

Über *o-p*-Dinitrobenzaldehyd

von

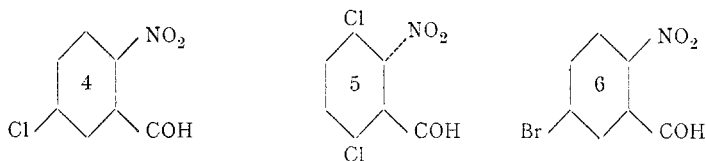
P. Friedländer und P. Cohn.

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

(Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Seit der Darstellung des *o*-Nitrobenzaldehyds durch S. Gabriel¹ und P. Friedländer² und der bald darauf folgenden Indigosynthese von A. Baeyer und V. Drewsen³ hat diese Verbindung unausgesetzt das Interesse der Chemiker auf sich gezogen, und namentlich auf das Problem einer bequemen und billigen technischen Darstellung ist ein überaus großes Maß von Arbeit und Scharfsinn verwendet worden. Neben dem *o*-Nitrobenzaldehyd selbst wurden naturgemäß aber auch verschiedene Substitutionsproducte desselben in den Kreis der Untersuchungen gezogen; die nachstehenden konnten durch Nitrieren der entsprechend substituierten Benzaldehyde gewonnen werden:



¹ Ber., XIV, 829.

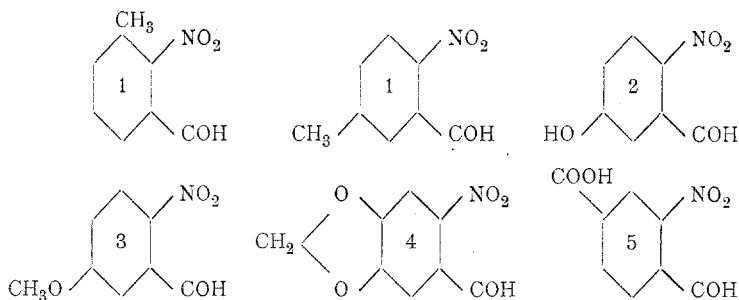
² Ber., XIV, 2803.

³ Ber., XV, 2105.

⁴ A. Eichengrün und E. Einhorn, Ann., 262, 137.

⁵ R. Gnehm, Ber., XVII, 753; XXIX, 875.

⁶ Einhorn und Gernsheim, Ann., 284, 144.



Ein Blick auf die Ausgangsverbindungen der hier zusammengestellten bis jetzt bekannten *o*-Nitrobenzaldehyde zeigt, dass die Stellung der eintretenden Nitrogruppe nicht durch den Aldehydrest, sondern durch die zweite substituierende Gruppe bestimmt wird. Benzaldehyd allein liefert beim Nitrieren bekanntlich vorwiegend *m*-Nitrobenzaldehyd⁶ (circa fünf Sechstel) neben wenig *o*-Nitrobenzaldehyd (ein Sechstel). Sind aber substituierende Gruppen mit einfacher Bindung vorhanden, so findet die weitere (NO₂)-Substitution zu ihnen in der *o*- oder *p*-Stellung statt, in der *m*-Stellung dagegen, wenn sie eine doppelte oder dreifache Bindung am substituierenden Atom enthalten.⁷

¹ Société chimique des usines du Rhône, D. R. P. 113.604.

² F. Tiemann und Ludwig, Ber., XV, 2052, 3052.

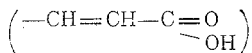
³ P. Friedländer und S. Schreiber, Ber., XXVIII, 1385.

⁴ R. Fittig und J. Remsen, Ann., 159, 134; F. Haber, Ber., XXIV, 624.

⁵ W. Loew, Ann., 231, 361.

⁶ P. Friedländer und R. Henriques, Ber., XIV, 2802.

⁷ Diese Gesetzmäßigkeit lässt sich, soweit ich sehe, bei allen einfacheren Substitutionen in der Benzolreihe verfolgen. Der orientierende Einfluss hängt nicht so sehr von der Natur der substituierenden Gruppe ab, als von dem ungesättigten Charakter, so dass gleich orientierend beispielsweise wirken Cl, Br, CH₃, —CH₂OH, —OH (nach *o*- und *p*-) einerseits und —C≡N, —COH, COOH, —SO₃H, NO₂ etc. andererseits (nach *m*-). Zimmtsäure



macht anscheinend eine Ausnahme, da sie beim Nitrieren *o*- und *p*-Nitrozimmtsäure gibt; sie enthält jedoch zwei conjugierte doppelte Bindungen und, wenn die zweite mit der Carboxylgruppe fortfällt, erhält man wieder *m*-Substitutionsproducte (z. B. *m*-Nitrostyrol). Ich glaube, dass bei Annahme der Thiele'schen Anschauungen diese Substitutionsregelmäßigkeiten dem Verständnisse wesentlich näher gebracht werden könnten. P. Friedländer.

Unter den vorstehend zusammengestellten *o*-Nitrobenzaldehyden fehlen namentlich Dinitro- und Amidonitrobenzaldehyde. Man hätte erwarten dürfen, einen *o-p*-Dinitrobenzaldehyd durch weiteres Nitrieren von *o*- oder *p*-Nitrobenzaldehyd zu erhalten. Beide werden aber bei gewöhnlicher Temperatur von Salpeterschwefelsäure kaum angegriffen, bei höherer langsam in anderer Richtung verändert. Da die Darstellung eines *o-p*-Dinitrobenzaldehyds wegen der voraussichtlich sehr großen Reactionsfähigkeit seiner Aldehydgruppe in verschiedener Hinsicht für uns von Interesse war, haben wir versucht, zu der Verbindung auf einem Umwege zu gelangen, und sind dabei von dem schon vor längerer Zeit dargestellten Dinitrobenzylchlorid ausgegangen. Dasselbe lässt sich, wie zu erwarten, nach verschiedenen Methoden in Dinitrobenzaldehyd überführen. Die nebenstehende Tabelle, die ohne weiteres verständlich sein dürfte, zeigt die einzelnen Phasen der Darstellung des Dinitrobenzaldehyds und die Verbindungen, die wir zur näheren Charakterisierung neu dargestellt und beschrieben haben. Auf die mannigfachen Synthesen, die sich mit Dinitrobenzaldehyd ausführen lassen, beabsichtigen wir, in einer späteren Mittheilung einzugehen.

o-p-Dinitrobenzylchlorid.

Über die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung liegen bereits Angaben von Krasuski¹ vor, welche aber gerade nicht geeignet sind, zu einem weiteren Studium der Verbindung zu verlocken. Krasuski erhielt dieselbe durch Eintragen von *p*-Nitrobenzylchlorid in ein Gemisch der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) und der 30fachen Menge rauchender Schwefelsäure. Das Reactionsproduct erstarrt beim Eingießen in kaltes Wasser gewöhnlich erst nach mehreren Tagen und konnte dann, aus Äther umkrystallisiert, in farnförmigen gelben Krystallen vom Schmelzpunkte 32° erhalten werden. Die Constitution der Verbindung als *o-p*-Dinitrobenzylchlorid ergab sich aus der Überführbarkeit in *m*-Toluyldiamin mit Zinn und Salzsäure. Durch Einwirkung

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1895, S. 335.

von alkoholischer Kalilauge konnte Tetranitrostilben erhalten werden. Weitere Angaben über die Substanz liegen nicht vor.

Wir fanden zunächst, dass die Nitrierung von *p*-Nitrobenzylchlorid in sehr viel einfacherer und glatterer Weise vorgenommen werden kann. Die von Krasuski angegebene Menge Salpetersäure beträgt circa das 27fache der theoretisch nothwendigen, und dieser Überschuss vermindert durch Eintreten von Nebenreactionen (Oxydationen) die Ausbeute und beeinträchtigt die Reinheit des Endproductes. In der That genügt zur Nitrierung des *p*-Nitrobenzylchlorids eine die theoretische nur wenig überschreitende Menge Salpetersäure, die überdies nicht in der angegebenen höchst concentrirten Form verwendet zu werden braucht, und auch die Menge der Schwefelsäure wird zweckmäßig vermindert und an Stelle der rauchenden gewöhnliche concentrirte angewendet. Für das Arbeiten im Laboratorium empfiehlt sich folgende Vorschrift:

100 g feinkrystallisiertes *p*-Nitrobenzylchlorid werden in 800 g concentrirter Schwefelsäure durch Umrühren vertheilt. Man lässt hiezu eine Mischung von 85 g Salpetersäure (1, 45) und 200 g Schwefelsäure unter Umrühren zufließen, wobei die Temperatur durch äußere Kühlung auf 10 bis 15° gehalten wurde. Nach vollendetem Eintragen lässt man sie zweckmäßig auf 20 bis 25° steigen. Das *p*-Nitrobenzylchlorid geht allmählich in Lösung, und die Nitrierung ist beendet, wenn eine Probe, auf Eis gegossen, sofort krystallinisch erstarrt. Man gießt hierauf auf Eis, filtrirt das Dinitrobenzylchlorid ab und löst zur völligen Reinigung (die indessen für die weitere Verarbeitung meist überflüssig ist) in Äther. Aus demselben scheidet sich bei langsamem Verdunsten die Verbindung in centimeterlangen, dicken, honiggelben Tafeln ab, die bei 34° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, während Krasuski im günstigsten Falle circa 84% erhalten hat.

Herr Hofrath Prof. Dr. v. Lang hatte die Güte, die Verbindung krystallographisch zu bestimmen und theilt uns darüber Folgendes mit:

»Dinitrobenzylchlorid. Der Messung stand ein einziger Krystall zur Verfügung, welcher ziemlich gut ausgebildet einen monoklinischen Habitus hatte. Es zeigte sich jedoch,

dass der Krystall ins rhombische System gehört mit den Formen (111) und (010) und dass nur die Flächen der Pyramide ungleich entwickelt waren.

Elemente:

$$a : b : c = 0.6577 : 1 : 0.6212.$$

Normalenwinkel:

	Berechnet	Beobachtet
111.010 =	64° 27'	—
111.1 $\bar{1}$ 1 =	—	51° 6'
111. $\bar{1}$ 11 =	81 58	81 52
111.11 $\bar{1}$ =	—	76 34 .«

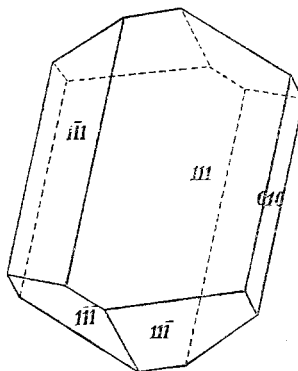


Fig. 1.

Eine Cl-Bestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0.2013 g Substanz gaben nach Carius 0.1332 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CH_2Cl$	Gefunden
Cl.....	16.39	16.36

Die Verbindung ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus einer Mischung von Äther und Ligroin werden fast farblose, dünne Blättchen erhalten. Die Verbindung ist fast geruchlos und mit Wasserdampf kaum flüchtig, greift aber in Substanz die Schleimhäute und in geringerem Maße auch die Haut energisch an unter Blasenbildung, so dass das Arbeiten mit derselben namentlich im Sommer eine große Vorsicht erfordert.

Die von Krasuski beschriebene Bildung von Tetranitrostilben bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf eine alkoholische Lösung Dinitrobenzylchlorid können wir bestätigen.

Die Substanz krystallisierte aus Nitrobenzol in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 265° (Krasuski 264 bis 266°) und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1437 g Substanz gaben 0·2455 g CO₂ und 0·0313 g H₂O.

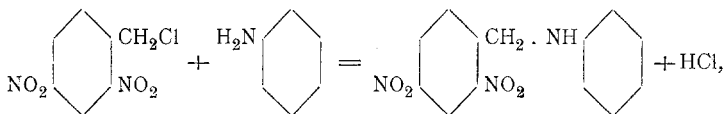
0·1024 g Substanz gaben bei 22° und 743 mm 14·5 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₈N₄O₈</u>	Gefunden
C	46·66	46·60
H	2·22	2·42
N	15·55	15·72

Dinitrobenzylanilin.

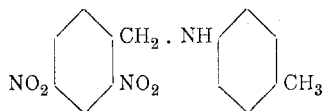
Wie zu erwarten, reagiert Dinitrobenzylchlorid mit aromatischen Aminbasen außerordentlich leicht. Es genügt, die Verbindung mit oder ohne Lösungsmittel kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen, um eine Vereinigung unter Abspaltung von Salzsäure herbeizuführen. So entsteht Dinitrobenzylanilin nach der Gleichung:



wenn man gleiche Mengen Dinitrobenzylchlorid und Anilin (2 Moleküle) in alkoholischer Lösung circa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man isoliert das entstehende Product durch Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Lösung mit Benzol und erhält es als orangerothe, bei 132° schmelzende Krystalle. Das salzsaure Salz krystallisiert aus verdünnter Salzsäure oder aus mit Salzsäure versetztem Alkohol in fast farblosen Nadelchen oder Blättchen, welche von reinem Wasser dissociert werden. Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich.

Das in analoger Weise dargestellte

Dinitrobenzyl-*p*-toluidin



krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in feinen rothen Nadelchen vom Schmelzpunkte 93°.

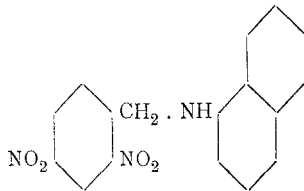
Eine N-Bestimmung gab folgende Resultate:

0·1085 g Substanz gaben bei 759 *mm* und 15·5° 13·8 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₁₃N₃O₄</u>	Gefunden
N	14·63	14·84

Dinitrobenzyl- α -naphthylamin

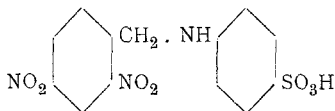


wurde aus Eisessig in dunkelrothen Schüppchen vom Schmelzpunkte 164° erhalten.

In analoger Weise wirkt Dinitrobenzylchlorid auf Anilin-, Toluidin- und Naphtylamin-Sulfosäuren. Auch hier ist es für Laboratoriumsdarstellungen zweckmäßig, 2 Molecüle der betreffenden Sulfosäure, und zwar in Form ihres neutralen Natronsalzes zu verwenden. Die Reaction erfolgt durch Erwärmen von Dinitrobenzylchlorid mit einer wässerigen neutralen Lösung der betreffenden Sulfosäure auf 80 bis 90° und ist vollendet, wenn in der Flüssigkeit keine Öltropfen von unangegriffenem Dinitrobenzylchlorid zu erkennen sind.

Zur Darstellung der

Dinitrobenzylanilin-*p*-sulfosäure



verfuhren wir nach folgender Vorschrift:

175 g sulfanilsaures Natron wurden in Wasser gelöst und bei 80 bis 90° 100 g Dinitrobenzylchlorid eingetragen. Bei

energischem Rühren verschwindet das Dinitrobenzylchlorid in circa einer Stunde. Die Umsetzung erfolgt hier also infolge der größeren Reactionsfähigkeit des Chlors wesentlich schneller als beim *o*- oder *p*-Mononitrobenzylchlorid, wo unter gleichen Bedingungen eine Einwirkung von 8 bis 10 Stunden nothwendig ist. Gleichzeitig scheidet sich schon in der Hitze die Hälfte der angewandten Sulfanilsäure als weißer krystallinischer Niederschlag aus der intensiv orangeroth gefärbten Flüssigkeit ab. Man saugt nach dem Erkalten hievon ab und kann aus dem Filtrat die Dinitrobenzylanilinsulfosäure nach dem Ansäuern durch Eindampfen isolieren. Sie scheidet sich in gelben Nadelchen aus, die, wenn einmal ausgeschieden, in Wasser mäßig leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind und hieraus in gelbbraunen Nadeln krystallisiert erhalten werden können.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

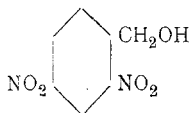
0·1286 g Substanz gaben 0·2078 g CO₂ und 0·0386 g H₂O.
 0·1475 g Substanz gaben nach Carius 0·0974 g BaSO₄.
 0·1463 g Substanz gaben bei 22° und 740 mm 14·5 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₁₁N₃O₇S</u>	Gefunden
C	44·19	44·08
H	3·11	3·32
S	9·06	9·15
N	11·89	11·96

Die Salze der *o-p*-Dinitrobenzylanilinsulfosäure mit Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Bariumsalz, das man beim Versetzen einer Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium erhält, bildet goldgelbe Nadeln, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Das auf analoge Weise dargestellte Silbersalz bildet gelblichweiße Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit etwas Ammoniak Silber abscheiden.

Dinitrobenzylalkohol.



Trotz oder vielmehr wegen der großen Reactionsfähigkeit des Chloratoms gelingt der directe Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe nur schwierig. Es treten Nebenreactionen ein, zum Theil mit Bildung von Tetranitrostilben, und selbst beim Kochen mit neutral reagierenden unlöslichen Carbonaten wie Kreide wird die Verbindung unter Bildung von nicht näher untersuchten, braungelb gefärbten Substanzen zum Theil in anderer Richtung zersetzt. Dagegen gelingt die Darstellung auf einem kleinen Umwege über das Acetat, das sich ziemlich glatt nach folgender Vorschrift bei der Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat und etwas Eisessig auf Dinitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung bildet. Der Zusatz von Eisessig hat den Zweck, die gleichzeitige Bildung von Tetranitrostilben zu vermeiden, welches in nicht unbeträchtlicher Menge auftritt, wenn man beispielsweise Dinitrobenzylchlorid mit entwässertem essigsauerm Kali in alkoholischer Lösung erwärmt.

50 g Dinitrobenzylchlorid wurden mit 20 g wasserfreiem essigsauerm Natrium und 20 cm^3 Eisessig in 150 cm^3 Methylalkohol 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf filtriert man warm vom ausgeschiedenen Kochsalz, wäscht mit wenig Methylalkohol nach und kühlt das Filtrat mit Eis rasch unter Umrühren ab. Das Dinitrobenzylacetat scheidet sich als feiner, krystallinischer, gelber Niederschlag ab. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Zusatz von etwas reiner Thierkohle erhält man die Verbindung in schön glänzenden, vierseitigen, dicken Tafeln, die bei 96 bis 97° schmelzen.

Die nachstehenden krystallographischen Daten verdanken wir gleichfalls der Liebenswürdigkeit Herrn Hofrath v. Lang's.

»Dinitrobenzylacetat. Kleine lichtgelbe Krystalle, welche recht gut spiegeln und ins monoklinische System gehören. Dieselben sind meist durch das Vorherrschen der Endfläche (001) tafelförmig. Doch sind auch manche Krystalle nach der

Z-Axe verlängert. Außer (001) werden noch die Formen (110), (100) und $\bar{1}01$ beobachtet.

Elemente:

$$a : b : c = 0.9701 : 1 : 0.8367$$

$$ac = 93^\circ 47'$$

Normalenwinkel:

	Gerechnet	Beobachtet
100.001 =	86° 13'	86° 10'
001. $\bar{1}01$ =	41 23	41 17
$\bar{1}01$.100 =	51 24	51 33
110.100 =	44 4	44 3
110. $\bar{1}10$ =	—	91 52
110.001 =	—	87 17
101. $\bar{1}10$ =	—	63 22

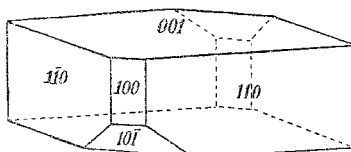


Fig. 2.

Die Ebene der optischen Axe ist parallel der Symmetrieebene. Auf der Fläche (001) ist eine Axe am Rande des Gesichtsfeldes gegen die Fläche $\bar{1}01$ sichtbar, welche gegen die Mitte sich positiv erweist.«

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, dagegen unlöslich in Ligroin.

Eine Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

0.1446 g Substanz gaben 0.2395 g CO₂ und 0.0428 g H₂O.

In 100 Theilen daraus:

	Berechnet für C ₉ H ₉ N ₂ O ₆	Gefunden
C	45.00	45.16
H	3.33	3.28

Für die Verseifung dieses Acetates sind Alkalien ausgeschlossen, da dieselben unter Bildung braun gefärbter Substanzen auf die Nitrogruppe einzuwirken scheinen. Dagegen gelingt die Abspaltung des Essigsäurerestes leicht durch Erwärmen der Verbindung mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (1:1) auf 120°. Nach circa 1/4 Stunde ist alles verseift, wobei sich der Alkohol beim Erkalten als gelber krystallinischer

Niederschlag abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser und Zusatz von etwas Thierkohle erhält man den Alkohol in citronengelben glänzenden Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 114 bis 115° zeigen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Eine N-Bestimmung der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·1061 g Substanz gaben bei 752 mm und 18·5° 13·3 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_5$	Gefunden
N	14·14	14·29

Wir erwähnen hier einiger Versuche, den Dinitrobenzylalkohol durch directes Nitriren von *p*-Nitrobenzylalkohol mit Salpeter-Schwefelsäure zu erhalten. In der That resultierte hierbei eine Verbindung von der gesuchten Zusammensetzung, die sich aber von der obigen durch ihre Eigenschaften scharf unterscheidet. Man erhält gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 68 bis 69°, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

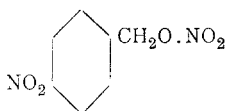
0·1713 g Substanz gaben 0·2657 g CO₂ und 0·0513 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_5$	Gefunden
C	42·42	42·30
H	3·03	3·28

Die Verbindung erwies sich jedoch als identisch mit dem bereits früher durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol dargestellten

p-Nitrobenzylnitrat.

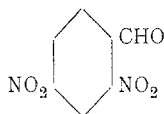


Wir fanden, dass der Bildung dieses Körpers bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure die eines schwefelsauren

Äthers des *p*-Nitrobenzylalkohols vorangeht. In der That erhält man diesen Körper glatt beim Lösen von *p*-Nitrobenzylalkohol in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte.

Die in Wasser sehr leicht lösliche Säure lässt sich durch Zusatz von überschüssiger Kochsalzlösung in Form ihres Natriumsalzes in silberglänzenden Blättchen abscheiden. Auch dieses ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in *p*-Nitrobenzylalkohol und Schwefelsäure gespalten.

o-p-Dinitrobenzaldehyd.



Die Darstellung dieser Verbindung aus Dinitrobenzylchlorid kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung einer Methode, welche der von B. Homolka für *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd angegebenen mit einigen Modificationen nachgebildet ist. Dieselbe besteht in der Überführung der *p*-Dinitrobenzylanilinsulfosäure durch Oxydationsmittel in die *p*-Dinitrobenzylidenanilinsulfosäure und Spaltung der letzteren in Dinitrobenzaldehyd und Sulfanilsäure.

Wir verfahren beispielsweise nach folgender Vorschrift:

Eine wässrige Lösung von Dinitrobenzylanilinsulfosäure, wie sie direct durch Einwirken von 100 g Dinitrobenzylchlorid auf 175 g sulfanilsaures Natrium erhalten wird (siehe oben), wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit einer Lösung der gleichen Menge Natriumbichromat +2 aq. versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade auf 60 bis 70°, wobei unter Trübung eine Spaltung der zunächst entstehenden Dinitrobenzylidenanilinsulfosäure eintritt. Beim Abkühlen wurde dieselbe aus ihrem Spaltungsproducte zum größten Theile wieder regeneriert. Die warme Lösung wurde mit Benzol wiederholt ausgeschüttelt, die Benzollösung durch ein trockenes Filter oder Schütteln mit etwas Sodalösung entsäuert und der in ihr enthaltene Dinitrobenzaldehyd durch

Abdestillieren des Benzols gewonnen. Aus der concentrirten Benzollösung scheidet er sich in gelblichen Nadeln ab, welche für die weitere Verarbeitung rein genug sind. Zur völligen Reinigung kann er nochmals aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert werden. Die Ausbeute nähert sich der berechneten. Die abgespaltene Sulfanilsäure kann aus der ausgeschüttelten Flüssigkeit regeneriert werden.

o-p-Dinitrobenzaldehyd krystallisiert aus Benzol-Ligroin in stark glänzenden Tafeln, die am Lichte ziemlich schnell trübe werden. Er schmilzt bei 68 bis 69° und ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Ligroin schwer löslich. Mit Wasserdampf ist er kaum flüchtig. Für die krystallographische Bestimmung der Verbindung sind wir Herrn Hofrath Prof. v. Lang zu großem Dank verpflichtet; derselbe theilt uns darüber Folgendes mit:

»Dinitrobenzaldehyd. Die lichtgelben Krystalle gehören in das rhombische System und sind Combinationen der Form (010), (110), (210), (011), (231), wobei sie durch die Ausdehnung der Fläche 010 einen plattenförmigen Habitus haben. Kleinere, auf einigen Flächen gut spiegelnde Krystalle gaben die folgenden Zahlen:

Elemente: $a : b : c = 0.4841 : 1 : 0.2543$.

Normalenwinkel:

Berechnet	Beobachtet
010.110 = —	64° 10'
010.210 = 76° 4'	76 16
110.210 = 11 54	—
110.110 = 51 40	—
210.210 = 27 52	—
010.011 = 75 44	76 —
011.011 = 28 32	—
110.231 = 38 45	—
110.011 = —	83 50
011.210 = 86 36	—
231.110 = 68 2	—
231.210 = 42 45	—

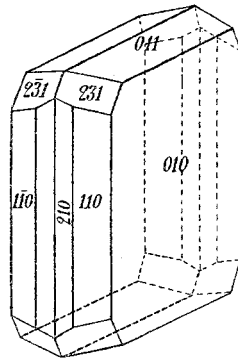


Fig. 3.

	Berechnet	Beobachtet
231.210 =	59° 20'	—
231.010 =	62 16	62° 12'
231.231 =	55 28	—
231.231 =	79 46	—
231.231 =	75 12	—

Unvollkommene Spaltungsstücke senkrecht zur *Z*-Axe, zeigen Spuren der optischen Axen, nach welchen diese Axe erste, die *X*-Axe zweite Mittellinie wäre.«

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1732 g Substanz gaben 0.2712 g CO₂ und 0.0327 g H₂O.

0.1437 g Substanz gaben bei 22° und 745 mm 18.6 cm³ feuchten Stickstoff.

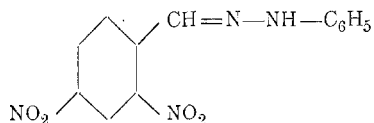
In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₇ H ₄ N ₂ O ₅	Gefunden
C	42.85	42.58
H	2.04	2.09
N	14.28	14.34

Die Verbindung ist gegen Alkalien sehr empfindlich und zersetzt sich bereits mit verdünnter Sodalösung beim Erwärmen unter Bildung braun gefärbter, nicht näher charakterisierter Substanzen. Dass in ihr in der That ein Dinitrobenzaldehyd vorliegt, ergibt sich auch, abgesehen von ihrer Entstehung und Analyse, aus folgenden typischen Aldehydreactionen:

Mit Bisulfit liefert sie eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, die sich aus concentrirter Lösung in farblosen Kryställchen abscheidet. Durch Einwirkung von Alkalien, besser von Säuren, wird daraus der Dinitrobenzaldehyd wieder regeneriert.

Hydrazon.



Auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen oder essigsauren Lösung des Aldehyds entsteht fast momentan ein

dunkelrothbrauner, schwer löslicher Niederschlag, der aus viel siedendem Xylol in haarfeinen rothbraunen Nadelchen krystallisiert erhalten wird. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 227 bis 228°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab das erwartete Resultat:

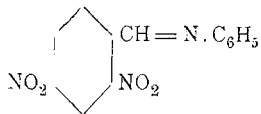
0·1403 g Substanz gaben bei 18° und 764 mm 23·3 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_4$	Gefunden
N	19·58	19·28

In analoger Weise vereinigt sich Dinitrobenzaldehyd unter Wasserabspaltung mit primären Aminen der Benzolreihe leicht zu Benzylidenanilin- etc. Verbindungen, welche durchgängig durch intensive, gelbe bis orangegelbe Färbung und hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren werden sie, wie zu erwarten, in die Componenten gespalten. So entsteht

Dinitrobenzylidenanilin



wenn man äquivalente Mengen Dinitrobenzaldehyd und Anilin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch erstarrt zu einer gelbbraunen Krystallmasse, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen, glänzenden, orangegelben, dicken Nadeln erhalten wird. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Schmelzpunkt 131 bis 132°.

Dieselbe Substanz erhält man übrigens auch bei der Einwirkung von Anilin auf eine Lösung der oben beschriebenen Benzylidensulfosäure mit Anilin und etwas salzsaurem Anilin.

Das in analoger Weise erhaltene Dinitrobenzyliden-*p*-toluidin krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 151°. Eine N-Bestimmung ergab:

0·1212 g Substanz gaben bei 750 mm und 20° 15·6 cm³ N.

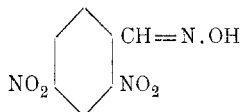
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_4$	Gefunden
N	14·73	14 62

Das Dinitrobenzyliden-*a*-naphtylamin bildet feine, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche, orangerothe Nadelchen, die bei 202° schmelzen.

Endlich wirkt auch Hydroxylamin in bekannter Weise auf die Verbindung und führt sie in

Dinitrobenzaldoxim



über. Zur Darstellung derselben wurden 3 g Dinitrobenzaldehyd mit einer wässrigen Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin unter Umschütteln erwärmt und allmählich bis zur schwach alkalischen Reaction Soda zugesetzt. Der anfangs ölig ausgeschiedene Aldehyd geht hierbei in eine feste Verbindung über, die aus viel heißem Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisiert erhalten wird. Leicht löslich in Benzol mit schwach grünlicher Farbe und in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, sowie in Natronlauge. Schmelzpunkt 127 bis 128°.

Eine Analyse der bei 105° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·0962 g Substanz gaben bei 760 mm und 14° 16·4 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_5N_3O_5$	Gefunden
N	19·90	20·06

Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid bildet sich eine Benzoylverbindung, welche aus Eisessig in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadelchen krystallisiert,

leicht in Benzol und ziemlich schwer in heißem Alkohol löslich ist und bei 165 bis 166° unter vorhergehendem Sintern schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab die für die Formel $C_6H_3(NO_2)_2CH = N.O(C_6H_5CO)$ berechneten Zahlen:

0.0946 g Substanz gaben bei 16° und 750 mm 10.9 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_6$	Gefunden
N	13.33	13.25

Die Bildung eines stereoisomeren Oxims konnte bei obiger Darstellung nicht beobachtet werden. Bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid geht dasselbe in

Dinitrobenzonitril

über. Man kocht das Oxim des Aldehyds eine Stunde am Rückflusskühler, wobei die anfangs schwach gelbgrüne Lösung hierbei in gelbbraun übergeht. Man verkocht hierauf das Essigsäureanhydrid, verdünnt mit viel Wasser und erhält beim Erkalten das Nitril als schwach braungelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag. Man saugt nun ab, wäscht, um eventuell unverändertes Oxim zu lösen, mit Natronlauge nach und erhält das Nitril aus Alkohol krystallisiert in glänzenden, schwach braungelb gefärbten, rhombischen Täfelchen, die bei 104 bis 105° schmelzen.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol; schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Die Verbindung schmilzt beim Kochen mit Wasser.

Eine Analyse gab Zahlen, die mit der berechneten Formel gut stimmen:

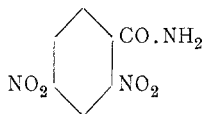
0.0701 g Substanz gaben bei 17° und 758 mm 13.2 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_3N_3O_4$	Gefunden
N	21.76	21.80

Mineralsäuren wirken auf die Verbindung, jedoch scheint sich hiebei nur durch Aufnahme eines Molecüls Wassers das

Dinitrobenzamid



zu bilden.

Dinitrobenzonitril wurde mit einem Gemisch von zwei Volumtheilen concentrirter Schwefelsäure und ein Volumtheil Wassers circa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung ist beendet, wenn eine Probe mit Wasser verdünnt beim Kochen nicht mehr schmilzt. Man gießt hierauf in Wasser und reinigt die entstandene Verbindung durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten in prachtvoll glänzenden, centimeterlangen, schwach grünlich gefärbten Nadeln abscheidet. Schmelzpunkt 203 bis 204°.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

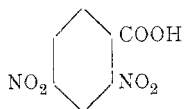
0·2024 g Substanz gaben bei 17° und 749 mm 35 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₇H₅N₃O₅</u>	Gefunden
N	19·90	20·05

Die Verseifung des Dinitrobenzamids erfolgt bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien äußerst langsam, dagegen erhält man die Dinitrobenzoesäure leicht, wenn man in die heiße Lösung des Amids in 50%iger Schwefelsäure mittelst einer Capillare eine Nitritlösung einfließen läßt. Die gebildete Dinitrobenzoesäure wurde der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Äther entzogen.

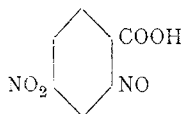
Dinitrobenzoesäure



Dieselbe bereits bekannte Säure kann auch durch directe Oxydation des Dinitrobenzaldehyds erhalten werden, doch

wird derselbe von den meisten Oxydationsmitteln nur schwierig angegriffen. Am glattesten erfolgte die Umwandlung durch Kochen der essigsäuren Lösung des Aldehyds mit essigsäurem oder salpetersäurem Silber, wobei sich metallisches Silber als Spiegel abscheidet. Die so gewonnene Säure krystallisiert aus Wasser in schön ausgebildeten, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 179° und zeigte die bekannten Eigenschaften der *o-p*-Dinitrobenzoesäure, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde.

o-Nitroso-*p*-nitrobenzoesäure.



Auf die Lichtempfindlichkeit des Dinitrobenzaldehyds wurde schon oben hingewiesen. Setzt man eine Lösung des Aldehyds in Benzol der Sonne aus, so scheiden sich nach kurzer Zeit an den Wänden des Glasgefäßes sehr kleine, braungelbe Kryställchen aus, die durch ihre Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht von unangegriffenem Aldehyd getrennt werden können. Die hierbei stattfindende Veränderung des Aldehyds ist so völlig analog der von Ciamician am *o*-Nitrobenzaldehyd beschriebenen, dass man a priori einen analogen Verlauf der Umsetzung erwarten durfte. *o*-Nitrobenzaldehyd geht bekanntlich bei der Einwirkung des Lichtes in *o*-Nitrosobenzoessäure über. Die aus *o-p*-Dinitrobenzaldehyd entstehende Verbindung darf ihrem ganzen Verhalten nach als *o*-Nitroso-*p*-nitrobenzoesäure aufgefasst werden.

In etwas größeren Krystallen erhält man die Substanz durch Lösen in sehr viel Essigäther und Abdestillieren desselben bis zur beginnenden Krystallisation. Sie scheidet sich in schwach grünlichgelb gefärbten, schimmernden Blättchen aus, welche oberhalb 300° schmelzen.

Die gebräuchlichsten Lösungsmittel, in welchen die Substanz schwer löslich ist, nehmen dieselbe in der Hitze mit grasgrüner Farbe auf. Auch die Lösung der Verbindung in Soda ist deutlich, wenn auch nicht intensiv grün gefärbt.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0·1313 g Substanz gaben 0·2051 g CO₂ und 0·0275 g H₂O.

0·1411 g Substanz gaben bei 21° und 758 mm 18 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₇H₄N₂O₅</u>	<u>Gefunden</u>
C	42·86	42·60
H	2·04	2·32
N	14·73	14·47

Die Darstellung eines Äthers gelingt nach dem üblichen Verfahren nicht, da gasförmige Salzsäure auf die alkoholische Lösung zersetzend wirkt. Sehr leicht lässt sich indessen der Methyläther der Säure erhalten, wenn man die alkalische Lösung mit etwas Dimethylsulfat schüttelt. Die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von grünlichgelben Kryställchen, die in Alkalien unlöslich, in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln bei weitem leichter löslich sind als die Säure und aus verdünntem Eisessig in schönen, seideglänzenden, gelben Nadeln erhalten werden, die bei 137 bis 138° zu einer grünen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Endlich gibt die Säure mit Anilin einen gelbrothen, nicht näher untersuchten Azokörper, vermuthlich Nitroazobenzol-carbonsäure, so dass über ihre Constitution wohl kein Zweifel herrschen kann.