

# Über neue Diphenylaminderivate

von

Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums  
in Wien.

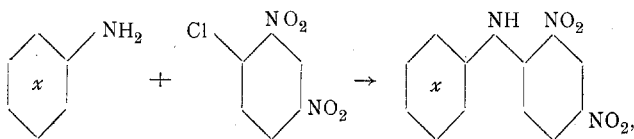
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1901.)

Die Nitroderivate des Diphenylamins und seiner Substitutionsproducte bilden das hauptsächlichste Ausgangsmaterial für die Darstellung der substantiven Schwefelfarbstoffe, welche seit Vidal eine so große technische Bedeutung erlangt haben. Fast alle größeren Farbenfabriken haben in der letzteren Zeit neue Diphenylaminderivate dargestellt und in Patenten erwähnt, da die daraus erhältlichen Farbstoffe<sup>1</sup> wegen ihrer hervorragenden Echtheitseigenschaften steigende Verbreitung in der Färberei gefunden haben, so dass eine wissenschaftliche Untersuchung nach dieser Richtung hin von Interesse schien.

Zur Darstellung dieser nitrierten Diphenylaminderivate benützt man die Einwirkung der technisch jetzt leicht zugänglich gewordenen *o*- und *p*-Nitrochlorbenzole, sowie deren Substitutionsproducte (Sulfosäuren, Carbonsäuren), in denen bekanntlich das Chloratom sehr reactionsfähig ist, auf primäre aromatische Amine und deren Substitutionsproducte (Amidophenole, Amidophenolcarbonsäuren und sulfosaure Diamine). Die Vereinigung der beiden Componenten zu einem substituierten Nitrodiphenylaminderivat lässt sich durch das Schema ausdrücken:

---

<sup>1</sup> Immedialschwarz von Leopold Cassella in Frankfurt a. M. D. R. P. 103861 und 104283, Katigenschwarz von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer in Elberfeld. D. R. P. 112181.



wobei  $x$  ein beliebig substituierter Benzolrest sein kann und an Stelle des obigen Dinitrochlorbenzols (1:3:4) Substitutionsproducte desselben oder auch substituierte *o*- und *p*-Nitrochlorbenzole angewendet werden können. Die Vereinigung erfolgt glatt durch Erwärmen theoretischer Mengen der beiden Componenten in wässriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Neutralisationsmittels, wie Soda oder Natriumacetat (Nietzki).<sup>1</sup> Nur selten muss man die Condensation bei höherer Temperatur unter Druck vornehmen. Bei der Versuchsreihe, über welche ich in dieser Mittheilung berichte und welche ich unter Mithilfe des Herrn Marcus Schifferes ausgeführt habe, wurde von einer Dinitrochlorbenzoësäure ausgegangen; über welche außer in der Patentliteratur noch keine Angaben vorliegen und welche sich durch ein ungemein reactionsfähiges Chloratom auszeichnet.

### Dinitrochlorbenzoësäure.

Nach dem D. R. P. 106510 der Firma Kalle & Cie. in Biebrich gelingt es, durch Nitrieren von *o*-Chlorbenzoësäure in schwefelsaurer Lösung mit 2 Molecülen Salpetersäure eine Dinitrochlorbenzoësäure vom Schmelzpunkte 199 bis 200° zu erhalten, welche sich von der von Hübner<sup>2</sup> bereits beschriebenen Dinitrochlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 238°) wesentlich unterscheidet. Man verfährt dabei nach den Angaben des Patentbesitzes folgendermaßen:

Man rührt 22 g Kalisalpeter in eine Lösung von 30 g der technisch gegenwärtig leicht zugänglich gewordenen *o*-Chlorbenzoësäure in 200 g concentrirter Schwefelsäure ein. Die dabei sich zuerst abscheidende Mononitrochlorbenzoësäure (vom Schmelzpunkte 165°) geht beim weiteren mäßigen Erwärmen auf 70 bis 75° wieder in Lösung, worauf man mit dem

<sup>1</sup> Berl. Ber., XXVIII, 2973, sowie D. R. P. 103861 und 104283.

<sup>2</sup> Ann. der Chemie, 222, S. 195 bis 201.

Eintragen von noch 22 g Kalisalpeter fortführt und die Temperatur bis auf 100° erhöht. Die Masse wird zum Schlusse dickflüssig in 400  $cm^3$  Eiswasser eingetragen, wobei sich die neue Dinitrochlorbenzoësäure in weißen Flocken abscheidet.

Da diese noch nicht näher untersucht ist, dürften einige nähere Mittheilungen über sie am Platze sein. Die Säure besitzt stark saure Eigenschaften, so dass sie Essigsäure aus ihren Salzen freizumachen vermag. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und krystallisieren gut, besonders das Ammoniaksalz krystallisiert in gelben, durchsichtigen, schön ausgebildeten rhombischen Prismen. Wegen der großen Beweglichkeit des Chloratoms muss man bei Darstellung der Salze durch Neutralisieren mit Alkalien, respective Ammoniak, einen Überschuss des Neutralisationsmittels vermeiden, da in beiden Fällen das Chlor gegen Hydroxyl, respective die Amidogruppe ausgetauscht wird unter Bildung der weiter unten erwähnten Dinitroanthranil-, respective Dinitrosalicylsäure.

Da, wie im Patente angegeben, von der Säure schon eine Chlor- und Stickstoffbestimmung gemacht wurde, wurde von derselben nur noch eine Verbrennung vorgenommen.

#### Analyse.

0·1468 g Substanz gaben 0·1828 g Kohlensäure und 0·0175 g Wasser.

In 100 Theilen:

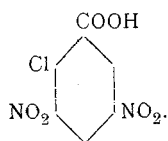
	Berechnet für $C_7H_5N_2O_6Cl$	Gefunden
C .....	34·08	33·97
H .....	1·22	1·32

#### Constitutionsnachweis.

Kocht man Chlordinitrobenzoësäure längere Zeit mit etwas überschüssigem Ammoniak, so wird das Chloratom eliminiert und durch die Amidogruppe ersetzt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man die Säure als hellgelben Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie schöne goldgelbe Täfelchen vom Schmelzpunkte 265°. Sie ist mit der

von Salkowski<sup>1</sup> beschriebenen Säure identisch. Dieser kommt die Stellung 3:5-Dinitro-2-Amino zu. Um noch einen zweiten Nachweis zu führen, wurde die Chlornitrobenzoësäure in die entsprechende 3:5-Dinitrosalicylsäure überführt, welche sich mit der von Hübner<sup>2</sup> beschriebenen (vom Schmelzpunkte 173°) identisch erwies.

1 g Dinitrochlorbenzoësäure wurden mit der doppelt äquivalenten Menge Natronlauge 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure krystallisiert aus der wässerigen Lösung die 3:5-Dinitrosalicylsäure in braungelben Nadeln aus. Schmelzpunkt 173°. Die Eigenschaften der Säure stimmen vollständig mit den von Hübner beschriebenen überein, so dass von einer Analyse Abstand genommen werden konnte. Die Stellung der Dinitrochlorbenzoësäure ergibt sich demnach als von folgendem Schema:



### Dinitrochlorbenzoësäureäthylester.

2 g Dinitrochlorbenzoësäure wurden in dem fünffachen Volumen absoluten Alkohols gelöst, wegen der Trübung filtriert und in die klare Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Gas wird sehr rasch absorbiert, und die Flüssigkeit erwärmt sich dabei bis zur Siedetemperatur des Alkohols. Nach circa 2 Stunden wird kein Gas mehr aufgenommen. Nun wird die schwach getrübbte Flüssigkeit bis zur Trockene verdampft. Der breiige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, Soda bis zur alkalischen Reaction zugegeben und der Ester im Scheidetrichter mit Äther extrahiert. Lässt man die wässrige Lösung ab und säuert an, so fällt circa die Hälfte der angewandten Säure unverändert aus. Die ätherische Lösung wurde eingedampft, wobei der flüssige Ester beim Berühren

<sup>1</sup> Ann., 173, 45.

<sup>2</sup> Ann., 195, 45. Siehe auch Monatshefte für Chemie, 1898, S. 151.

mit einem Glasstabe fest wird. In Ligroin ist er löslich und krystallisiert hieraus in schwach gelblich gefärbten langen Täfelchen. Schmelzpunkt 54°.

## Analyse.

0·1471 g Substanz gaben, nach Carius behandelt, 0·0752 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7N_2ClO_6$	Gefunden
Cl . . . . .	12·92	12·65

## Condensationsproducte.

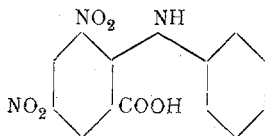
Dieselben sind größtentheils gelb bis roth gefärbte Verbindungen, die in Wasser, Alkohol oder Eisessig leicht löslich sind und in mehr oder weniger gut ausgebildeten Krystallen krystallisieren.

Infolge der zwei Nitrogruppen besitzen sie stark saure Eigenschaften, so dass sie Essigsäure aus ihren Salzen freizumachen imstande sind. Sie geben daher mit Basen intensiv gefärbte, wasserlösliche Salze, die man zumeist aus ihren Lösungen in hübschen Krystallen erhalten kann.

Diejenige Condensation, die mit einem Diamin vorgenommen wurde, vermag auch mit Mineralsäuren saure Salze zu liefern; doch sind diese sehr unbeständig und dissociieren schon beim Kochen mit Wasser.

*o, p*-Dinitrodiphenylamincarbonsäure.

(Condensation mit Anilin.)



6·1 g Dinitrochlorbenzoesäure und 2·3 g Anilin wurden unter Zusatz von 7 g essigsauerm Natron in wässrig alkoholischer Lösung circa 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; die Lösung färbt sich schon nach einigen Minuten schön orangeroth infolge Bildung des Natriumsalzes der Dinitrodiphenylamin-

carbonsäure. Nach circa 2 Stunden ist die Reaction beendet. Man säuert mit Salzsäure an und saugt nach dem Erkalten den dunkelgelben krystallinischen Niederschlag ab.

Die entstandene Verbindung ist eine Dinitrodiphenylaminocarbonsäure, die aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadelchen krystallisiert. Im Capillarrohre erhitzt, schmilzt die gelbe Substanz bei  $214^{\circ}$  zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zusammen. Die Säure ist isomer mit der aus Anthranilsäure und Dinitrochlorbenzol von Jourdan<sup>1</sup> beschriebenen Dinitrophenylaminobenzoësäure (Schmelzpunkt  $262$  bis  $264^{\circ}$ ).

In kaltem Wasser ist sie kaum, in heißem Wasser mäßig löslich; leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Kaum merklich in Äther, Chloroform; mäßig in Benzol, vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Das Natriumsalz ist in Wasser mit orangerother Farbe löslich und krystallisiert in dunkelgelben, verfilzten Nadelchen.

Das Kalisalz stellt schöne rothe Nadelchen dar; es ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Das Calciumsalz wurde in orangegelben langen Tafelchen, das Baryumsalz in gelben langen Tafeln erhalten.

Sehr gut krystallisiert das Ammoniumsalz, das man in rothen, durchscheinenden, monoklinen Prismen aus der wässrigen Lösung erhalten kann. Herr Hofrath Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine Messung derselben vorzunehmen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklinisch.

$$a : b : c = 1.9337 : 1 : 1.9227$$

$$aa = 107^{\circ} 67'$$

Die Krystalle zeigen die Formen 001, 103, 101, 110, 279 und sind nach der Symmetrieaxe verlängert.«

Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz als gelber Niederschlag.

Acetylderivat. Mit Essigsäureanhydrid erhält man eine gut charakterisierte Verbindung, die in Wasser schwer, in

<sup>1</sup> Berl. Ber., XVIII, 1448.

Alkohol leicht löslich ist. Kleine gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkte 209 bis 210°.

Das Benzoylproduct ist ebenfalls in Wasser schwerer als in Alkohol löslich; es krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°.

Zur Analyse wurde das Calciumsalz hergestellt, bei 120° getrocknet und durch Glühen in CaO überführt.

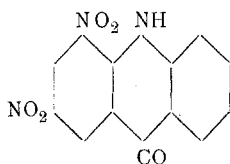
#### Analyse.

0·1468 g Substanz ergaben beim Glühen 0·0125 g CaO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{13}H_7N_3O_6) \frac{Ca}{2}$	Gefunden
CaO . . . . .	8·69	8·51

#### Dinitroakridon:



Behandelt man das Condensationsproduct von Anilin mit 3:5-Dinitro-6-Chlorbenzoësäure mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser ein Akridinderivat.

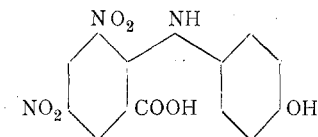
2 g Dinitrodiphenylamincarbon säure wurden mit 20 g concentrirter Schwefelsäure 5 Stunden lang am Wasserbade bei Siedetemperatur des Wassers erwärmt, wobei die anfangs orangerothe Lösung in tief dunkelbraun umschlägt. Hierauf gießt man in viel Wasser, macht schwach ammoniakalisch und saugt den braunen feinen Niederschlag von dem Ammoniumsalz der veränderten Säure ab.

Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaum löslich in Benzol und Xylol; schwer in siedendem Eisessig und Alkohol, leicht in Pyridin. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in

glänzenden, sehr kleinen Schuppen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

***o*,*p*-Dinitro-*p*-Oxydiphenylamincarbonsäure.**

(Condensation mit *p*-Amidophenol.)<sup>1</sup>



12·3 g Chlordinitrobenzoesäure und 5·2 g *p*-Amidophenol wurden unter Zusatz von 7 g essigsauerm Natrium in wässrig alkoholischer Lösung in einem Kolben mit Rückflussrohr circa  $\frac{3}{4}$  Stunden erhitzt. Schon während des Kochens macht sich ein harzig geschmolzener Körper bemerkbar, der beim Erkalten zu einer harten Kruste erstarrt. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure in schön glänzenden, rothen Schuppen aus. Spült man die Krystalle von dem erstarrten Kuchen ab und löst sie in viel heißem Wasser, so krystallisiert das Condensationsproduct in wunderschön glänzenden, dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 103° (Patentangabe 105°).

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich; in wenig heißem Wasser schmilzt sie zusammen, löst sich aber auf Zusatz von viel heißem Wasser vollständig auf. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Chloroform; fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In Benzol mäßig beim Erwärmen löslich, vollkommen unlöslich in Ligroin.

Das Natriumsalz ist in Wasser äußerst leicht löslich und krystallisiert aus der tief dunkelrothen Lösung in mikroskopisch kleinen, rothen Nadeln. Das Kalisalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich, gibt kleine, rothe, sternförmig angeordnete, kurze Nadeln. Das Ammoniumsalz bildet rothe sechsseitige Täfelchen.

Das Calciumsalz krystallisiert beim Erkalten in kleinen dunkelrothen Nadeln aus.

<sup>1</sup> D. R. P. 108872 (Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct schwarzfärbenden Farbstoffes).



Sehr leicht löslich ist das Baryumsalz, das in kleinen, zerfließlichen, rothen Nadeln krystallisiert.

Beim Versetzen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat fällt ein braunrother Niederschlag, der sofort schwarz wird und an den Wänden des Probeglasses Silber als metallischen Spiegel abscheidet. Ist überschüssiges Ammoniak vorhanden, so scheint auf Zusatz von Silbernitrat das Silber-salz in Lösung zu bleiben, da die Farbe in Violetthroth umschlägt. Beim Kochen scheidet auch diese Lösung Silber ab.

## Analyse.

0·1600 g Substanz gaben 0·2852 g Kohlensäure und 0·0362 g Wasser.

In 100 Theilen:

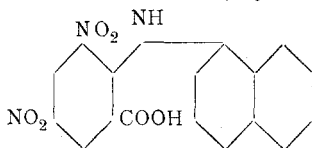
	Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_7$	Gefunden
C .....	48·90	48·61
H .....	2·82	2·51

Mit Essigsäureanhydrid gibt die Säure eine gut charakterisierte Acetylverbindung, aus viel heißem Wasser in rothen Nadelchen erhältlich. Schmelzpunkt 97 bis 99° bei beginnender Zersetzung.

Das Benzoylderivat, das man beim Kochen mit Benzoylchlorid erhält, ist gut charakterisiert und krystallisiert aus viel heißem Wasser in rosagelben Nadelchen vom Schmelzpunkte 123°.

*o, p*-Dinitrophenyl- $\alpha$ -Naphthylamincarbonsäure.

(Condensation mit  $\alpha$ -Naphthylamin.)



6·1 g Dinitrochlorbenzoesäure wurden mit 3·5 g  $\alpha$ -Naphthylamin unter Zusatz von 7 g essigsauerm Natrium in alkoholisch-wässriger Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Obzwar schon nach einiger Zeit der Farbumschlag nach Roth erfolgt, erhitzt man noch solange, bis die Flüssigkeit nicht

mehr nach  $\alpha$ -Naphthylamin riecht. Ist die Condensation beendet, was nach circa einer Stunde der Fall ist, so verdünnt man mit Wasser; es fällt Dinitrophenyl- $\alpha$ -Naphthylamin-carbonsäure als ziegelrothfarbener krystallinischer Niederschlag.

Die Verbindung krystallisiert aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol in rothen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 150 bis 151°.

In kaltem Wasser kaum, in heißem schwer löslich, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Mäßig in Äther und Chloroform; fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, vollkommen unlöslich in Ligroin.

Das Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in kleinen orangerothen Tafeln; das Kalisalz in orangerothen Nadeln, das Ammoniaksalz in mikroskopisch kaum sichtbaren Nadelchen. Auf Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz als orangegelber krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen oder längeren Stehen unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt.

Auf Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  zur Lösung des Natrium- oder Kalisalzes fällt ein rother Niederschlag, der sich beim Kochen in dunkelvioletten glänzenden Nadelchen absetzt. Es dürfte hier wahrscheinlich zuerst zur Bildung eines sauren Salzes gelangen.

Genau so verhält sich das Baryumsalz, das man auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  erhalten kann. Dunkelbraunviolette, büschelförmig angeordnete, kleine Nadeln. Beide Salze sind sowohl in kaltem, als auch heißem Wasser sehr schwer löslich. Die Lösungen beider Salze sind dunkelgelb gefärbt.

Die Acetylverbindung erhält man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Die Benzoylverbindung ist in kleinen rothen Nadeln aus verdünntem Alkohol erhältlich.

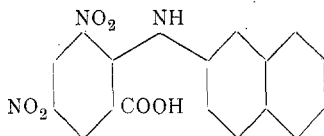
Zur Analyse wurde das Baryumsalz dargestellt, bei 120° getrocknet und durch Abrauchen mit Schwefelsäure in  $\text{BaSO}_4$  überführt.

#### Analyse.

0·1485 g Substanz ergaben 0·0420 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$(C_{18}H_{11}N_3O_6) \frac{Ba}{2}$	Gefunden
Ba .....	16·29	16·61

***o*, *p*-Dinitrophenyl- $\beta$ -Naphthylamincarbonsäure.**(Condensation mit  $\beta$ -Naphthylamin.)

6·1 g Dinitrochlorbenzoësäure und 2·5 g  $\beta$ -Naphthylamin wurden mit 7 g essigsauerm Natrium in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade circa eine halbe Stunde erhitzt, wobei die anfangs gelbliche Lösung allmählich in Roth umschlägt. Nach Beendigung der Reaction verdünnt man mit Wasser, lässt erkalten und saugt den orangerothern feinen Niederschlag ab.

Das Condensationsproduct ist eine Dinitrophenyl- $\beta$ -Naphthylamincarbonsäure, die man aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol in mikroskopisch kleinen, orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkte 238 bis 239° erhält.

Sie ist in kaltem Wasser kaum, in heißem mäßig löslich; leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

Das Natriumsalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisiert in kleinen, orangerothern, länglichen Tafeln. Ebenso das Kalisalz. Das Ammoniumsalz fällt beim Erkalten in vierseitigen, rothen, glänzenden Täfelchen aus.

Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes erhält man das Silbersalz als gelben krystallinischen Niederschlag, der beim Kochen sich roth färbt.

Wie bei der  $\alpha$ -Verbindung scheint sich auch hier auf Zusatz von Chlorbaryum oder Chlorcalcium zur Lösung eines

Alkalisalzes zuerst eine Art sauren Salzes zu bilden, da die so erhaltenen orangeröthen Niederschläge das Baryum- oder Calciumsalz beim Kochen in dunkelrothen Nadelchen abscheiden. Die beiden Salze sind mit gelber Farbe schwer löslich in heißem Wasser.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt die Säure die Acetylverbindung, die in Alkohol leicht löslich auf Zusatz von Wasser eine gelbe Emulsion gibt.

Das beim Kochen mit Benzoylchlorid erhaltene Benzoylderivat gibt aus Alkohol orangegelbe glänzende Nadelchen. Schmelzpunkt über 300°.

Zur Analyse wurde das Baryumsalz dargestellt, bei 120° getrocknet und durch Abrauchen mit Schwefelsäure in BaSO<sub>4</sub> überführt.

#### Analyse.

0·1482 g Substanz ergaben 0·0419 g BaSO<sub>4</sub>.

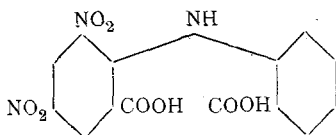
In 100 Theilen:

	Berechnet für (C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ) $\frac{\text{Ba}}{2}$	Gefunden
Ba . . . . .	16·29	16·37

Bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht analog der Condensation mit Anilin ein Dinitronaphthakridon.

#### *o, p*-Dinitrodiphenylamindicarbonsäure.

(Condensation von Dinitrochlorbenzoesäure mit Anthranilsäure.)



6·1 g Dinitrochlorbenzoesäure und 3·7 g Anthranilsäure wurden mit 10·2 g essigsäurem Natron in wässriger Lösung circa eine Stunde gekocht, wobei die anfangs gelbliche Flüssigkeit sich tiefdunkelroth färbt. Lässt man erkalten und säuert mit Salzsäure an, so fällt Dinitrodiphenylamin-

dicarbonsäure als flockiger gelbbrauner Niederschlag. Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen, prachtvoll glänzenden Nadeln. Im Capillarrohre erhitzt, fängt die Substanz bei  $135^{\circ}$  zu sintern an, bei  $153^{\circ}$  zu schmelzen und ist bei  $159^{\circ}$  vollkommen geschmolzen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich, leicht in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Ligroin.

Die Alkalisalze geben dunkelroth gefärbte Lösungen, sind äußerst leicht in Wasser löslich und krystallisieren schlecht.

Das Calciumsalz fällt als fein krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalses mit Chlorcalcium; es ist sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser kaum löslich.

Das Baryumsalz erhält man beim Erkalten der Lösung in glänzenden, kleinen, orangegelben Nadeln. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalses fällt das Silbersalz als gelber käsiger Niederschlag. Es färbt sich beim Kochen dunkelgelb.

Das Acetylproduct der Verbindung ist in gelben kleinen Nadeln aus Eisessig erhältlich. Schmelzpunkt  $254$  bis  $255^{\circ}$ .

Zur Analyse wurde das Baryumsalz dargestellt, bei  $120^{\circ}$  getrocknet und als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

#### Analyse.

0.1218 g Substanz gaben 0.0586 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Theilen.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_8\text{Ba}$	Gefunden
Ba .....	28.42	28.27

Von der chemischen Fabrik Kalle und Cie. in Bieberich a. Rh. wurde mir zur Ausführung dieser Arbeit ein größeres Quantum Dinitrochlorbenzoesäure in liberalster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich der genannten Firma an dieser Stelle besten Dank sage.