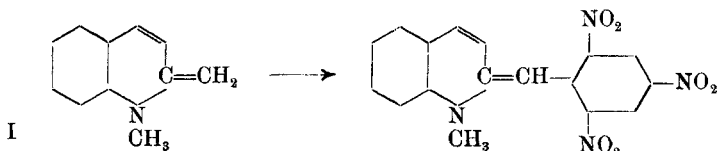
Der Versuch brachte die volle Bestätigung dieses Gedankenganges. Im Rahmen einer Arbeit über den Mechanismus der Friedel-Crafts'schen Reaktion wurde schon vor mehreren Jahren³⁾ die Reaktion mit Trinitro- und Dinitrochlorbenzol untersucht. Der eine von uns (M. Coenen) hat dann in der Folgezeit auch noch Polychlornitrobenzole und das 1-Chlor-2,4-dinitro-naphthalin in den Kreis der Untersuchung einbezogen.

Durch Umsatz mit Pikrylchlorid gelang es, folgende Stoffe zu fassen:

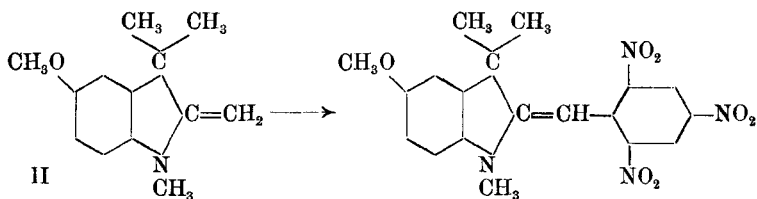
¹⁾ Die zweite Formel soll zum Ausdruck bringen, daß wie bei der Addition eines Protons durch die Addition des Trinitrophenylrestes eine starke Polarisierung der Äthylenbindung stattgefunden hat.

²⁾ Vgl. hierzu: R. Wizinger, Z. angew. Chem. 1926, 564; W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 118, 321–348; E. Bottke, Diss. Bonn 1931; R. Wizinger, Org. Farbstoffe, S. 45ff.; Baboo Mehta, Diss. Bonn 1938.

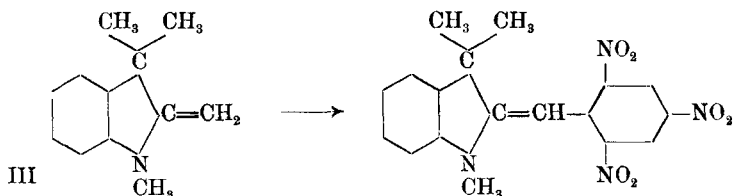
³⁾ 1932–1934, vgl. Diss. M. L. Coenen, Bonn 1935.



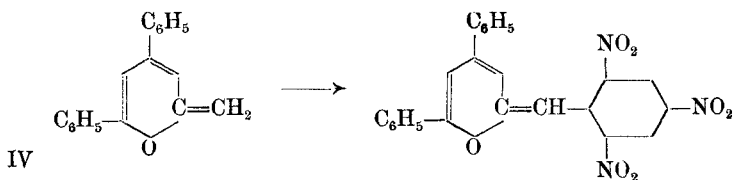
Bronzeglänzende Krystalle. Zersp. 193°. Benzollösung: blau (rotstichig)



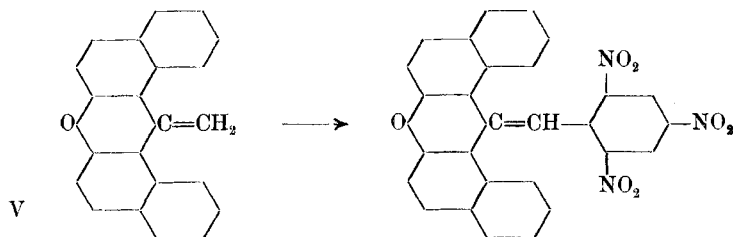
Glänzend braunschwarze Prismen. Zersp. 188—190°
Benzollösung: blaustichig violett



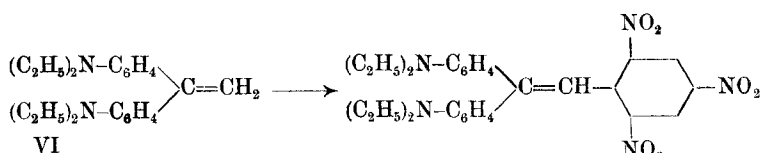
Messingglänzende Krystalle. Zersp. 175—177°. Benzollösung: violettrot



Bronzeglänzende Krystalle. Zersp. 212—215°. Benzollösung: blauviolett



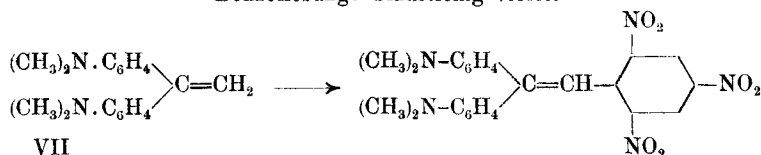
Dunkelrote Krystalle. Zersp. 265°. Benzollösung: orange



VI

Glänzende dunkelbraune Krystalle. Schmp. 145—146°

Benzollösung: blaustichig violett



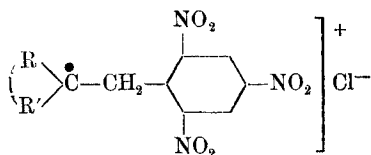
VII

Dunkelrotbraune Krystalle. Zersp. 200—202°. Benzollösung: violettrot

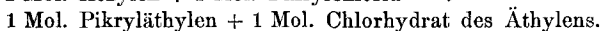
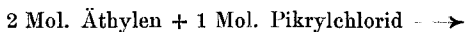
Die Reaktion wurde einfach durch Erhitzen der benzolischen Lösung der Komponenten auf dem Wasserbade durchgeführt.

Vorversuche ergaben, daß sich Pikryläthylen auch noch aus N-Methyl-9-methylen-dihydroacridin (blauviolett), Methylen-xanthen (intensiv gelb), sowie auch noch aus anderen stark positivierten Äthylenen bilden.

Aus den zuerst entstehenden Additionsprodukten



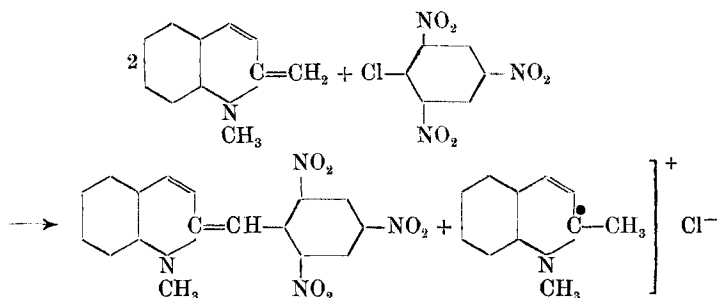
spaltet sich ähnlich wie aus Trinitranilinchlorhydrat sehr leicht Säure ab. Der Trinitrophenylrest wirkt nämlich stark negativierend, d. h. er setzt die Protonenaffinität des Nachbaratoms stark herab. Bei den Umsetzungen mit stark positivierten Äthylenen wird der Chlorwasserstoff von einem zweiten Molekül des Äthylens gebunden. Hier haben wir also folgenden Gesamtumsatz:



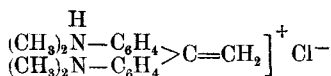
Als Salz ist das Chlorhydrat in Benzol unlöslich und fällt aus, während das tiefgefärbige Pikryläthylen gelöst bleibt. Bei den Umsetzungen mit stark positivierten Äthylenen kann also nur eine Ausbeute von 50% erreicht werden, es sei denn, daß man ein stärkeres säurebindendes Mittel zusetzt (etwa Natriumacetat unter Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel).

So wurden z. B. aus 26 g Tetramethyl-diamino-diphenyl-äthylen ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 12 g Pikrylchlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) 21 g α, α -Tetramethyldiaminodiphenyl- β -pikryläthylen und 14 g Äthylenchlorhydrat gefaßt, aus denen 12,3 g reines Äthylen zurückgewonnen wurden. Theoretisch wären zu erwarten gewesen 23 g Pikryläthylen und 14,8 g Äthylenchlorhydrat.

Die Chlorhydrate der Äthylene sind in der Regel Methylcarbeniumsalze, wie z. B. bei folgendem Umsatz:



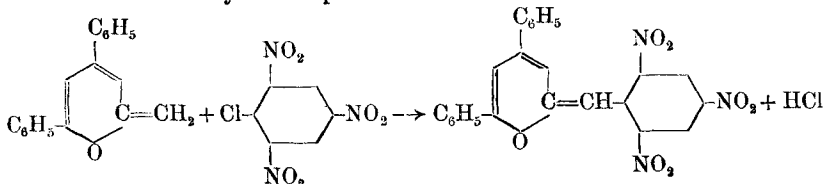
Im Falle des Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylens addiert sich die Säure nicht an der Äthylenlücke, sondern an eine Dimethylaminogruppe unter Bildung des farblosen Ammoniumsalzes:

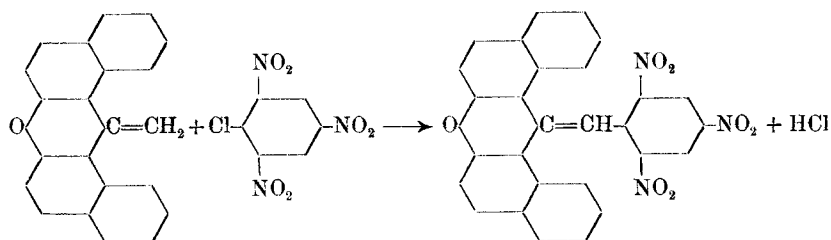


Das isomere Methylcarbeniumsalz müßte nämlich tiefblau sein.

Arbeitet man dagegen mit Äthylenen, die infolge ihrer schwächeren Positivierung unter den Reaktionsbedingungen HCl nicht addieren, so entwickelt sich freier Chlorwasserstoff. In diesem Falle wird das gesamte Äthylen umgesetzt und die Reaktion vollzieht sich nach dem Schema:

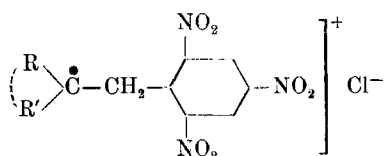
1 Mol. Äthylen + 1 Mol. Pikrylchlorid \rightarrow 1 Mol. Pikryläthylen + HCl.
Dies ist z. B. der Fall beim 2-Methylen-4,6-diphenyl-pyran und beim Methylendinaphthoxanthen:



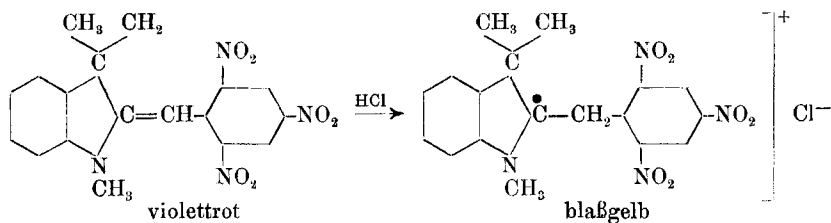


Es leuchtet ein, daß, wenn unter den Reaktionsbedingungen schon das unsubstituierte Äthylen das Proton des HCl nicht festzuhalten vermag, dies erst recht der Fall sein muß, wenn ein Wasserstoffatom des Äthylens durch die Pikrylgruppe ersetzt ist, welche die Protonenaffinität noch weiter herabsetzt.

Die Zwischenprodukte des Typus

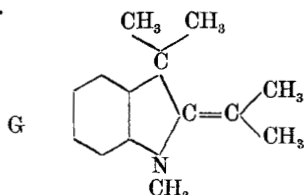


können also nur bei großem Säureüberschuß beständig sein, ähnlich wie die Salze des Trinitranilins. Man kann diese Verbindungen leicht beobachten beim Lösen der Pikryläthylene in Säure, z. B.:

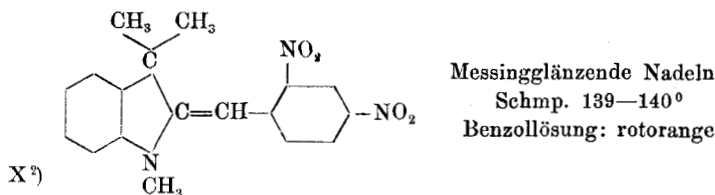
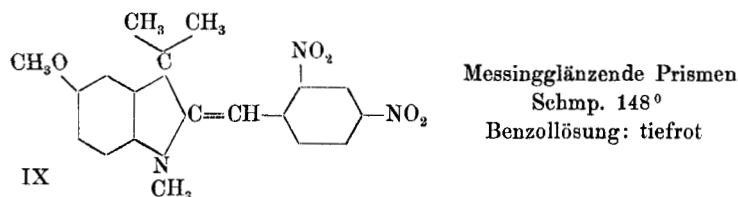
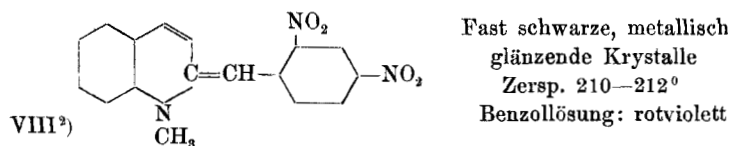


Im Gegensatz zum Tetramethyldiaminodiphenyläthylen substituiert das Dimethylaminodiphenyläthylen nicht mehr mit Pikrylchlorid. Ganz entsprechend reagieren alle noch schwächer positivierten Äthylene wie Dianisyläthylen, Anisylphenyläthylen, Diphenyläthylen nicht mehr mit Pikrylchlorid, wenigstens nicht unter den hier gewählten Bedingungen. Die Grenze der glatten Substituierbarkeit durch Pikrylchlorid liegt also beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

Bemerkenswert ist, daß Einführung von Methylgruppen in die β -Stellung der Äthylene die Reaktionsfähigkeit mit Pikrylchlorid lähmt. So reagiert das α, α -Tetramethyldiaminodiphenyl- β -methyläthylene nicht mehr und bei dem in β -Stellung zwei Methylgruppen tragenden Indolinderivat G¹⁾ findet auch die Bildung des primären Additionsproduktes mit Pikrylchlorid nicht mehr statt.



Das Dinitrochlorbenzol ist bekanntlich weniger reaktionsfähig als das Trinitrochlorbenzol. Dementsprechend reagiert es nur mit den sehr stark positivierten Äthylenen in benzolischer Lösung. Außerdem ist die Anwendung höherer Konzentrationen erforderlich, weil sonst die Reaktion nur langsam verläuft. Immerhin ließen sich folgende Verbindungen fassen:



¹⁾ Piccinini, G. XXVIII (2), 44 (1898).

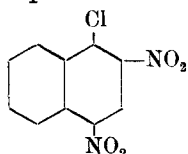
²⁾ Verbindung VIII und X sind kürzlich auch von F. M. Rowe u. H. J. Witchett (C. 1937, I, 1436, also erst nach M. Coenen, Diss. 1935) beschrieben worden. Die genannten Autoren stellten die beiden

Auch das 2-Methylen-4,6-diphenyl-pyran und das N-Methyl-9-methylen-dihydroacridin zeigen mit Dinitrochlorbenzol charakteristische Farbreaktionen (intensiv rotviolett bzw. intensiv rot), doch wurden hier keine reinen Produkte gefaßt.

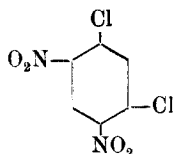
Mit Tetramethyldiaminodiphenyläthylen schließlich findet unter den hier gewählten Bedingungen keine Reaktion mehr statt. Das Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen zeigt zwar eine deutliche Farbreaktion, doch geht der Umsatz sehr langsam vor sich. Die schwächer positivierten Äthylene sind natürlich erst recht indifferent.

o- und p-Mononitrochlorbenzol reagierten mit allen bisher untersuchten einseitig positivierten Äthylenen nicht. Es ist vielleicht möglich, unter schärferen Bedingungen doch noch einen Umsatz zu erzwingen.

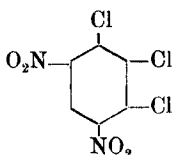
Die Untersuchung wurde nun noch ausgedehnt auf folgende Chlornitrokörper:



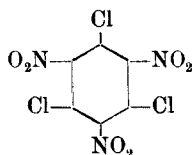
1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin



1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol



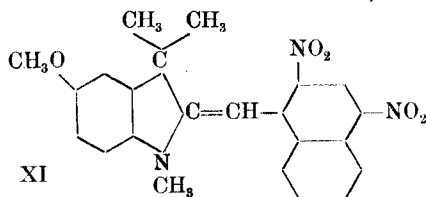
1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrobenzol



1,3,5-Trichlor-2,4,6-Trinitrobenzol

Folgende Umsetzungsprodukte wurden gefaßt:

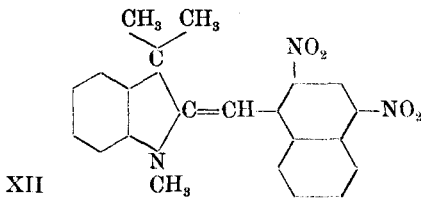
1. Mit 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin:



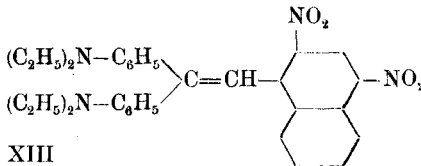
XI

Braunschwarze glänzende
Krystalle
Schmp. 174°
Benzollösung: violett

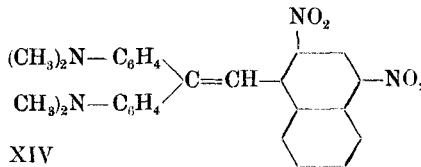
Verbindungen her aus den Äthylenen und Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat als säurebindendem Mittel.



Messingglänzende Prismen
Zersp. etwa 220°
Benzollösung: blau-
stichig rot

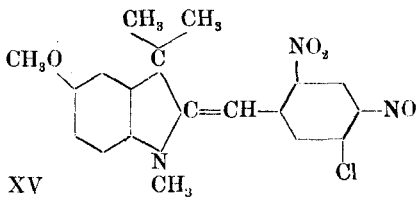


Fast schwarze Krystalle
Schmp. 211°
Benzollösung: rotorange

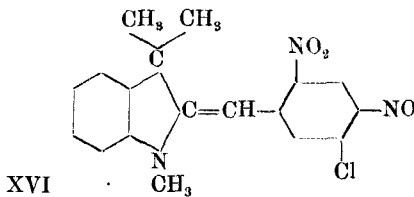


Fast schwarze, glänzende
Krystalle
Zersp. 238—240°
Benzollösung: gelbrot

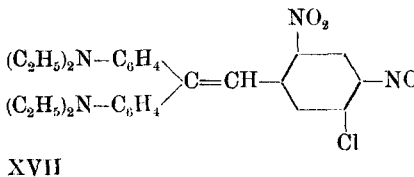
2. Mit 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol:



Messingglänzendes kry-
stallines Pulver
Schmp. 129—130°
Benzollösung: rot

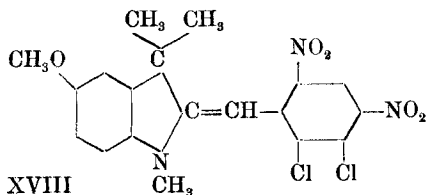


Messingglänzende Krystalle
Schmp. 187—188°
Benzollösung: gelbrot

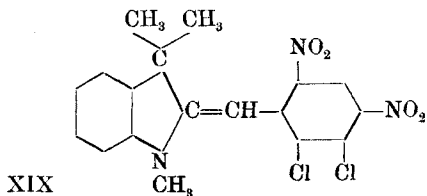


Grün glänzende Prismen
Schmp. 153—154°
Benzollösung: gelbrot

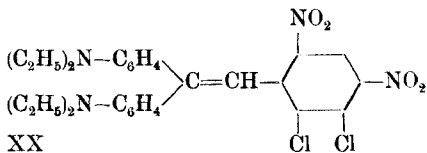
3. Mit 1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrobenzol:



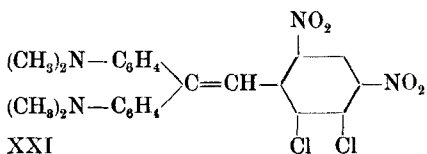
Bronzeglänzende Prismen
Schmp. 150—151°
Benzollösung: tiefrot



Grünglänzende Krystalle
Schmp. 133—134°
Benzollösung: orangerot
(braunstichig)

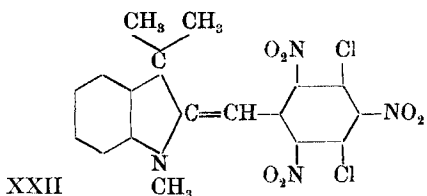


Schwarzes Krystallpulver
Schmp. 179°
Benzollösung: rotbraun

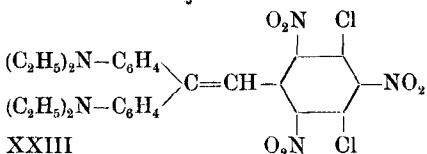


Braune, seidenglänzende
Nadeln
Schmp. 185° (u. Zers.)
Benzollösung: gelbbraun

4. Mit 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol:



Fast schwarze, glänzende
Nadeln
Schmp. 168°
Benzollösung: braungelb



Braunes, krystallines Pulver,
mit grünem Oberflächenglanz
Schmelzp. 191—192°
Benzollösung: braungelb

Zunächst geht aus dieser Zusammenstellung hervor, daß in den Di- und Trichlornitrobenzolen nur ein Chloratom durch den Äthylenrest ersetzt wird. Dies dürfte sich daraus erklären,

daß die einseitig positivierten Gruppen $\left(\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix}\right) > C = CH-$ die gleiche Wirkung haben wie H_2N- , CH_3O- , $HO-$ usw., d. h. sie sind positivierende Gruppen, welche die Wirkung der Nitrogruppen mehr oder weniger aufheben.

1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin hat eine wesentlich größere Reaktionsfähigkeit als Dinitrochlorbenzol, steht aber noch beträchtlich hinter dem Trinitrochlorbenzol zurück. Dichlor- und Trichlordinitrobenzol reagieren deutlich besser als Monochlordinitrobenzol, und zwar steigt die Reaktionsfähigkeit mit der Zahl der Chloratome. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß im Gegensatz zum Chlordinitrobenzol mit Dichlor- und Trichlordinitrobenzol Umsetzungsprodukte mit den Tetraalkyldiaminodiphenyläthylenen gut darstellbar sind.

Wie schon oben erwähnt, bildet sich beim Umsatz der stark positivierten Äthylene mit den Chlornitrokörpern auf je 1 Mol. Substitutionsprodukt 1 Mol. HCl-Additionsprodukt an das Äthylen. Dieses fällt aus der benzolischen Lösung aus und läßt sich bequem zur Wägung bringen. Die Geschwindigkeit des Umsatzes läßt sich also leicht verfolgen. Natürlich ist eine solche Bestimmungsmethode sehr ungenau, genügt aber zur sicheren Ermittlung der relativen Reaktionsfähigkeit sowohl der Äthylene wie der Chlornitrokörper.

Die Ergebnisse einiger dieser einfachen Bestimmungen seien hier zusammengestellt.

Umsatz von $\frac{1}{20}$ Mol. Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen mit $\frac{1}{10}$ Mol. folgender Chlornitrokörper in 100 ccm Benzol nach 2 Stdn.:

Pikrylchlorid	Dinitrochlor-naphthalin	Trichlordinitrobenzol	Chlordinitrobenzol
etwa 90%	etwa 25%	etwa 1%	0%

Umsatz von $\frac{1}{10}$ Mol. 1,3,3-Trimethyl-methylenindolin in 100 ccm Benzol mit $\frac{1}{20}$ Mol. folgender Chlornitrokörper:

1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol	Chlor-dinitrobenzol
etwa 4—5%	etwa 0,5%

Umsatz von $\frac{1}{40}$ Mol. Chlordinitronaphthalin in 100 ccm Benzol mit $\frac{1}{20}$ Mol. folgender Äthylene nach 2 Stunden:

5-Methoxytrimethyl-methylenindolin	Trimethylmethylen-indolin	Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen
etwa 70%	etwa 40%	etwa 25%

Umsatz von $\frac{1}{40}$ Mol. Dinitrochlorbenzol in 100 ccm Benzol mit $\frac{1}{20}$ Mol. folgender Äthylene nach 2 Stunden:

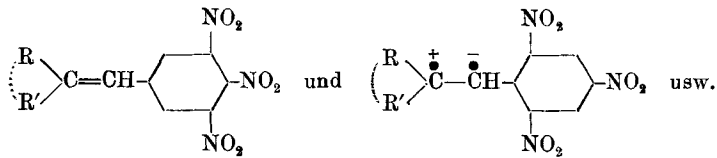
5-Methoxytrimethyl- methylen-indolin	Trimethylmethylen- indolin	Tetraäthyldiamino- diphenyläthylen
etwa 9%	etwa 1%	0%

Aus diesen Tabellen ergibt sich, nach sinkender Reaktionsfähigkeit geordnet, für die Chlornitrokörper folgende Reihe: Pikrylchlorid, 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin, 1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrobenzol, 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol. Diese Reihenfolge war nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnis auch durchaus zu erwarten. Bemerkenswert sind aber die anschaulich in Erscheinung tretenden erheblichen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten.

Für die hier näher untersuchten drei Äthylene ergibt sich — wiederum nach sinkender Reaktionsfähigkeit geordnet — die Reihenfolge: 5-Methoxytrimethylmethylenindolin, Trimethylmethylen-indolin, Tetraäthyldiamino-diphenyläthylen. Diese Reihenfolge war von Erfahrungen bei anderen Substitutionsreaktionen und von den Kondensationsreaktionen her bekannt, wiewohl irgendwelche Messungen noch nicht durchgeführt worden sind.

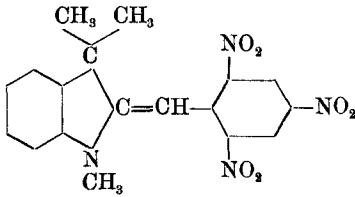
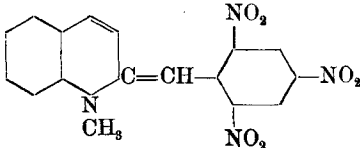
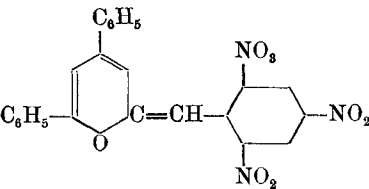
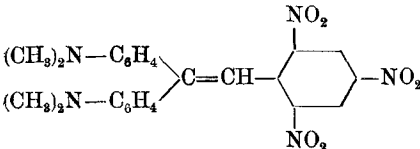
N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin reagiert schon mit Chlordinitrobenzol sehr glatt. Nach 2 Stunden haben sich bereits stark 90% umgesetzt. Es überragt also das 5-Methoxytrimethylmethylen-indolin beträchtlich. Auf jeden Fall ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der einseitig positivierten Äthylene gegenüber aromatischen Chlornitrokörpern parallel geht ihrer Fähigkeit zur Bildung von Methylcarbeniumsalzen, d. h. parallel der Protonenaffinität ihres β -C-Atoms.

Einiges Interesse beanspruchen die neu dargestellten Verbindungen unter dem Gesichtspunkt der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe. Sie besitzen alle eine Äthylengruppe, auf deren α -C-Atom positivierende, d. h. elektronenlockernde, und auf deren β -C-Atom negativierende, d. h. elektronenbindende Gruppen einwirken. Wir haben es also in diesen Verbindungen mit stark polaren Äthylengruppen zu tun, wir haben Übergangsstufen zwischen

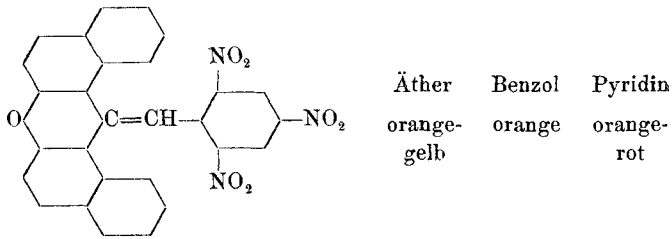


vor uns. Die tiefe Farbe ist auf den elektrischen Gegensatz zwischen den beiden koordinativ ungesättigten C-Atomen zurückzuführen¹⁾.

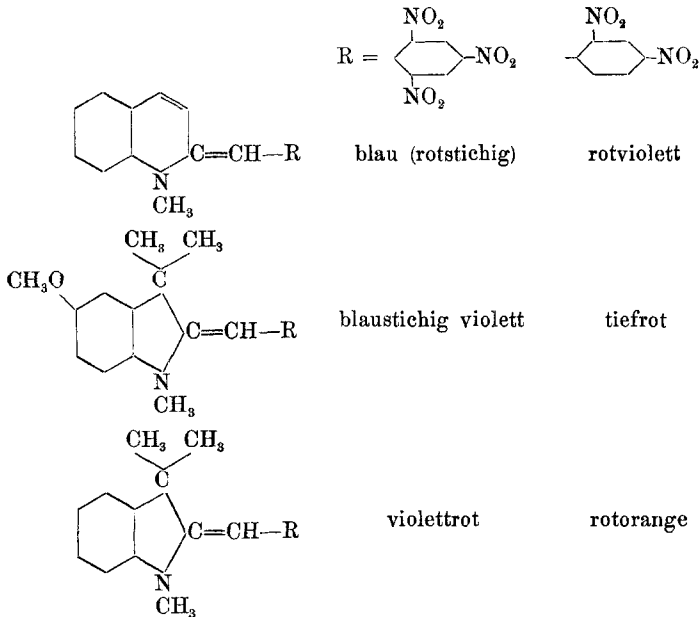
Wie bei vielen Verbindungen mit elektrischem Gegensatz zwischen koordinativ ungesättigten Atomen ist auch bei diesen neuen Stoffen die Lösungsfarbe in auffallend starkem Maße abhängig von der Natur der Lösungsmittel. Einige Beispiele seien herausgegriffen:

	Äther	Benzol	Pyridin
	rotviolett	violettrot	rein violett
	Äther	Benzol	Pyridin
	violett-blau	violettstichig blau	rein blau
	Äther	Benzol	Pyridin
	blau-stichig violett	blauviolett	rein blau
	Äther	Benzol	Pyridin
	rot	rot	violett

¹⁾ Vgl. Fußnote ²⁾, S. 134.



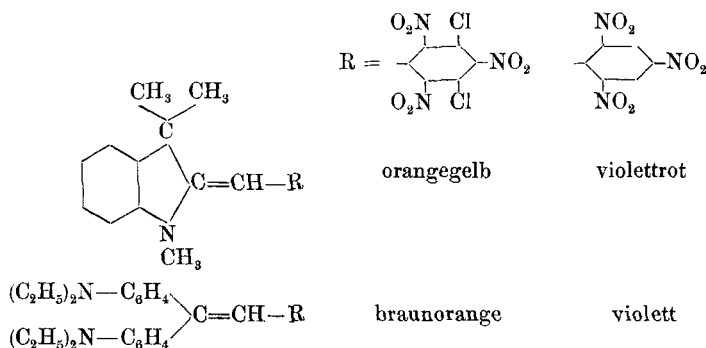
Die Verbindungen aus Trinitrochlorbenzol sind stets beträchtlich tiefer farbig als diejenigen aus Dinitrochlorbenzol:



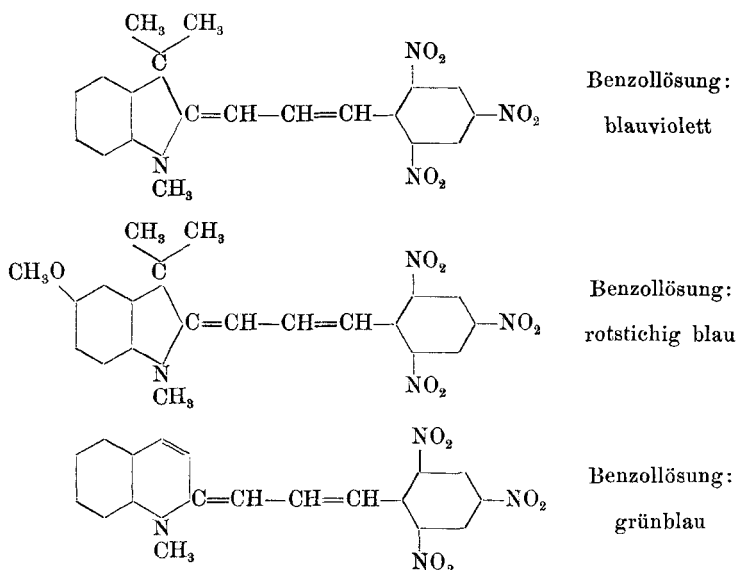
Die Verbindungen mit Dinitronaphthylrest stehen hinsichtlich ihrer Farbe zwischen denjenigen mit Dinitro- und Trinitrophenylrest.

Die aus Dichlordinitrobenzol und Trichlordinitrobenzol erhaltenen Substitutionsprodukte, welche also im Phenylkern außer den beiden Nitrogruppen noch 1 bzw. 2 Chloratome enthalten, unterscheiden sich in der subjektiven Farbe nicht stark von den entsprechenden chlorfreien Verbindungen. Bis zum Vorliegen genauer Messungen sind auf jeden Fall bestimmte Schlussfolgerungen nicht zulässig.

Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß die aus Trichlor-trinitrobenzol dargestellten Verbindungen wesentlich hellerfarbig sind als diejenigen aus Monochlor-trinitrobenzol:



Das hier erschlossene Gebiet soll noch in verschiedener Hinsicht weiter ausgebaut werden. So erscheint es vom fartheoretischen Standpunkt aus besonders reizvoll, die Synthese der entsprechenden Butadien-Derivate durchzuführen, da in dieser Körperklasse besonders tiefe Farben zu erwarten sind. Wir haben damit bereits begonnen. So wurden z. B. folgende Körper aufgebaut:



Über diese Körperklasse soll in einiger Zeit näher berichtet werden. Wir bitten die Fachgenossen, uns die ungestörte Bearbeitung des Gebietes überlassen zu wollen.

Versuchsteil

α, α -Tetraäthyl-diaminodiphenyläthylen

Der Äther einer Grignardlösung aus 250 ccm Äther, 25 g Magnesium und 100 g Methylbromid wird auf dem Wasserbad abgedampft (die letzten Reste im Vakuum), und der Rückstand mit 200 ccm über Natrium getrocknetem Benzol aufgenommen. Unter Kühlung wird eine Lösung von 79 g Tetraäthyl-diaminobenzophenon in 250 ccm trockenem Benzol zugegeben. Man erhitzt nun noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden oder läßt über Nacht stehen. Sodann wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Im Schneidetrichter wird vom Benzol abgetrennt, und das Äthylen aus der sauren wäßrigen Lösung mit Ammoniak gefällt. Zur Reinigung löst man das Äthylen in 25% iger Salzsäure, filtriert und fällt nochmals mit Ammoniak. Schließlich wird aus Alkohol oder Benzol + Methanol umkrystallisiert.

Schwach gelbliche Blättchen. Schmp. 106/7°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Ligroin und in kaltem Alkohol, Methanol und Äther; leicht löslich in Benzol. Verd. Mineralsäuren lösen farblos unter Ammoniumsalzbildung, Eisessig löst dagegen mit intensiv blauer Farbe (Carbeniumsalzbildung). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

34,30 mg Subst.: 102,93 mg CO₂, 29,08 mg H₂O. — 24,46 mg Subst.: 1,84 ccm N₂ (21°, 756,5 mm).

C ₂₂ H ₃₀ N ₂	Ber.	C 81,92	H 9,38	N 8,69
	Gef.	„ 81,84	„ 9,48	„ 8,7

N-Methyl-2-trinitrophenylmethylen-dihydrochinolin(I)

Zu einer wäßrigen Lösung von 27 g N-Methylchinaldinium-methylsulfat ($\frac{1}{10}$ Mol.), die mit 100 ccm Benzol überschichtet ist, wird in kleinen Anteilen unter Schütteln 500 ccm doppel-normale Natronlauge zugegeben. Das in der wäßrigen Lösung sich abscheidende N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin wird vom Benzol rasch aufgenommen. Die Benzollösung wird abgetrennt und kurz über geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Die Lösung wird nun am Rückflußkühler erhitzt und mit einer heißen Benzollösung von 12,4 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Pikrylchlorid versetzt. Dabei tritt sofort eine lebhafte Reaktion unter intensiver Blaufärbung der Lösung ein. Ein Gemisch von farblosen und bronzeglänzenden Krystallen beginnt sich auszuschneiden. Nach halbstündigem Erhitzen wird einige Stunden zur Krystallisation stehen gelassen. Das Krystallgemisch wird abgesaugt und durch mehrmaliges Aufschlännen in heißem Wasser das farblose N-Methylchinaldinium-chlorid herausgelöst. Das zurückbleibende tieffarbige Produkt wird getrocknet und dann aus Benzol umkrystallisiert.

Gut ausgebildete bronzeglänzende Krystalle. Zersp. 193°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Äther (violettblau), schwer löslich in Alkohol (rotstichig blau); in kaltem Benzol schwer, in heißem Benzol leicht löslich (blau, etwas rotstichig); leicht löslich in Chloroform und in Pyridin (reinblau). Die Lösung in Eisessig (heiß) ist violettblau, diejenige in konz. Schwefelsäure blaß braungelb.

3,487 mg Subst.: 0,451 ccm N₂ (23,5°, 759 mm).

C₁₇H₁₂O₆N₄ Ber. N 15,21 Gef. N 14,87

5-Methoxy-1, 3, 3-trimethyl-2-trinitrophenylmethylenindolin (II)

Zu einer Lösung von 12,4 g Pikrylchlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) in 250 ccm Benzol werden 20,3 g 5-Methoxy-1, 3, 3-trimethyl-2-methylenindolin (technisches Produkt) gegeben. Die Lösung wird sofort intensiv violettrot. Es wird eine Stunde lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird vom ausgefallenen Chlorhydrat des Indolins abgesaugt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das Rohprodukt ist bereits krystallin. Umkrystallisiert wird aus Methanol.

Glänzende braunschwarze Prismen. Schmp. 188—190° (u. Zersp.). Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin, kaltem Methanol und Alkohol; gut löslich in heißem Methanol oder Alkohol, in Benzol, Pyridin, Eisessig mit blaustichig violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb.

8,192 mg Subst.: 16,567 mg CO₂, 3,063 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₇N₄ Ber. C 55,03 H 4,39
Gef. „ 55,14 „ 4,18

1,3,3-Trimethyl-2-trinitrophenylmethylen-indolin (III)

Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise wie die des vorigen Präparates aus 12,4 g Pikrylchlorid in 100 ccm Benzol und 17,3 g Trimethylmethylenindolin (technisches Produkt). Umkrystallisiert wird aus Benzol. Messingglänzende Krystalle. Zersp. 175—177°.

Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Äther, Alkohol, kaltem Benzol (violettrot); gut löslich in heißem Benzol, Chloroform, Pyridin (violett). Die Lösung in Eisessig ist violettrot, diejenige in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb.

4,788 mg Subst.: 9,965 mg CO₂, 1,850 mg H₂O. — 2,793 mg Subst.: 0,342 ccm N₂ (22°, 775 mm).

C ₁₃ H ₁₆ O ₆ N ₄	Ber. C 56,25	H 4,19	N 14,58
	Gef. „ 56,76	„ 4,32	„ 14,45

4,6-Diphenyl-2-trinitrophenylmethylen-pyran (IV)

17,4 g Diphenyl-2-methyl-pyrylium-perchlorat¹⁾ ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden in 100 ccm Alkohol in der Hitze aufgeschlämmt. Hierzu wird eine heiße Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol gegossen. Das aufgeschlämmte Salz löst sich augenblicklich. Hierbei wird im Gegensatz zu der Behandlung mit wäßrigem Alkali eine Farbvertiefung²⁾ nicht beobachtet. Weiße Flocken von Kaliumperchlorat scheiden sich ab. In das Gemisch werden 100 ccm Benzol gegeben und das Ganze mit viel Wasser versetzt. Die Benzollösung wird abgetrennt, noch einige Male mit Wasser ausgeschüttelt und dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Sodann wird abfiltriert, das Natriumsulfat einige Male mit etwas Benzol ausgewaschen, und die Filtrate vereinigt.

Zu der heißen benzolischen Lösung des Diphenylmethylenpyrans wird eine ebenfalls heiße Lösung von 12,4 g Pikrylchlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) in 50 ccm Benzol zugegeben. Nach einiger Zeit schlägt die Farbe der siedenden Lösung nach intensiv Blauviolett um, während lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung einsetzt. Nach 2-stündigem Kochen läßt man erkalten, wobei sich allmählich schöne, bronzeglänzende Krystalle abscheiden. Dieselben können aus Benzol umkrystallisiert werden.

¹⁾ W. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1492, 2289 (1921).

²⁾ Bildung von sog. Pyranhydron, vgl. W. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2291 (1921).

Zersetzungsp. 212—215°. Unlöslich in Wasser, in Äther schwer löslich (blautichig violett), in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze mäßig löslich (blauviolett), in Benzol kalt mäßig, heiß gut löslich (blauviolett), in Chloroform und in Pyridin gut löslich (reinblau), in Eisessig ziemlich löslich (blauviolett). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig gelb.

4,875 mg Subst.: 11,290 mg CO₂, 1,470 mg H₂O. — 3,138 mg Subst.: 0,251 ccm N₂ (24°, 759 mm).

C ₂₄ H ₁₅ O ₇ N ₃	Ber. C 63,00	H 3,31	N 9,19
	Gef. „ 63,16	„ 3,37	„ 9,18

Trinitrophenylmethylen-dinaphthoxanthen (V)

3 g Methylen-dinaphthoxanthen¹⁾ ($\frac{1}{100}$ Mol.) werden in 25 ccm Benzol in der Hitze gelöst und zu dieser Lösung 2,5 g Pikrylchlorid ($\frac{1}{100}$ Mol.) zugegeben. Das Ganze wird 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierbei färbt sich die Lösung allmählich orangefarben, während Chlorwasserstoff entweicht. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden beginnen sich rote Krystalle auszuscheiden. Nach dem Abkühlen und beendeter Krystallisation wird abgesaugt und nochmals aus Benzol umkrystallisiert.

Dunkelrote Krystalle. Schmelzp. 265° u. Zers. Unlöslich in Wasser; in Äther schwer löslich (orange), ebenso in Alkohol (orange); in Benzol kalt schwer, heiß gut löslich (orange); in Chloroform und in Pyridin gut löslich (orangerot). Die Lösung in Eisessig ist orange, diejenige in konz. Schwefelsäure blautichig rot (Bildung eines Xanthyliumsalzes).

2,979 mg Subst.: 0,215 ccm N₂ (23°, 763 mm).

C ₂₈ H ₁₆ O ₇ N ₃	Ber. N 8,32	Gef. N 8,36
---	-------------	-------------

α,α -Tetraäthyldiaminodiphenyl- β -trinitrophenyl-äthylen (VI)

16,1 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen und 6,2 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) Pikrylchlorid werden in 100 ccm Benzol 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene farblose Chlorhydrat des Äthylens (Ammoniumsalz) abgesaugt. Das Filtrat wird auf rund $\frac{1}{5}$ seines Volumens eingengt und dann mit dem doppelten Volumen Methanol versetzt. Nach

¹⁾ Diss. St. Kraemer, Bonn 1938, S. 42.

mehrtägigem Stehen haben sich glänzende dunkelbraune Krystalle ausgeschieden. Schmp. 145—146° (unter geringer Zersetzung). Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Äther, Alkohol, Ligroin; löslich in Benzol, Chloroform. Eisessig mit stumpfer, blautichig violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb.

5,623 mg Subst.: 13,022 mg CO₂, 2,835 mg H₂O.

C₂₈H₃₁O₈N₅ Ber. C 63,02 H 5,85 Gef. C 63,13 H 5,64

α,α-Tetramethyldiaminodiphenyl-*β*-trinitrophenyl-
äthylen (VII)

Die Darstellung erfolgt ganz analog wie beim vorigen Präparat aus 26 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Tetramethyldiaminodiphenyläthylen¹⁾ und 12,4 g Pikrylchlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) in 100 ccm Benzol. Umkrystallisiert wird aus Benzol + Methanol 1 : 1. Dunkelrotbraune, glänzende Nadeln. Zersp. 200—202. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, Äther, Alkohol (rot in verschiedenen Tönen); in Benzol kalt mäßig, heiß gut löslich (rot); gut löslich in Chloroform und in Pyridin (violett bis blauviolett). Die Lösung in Eisessig ist rot, diejenige in konz. Schwefelsäure gelb.

5,211 mg Subst.: 11,565 mg CO₂, 2,290 mg H₂O. — 2,810 mg Subst.:
0,359 ccm N₂ (25°, 759 mm).

C₂₄H₂₃O₆N₅ Ber. C 60,35 H 4,86 N 14,68
Gef. „ 60,53 „ 4,91 „ 14,61

N-Methyl-2-dinitrophenylmethyl-
dihydrochinolin (VIII)

In gleicher Weise wie bei der Verbindung I wird aus 27 g Methylchinaldinium-methylsulfat eine Benzollösung von N-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin dargestellt. Sodann werden 10 g Dinitrochlorbenzol (Molverhältnis 2 : 1) zugegeben und das Ganze 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird intensiv violettrot. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei I. Umkrystallisiert wird aus Benzol. Fast schwarze, metallisch glänzende Krystalle. Zersp. 210—212°. Unlöslich in Wasser; sehr schwer löslich in Ligroin und Äther (blautichig rot); in Benzol kalt mäßig, heiß sehr gut löslich (rotviolett); mäßig löslich in

¹⁾ M. Freund u. Fr. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1117 (1906). Zweckmäßiger ist die Darstellung analog zu der oben gegebenen Vorschrift für Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen.

Alkohol (rotviolett, blautichiger als in Benzol; gut löslich in Chloroform und in Pyridin (blauviolett). Die Lösung in Eisessig und in konz. Schwefelsäure ist fast farblos (schwach gelbbraun).

4,719 mg Subst.: 10,930 mg CO₂, 1,780 mg H₂O. — 3,222 mg Subst.: 0,364 ccm N₂ (24°, 759 mm)

C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N ₃	Ber. C 63,13	H 4,05	N 13,01
	Gef. „ 63,17	„ 4,22	„ 12,97

5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-dinitrophenylmethylen-indolin (IX)

20,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin und 10,1 g Dinitrochlorbenzol ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden in 220 ccm Benzol 18 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird dunkelrot, während das farblose Chlorhydrat des Indolins ausfällt. Nach dem Erkalten ist auch das farbige Reaktionsprodukt auskrystallisiert. Der gesamte Niederschlag wird abgesaugt, mit warmem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Umkrystallisieren aus Alkohol. Messingglänzende Prismen. Schmelzpunkt 148°. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin und Äther; in Alkohol kalt mäßig löslich, heiß leicht löslich; gut löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin (dunkelrot in verschiedenen Tönen). Die Lösung in Eisessig ist dunkelrot, diejenige in konz. Schwefelsäure blaßgelb.

3,110 mg Subst.: 0,319 ccm N₂ (24°, 795 mm).

C ₁₉ H ₁₉ O ₅ N ₃	Ber. N 11,37	Gef. N 11,37
---	--------------	--------------

1,3,3-Trimethyl-2-dinitrophenylmethylen-indolin (X)

Darstellung wie beim vorigen Präparat aus 17,3 g Trimethylmethylen-indolin ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 10,1 g Dinitrochlorbenzol ($\frac{1}{20}$ Mol.) in 50 ccm Benzol. Umkrystallisieren aus Alkohol. Messingglänzende Nadeln. Schmp. 139—140°. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin und Äther; in Alkohol kalt mäßig, heiß leicht löslich, gut löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin (rotorange). Die Lösung in Eisessig ist rotorange, diejenige in konz. Schwefelsäure blaßgelb.

5,038 mg Subst.: 11,73 mg CO₂, 2,19 mg H₂O. — 3,910 mg Subst.: 0,428 ccm N₂ (25°, 751 mm).

C ₁₈ H ₁₇ O ₄ N ₃	Ber. C 63,42	H 5,04	N 12,40
	Gef. „ 63,5	„ 4,9	„ 12,47

5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-dinitronaphthyl-
methylen-indolin (XI)

10,1 g 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden mit 6,3 g Chlordinitronaphthalin (techn. Produkt) ($\frac{1}{40}$ Mol.) in 50 ccm Benzol 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die heiße Reaktionsflüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Indolinchlorhydrat abgesaugt und dann mit dem 4-fachen Volumen Äthylalkohol versetzt, worauf der in kaltem Alkohol schwer lösliche farbige Dinitrokörper auskrystallisiert. Umkrystallisieren aus Benzol + Alkohol. Braunschwarze glänzende Krystalle. Schmp. 174° . Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Ligroin und Äther, in Alkohol wenig löslich, mäßig löslich in kaltem Benzol, gut in heißem, gut löslich in Chloroform und Pyridin (violett). Die Lösung in Eisessig ist violett, diejenige in konz. Schwefelsäure orange-gelb.

8,104 mg Subst.: 19,500 mg CO_2 , 3,620 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$ Ber. C 65,85 H 5,03 Gef. C 65,61 H 4,99

1,3,3-Trimethyl-2-dinitronaphthylmethylen-
indolin (XII)

Die Darstellung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie beim vorigen Präparat unter Anwendung von 8,6 g Trimethylmethylenindolin ($\frac{1}{20}$ Mol.), 6,3 g Chlordinitronaphthalin ($\frac{1}{40}$ Mol.) und 50 ccm Benzol. Umkrystallisieren aus Benzol + Alkohol. Messingglänzende Prismen. Zersetzungspunkt etwa 220° . Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in Alkohol; löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin mit bläulich-rotter Farbe. Die Lösung in Eisessig ist bläulich-rot, diejenige in konz. Schwefelsäure gelbgrün.

7,089 mg Subst.: 17,567 mg CO_2 , 3,064 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$ Ber. C 67,85 H 4,91 Gef. C 67,57 H 4,83

α, α -Tetraäthyl-diaminodiphenyl- β -dinitronaphthyl-
äthylen (XIII)

16,1 g Tetraäthyl-diaminodiphenyläthylen ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden mit 6,3 g Chlordinitronaphthalin ($\frac{1}{40}$ Mol.) in 50 ccm Benzol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Sodann wird die Lösung vom ausgefallenen Chlorhydrat des Äthylens (Ammoniums-salz) noch

heiß abgesaugt, und aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt durch Zusatz von 200 ccm Alkohol ausgefällt. Umkrystallisieren aus Benzol + Alkohol. Fast schwarze Krystalle. Schmelzpunkt 211°. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin, Äther und Alkohol; gut löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin (rot-orange). Die Lösung in Eisessig ist orangerot, diejenige in konz. Schwefelsäure gelb.

5,432 mg Subst.: 14,251 mg CO₂, 3,090 mg H₂O.

C₃₂H₂₄O₄N₄ Ber. C 71,46 H 6,33 Gef. C 71,54 H 6,36

α, α -Tetramethyldiaminodiphenyl- β -dinitronaphthyl-
äthylen (XIV)

Darstellung analog derjenigen des vorigen Präparats aus 13,3 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 6,3 g Chlordinitronaphthalin ($\frac{1}{40}$ Mol.) in 50 ccm Benzol. Umkrystallisieren aus Benzol + Alkohol. Fast schwarze, glänzende Krystalle. Zersp. 238—240°. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in Ligroin, Äther, Alkohol; gut löslich in heißem Benzol, in Chloroform und Pyridin (gelbrot). Die Lösung in Eisessig ist gelbrot, diejenige in konz. Schwefelsäure gelb.

6,234 mg Subst.: 15,985 mg CO₂, 3,108 mg H₂O. — 4,540 mg Subst.:
0,458 ccm N₂ (20°, 750 mm).

C₂₈H₂₆O₄N₄ Ber. C 69,68 H 5,43 N 11,61
Gef. „ 69,92 „ 5,57 „ 11,61

5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-4',6'-dinitro-3'-chlor-
phenylmethylen-indolin (XV)

20,3 g 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 11,8 g 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol ($\frac{1}{20}$ Mol., technisches Produkt) werden in 100 ccm Benzol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird auf die Hälfte eingeeengt und die tiefgefärbige Lösung vom ausgeschiedenen Indolinchlorhydrat noch heiß abgesaugt. Nach dem Erkalten wird das Filtrat mit 200 ccm Alkohol versetzt und zur Krystallisation stehen gelassen. Umkrystallisiert wird aus Benzol + Alkohol. Messingglänzendes krystallines Pulver. Schmp. 129—130°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Ligroin und Äther; mäßig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Alkohol; gut löslich in Benzol (rot), Chloroform, Pyridin (violettrot). Die

Lösung in Eisessig ist bläulich rot, diejenige in konz. Schwefelsäure blaßgelb.

4,278 mg Subst.: 8,84 mg CO₂, 1,68 mg H₂O. — 3,710 mg Subst.: 0,333 ccm N₂ (23°, 751 mm). — 200 mg Subst.: 5,16 ccm n/10-AgNO₃.

C ₁₉ H ₁₈ O ₆ N ₃ Cl	Ber. C 56,48	H 4,51	N 10,41	Cl 8,8
	Gef. „ 56,40	„ 4,4	„ 10,23	„ 9,15

1,3,3-Trimethyl-2-4',6'-dinitro-3'-chlorphenylmethylen-indolin (XVI)

In der gleichen Weise wie bei XV beschrieben werden 17,2 g Trimethylmethylenindolin ($\frac{1}{10}$ Mol.) mit 11,8 g 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol ($\frac{1}{20}$ Mol.) umgesetzt. Umkrystallisieren aus Alkohol. Messingglänzende Krystalle. Schmp. 187—188°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Ligroin und Äther; gut löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin (gelbrot). Die Lösung in Eisessig ist gelbrot, diejenige in konz. Schwefelsäure blaßgelb.

7,410 mg Subst.: 15,700 mg CO₂, 3,027 mg H₂O.
C₁₈H₁₆O₄N₃Cl Ber. C 57,81 H 4,31 Gef. C 57,77 H 4,57

α, α -Tetraäthyldiaminodiphenyl- β -4',6'-dinitro-3'-chlorphenyläthylen (XVII)

32 g Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 11,8 g 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden mit 50 ccm Benzol 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach 6 Stunden wird mit 250 ccm Alkohol auf 60° erwärmt. Das Chlorhydrat des Äthylens geht dabei in Lösung; nach dem Erkalten ist das Kondensationsprodukt auskrystallisiert. Umkrystallisieren aus Alkohol. Grün glänzende Prismen. Schmp. 153—154°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Ligroin und Äther; in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol gut löslich; gut löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin mit gelbroter Farbe. Die Lösung in Eisessig ist gelbrot, diejenige in konz. Schwefelsäure gelb.

4,292 mg Subst.: 10,13 mg CO₂, 2,34 mg H₂O. — 3,455 mg Subst.: 0,321 ccm N₂ (24°, 759 mm). — 200 mg Subst.: 3,65 ccm n/10-AgNO₃.

C ₂₈ H ₃₁ O ₄ N ₄ Cl	Ber. C 64,28	H 5,97	N 10,71	Cl 6,8
	Gef. „ 64,40	„ 6,05	„ 10,66	„ 6,5

5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-2',3'-dichlor-4',6'-dinitrophenylmethylen-indolin (XVIII)

Zu einer siedenden Lösung von 20,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylen-indolin in 50 ccm Benzol läßt man eine Lösung 13,6 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) 1,2,3-trichlor-4,6-dinitrobenzol (technisches Produkt) in 50 ccm Benzol rasch zutropfen und erhitzt dann noch 2 Stunden zum Sieden. Sodann wird das Gemisch auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt, und das ausgefallene Indolinchlorhydrat abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisiert langsam das Reaktionsprodukt aus. Umkrystallisieren aus Alkohol. Bronzeglänzende Prismen. Schmp. 150° bis 151° . Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin und Äther; in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol leicht löslich; gut löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin mit tiefroter Farbe. Die Lösung in Eisessig ist tiefrot, diejenige in konz. Schwefelsäure blaßgelb.

7,535 mg Subst.: 14,320 mg CO_2 , 2,720 mg H_2O . — 26,56 mg Subst.: 5,95 ccm $n/50$ AgNO_3 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}_2$	Ber. C 52,03	H 3,90	Cl 16,2
	Gef. „ 51,82	„ 4,03	„ 15,88

1,3,3-Trimethyl-2-2',3'-dichlor-4',6'-dinitrophenylmethylen-indolin (XIX).

Die Darstellung erfolgt wie beim vorigen Präparat aus 17,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Trimethylmethylenindolin und 13,6 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Trichlordinitrobenzol. Umkrystallisieren aus wenig Benzol oder aus Alkohol. Grünglänzende Krystalle. Schmp. 133 — 134° . Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin und Äther; wenig löslich in kaltem, gut in heißem Alkohol; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin mit orangeroter (braunstichig) Farbe. Die Lösung in Eisessig ist orangerot, diejenige in konz. Schwefelsäure blaßgelb.

200 mg Subst.: 9,36 ccm $n/10$ - AgNO_3 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2$	Ber. Cl 17,0	Gef. Cl 16,60
---	--------------	---------------

 α,α -Tetraäthyl-diaminodiphenyl- β -2',3'-dichlor-4',6'-dinitrophenyläthylen (XX)

32 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Tetraäthyl-diaminodiphenyläthylen und 13,6 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Trichlordinitrobenzol werden mit 100 ccm Benzol

4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf die Hälfte seines Volumens eingengt. Nach dem Erkalten wird mit 300 ccm Methanol angerührt. Hierbei geht das ausgefallene Chlorhydrat des Äthylens in Lösung, während sich der farbige Nitrokörper krystallin abscheidet. Umkrystallisieren aus Benzol + Alkohol. Schwarzes krystallines Pulver. Schmelzpunkt 179°. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin, Äther und kaltem Alkohol; gut löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin mit rotbrauner Farbe. Die Lösung in Eisessig ist rotbraun, diejenige in konz. Schwefelsäure citronengelb.

23,18 mg Subst.: 4,25 n/50-AgNO₃.

C₂₃H₃₀O₄N₄Cl₂ Ber. Cl 12,7 Gef. Cl 12,8

Tetramethyldiaminodiphenyl-β-2',3'-dichlor-4',6'-dinitrophenyläthylen (XXI)

Darstellung aus 26,6 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 13,6 g Trichlordinitrobenzol ($\frac{1}{20}$ Mol.) unter den gleichen Bedingungen wie beim vorigen Präparat. Umkrystallisieren aus einer Mischung Alkohol/Benzol 3:1. Braune seiden glänzende Nadeln. Schmp. 185° (u. Zers.). Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin und Äther; etwas besser löslich in Alkohol; gut löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin mit gelbroter (bräunlich) Farbe. Die Lösung in Eisessig ist gelbbraun, diejenige in konz. Schwefelsäure citronengelb.

200 mg Subst.: 7,85 ccm n/10-AgNO₃.

C₂₄H₂₂O₄N₄Cl₂ Ber. Cl 14,1 Gef. Cl 13,9

1,3,3-Trimethyl-2-3',5'-dichlor-2',4',6'-trinitrophenylmethylenindolin (XXII)

17,3 g Trimethylmethylenindolin ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 15,8 g sym. Trichlortrinitrobenzol ($\frac{1}{20}$ Mol. techn. Produkt) werden mit 150 ccm Benzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird von dem ausgeschiedenen Indolinchlorhydrat abfiltriert. Beim Erkalten krystallisiert das Kondensationsprodukt aus. Umkrystallisieren aus Alkohol. Fast schwarze glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 168°. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Ligroin und Äther; wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Alkohol; gut löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin mit

braungelber Farbe. Die Lösung in Eisessig ist orange gelb, diejenige in konz. Schwefelsäure blaßgelb.

6,070 mg Subst.: 10,570 mg CO₂, 1,720 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₆N₄Cl₂ Ber. C 47,67 H 3,11 Gef. C 47,48 H 3,17

α, α - Tetraäthyldiaminodiphenyl- β -3',5'-dichlor-2',4',6'-trinitrophenyläthylen (XXIII)

32 g Tetraäthyldiaminodiphenyläthylen ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 15,8 g Trichlortrinitrobenzol ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden mit 100 ccm Benzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird von dem ausgeschiedenen Chlorhydrat des Äthylens abgesaugt. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das Kondensationsprodukt aus. Umkrystallisieren aus einer Mischung von 1 Teil Benzol und 2 Teilen Alkohol. Braunes krystallines Pulver mit metallisch grünem Oberflächenglanz. Schmp. 191—192°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Ligroin, Äther und Alkohol; gut löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin mit braungelber Farbe. Die Lösung in Eisessig ist braungelb, diejenige in konz. Schwefelsäure gelb.

200 mg Subst.: 6,64 ccm n/10-AgNO₃.

C₂₈H₂₀O₆N₅Cl₂ Ber. Cl 11,8 Gef. Cl 11,8

Bonn und Zürich (Universität).