

189. Franz Sachs und R. Kempf: Ueber eine neue Darstellungsweise von Nitrobenzaldehyden.

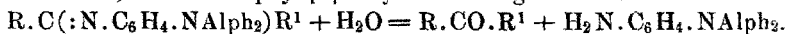
[Mittheilung aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ ist wiederholt eine Reaction beschrieben worden, welche es ermöglicht, die »saure« Methylengruppe in eine Ketogruppe zu verwandeln. Diese Reaction besteht darin, dass man in alkoholischer Lösung Nitrosodialphylaniline auf die Methylverbindungen einwirken lässt und zwar in Gegenwart von alkalischen Condensationsmitteln, welche je nach der Acidität der benachbarten Radicalo mehr oder weniger stark gewählt werden müssen. Bei dieser Reaction erfolgt zunächst Condensation unter Wasseraustritt:



Behandelt man alsdann das entstandene Product mit Mineral-säuren, so erfolgt wieder Spaltung, jetzt jedoch in entgegengesetztem Sinne, indem Wasserstoff und Sauerstoff ihre Plätze vertauschen und ein Keton, sowie Dialphyl-*p*-phenylendiamin gebildet werden.



Es lag nahe, diese Reaction auch auf Methylverbindungen zu übertragen, welche in ähnlicher Weise reactionsfähig sind, um auf diese Weise eine Umwandlung der Methylgruppe in eine Aldehydgruppe zu erreichen. Die Zahl der hierbei in Betracht kommenden Verbindungen scheint nicht sehr gross zu sein. Versuche, welche zunächst beim Aceton und Acetophenon angestellt wurden, führten nicht zum Ziel, dagegen gelang es, eine Condensation beim Nitromethan zu erreichen; hierüber soll später berichtet werden.

Von besonderem Interesse war es, ob es möglich sein würde, aus Toluolderivaten auf diese Weise Benzaldehyde darzustellen. Ueber die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in gewissen negativ substituirten Toluolen liegen schon Beobachtungen vor. Die Wasserstoffatome des *o*- und in noch höherem Maasse die des *p*-Nitrotoluols können eine Reihe von Condensationen unter dem Einflusse von alkoholischem Alkali oder anderen Condensationsmitteln eingehen. Die Literatur hierüber ist von Reissert²⁾ gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole zusammengestellt worden. Seitdem ist ein Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning³⁾ erschienen, welche

¹⁾ Vergl. Paul Ehrlich und F. Sachs, diese Berichte 32, 2341 [1899]; F. Sachs, diese Berichte 33, 959 [1900]; F. Sachs und E. Bry, diese Berichte 34, 118, 498 [1901]; F. Sachs und H. Barschall, diese Berichte 34, 3047 [1901].

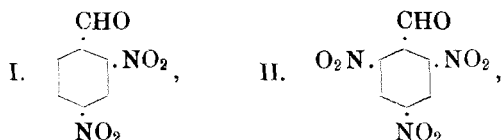
²⁾ Diese Berichte 30, 1031 [1897].

³⁾ 107095, Chem. Centralbl. 1900, I, 886.

aus *o*- und *p*-Nitrotoluol, Amylnitrit und Alkoholat die Oxime der entsprechenden Nitrobenzaldehyde gewinnen.

Versuche, *o*- oder *p*-Nitrotoluol mit Nitrosodimethylanilin zu condensiren, ergaben bisher jedoch kein Resultat. Offenbar ist die Beweglichkeit der Wasserstoffatome bei diesen monosubstituirten Toluolderivaten nicht gross genug. Eine erheblich grössere Beweglichkeit musste in solchen Nitrotoluolen vorhanden sein, welche noch weitere negative Substituenten im Kern enthalten. In der That zeigte es sich, dass die gesuchte Condensation beim 2.4-Dinitrotoluol glatt eintritt; auch beim 2.4.6-Trinitrotoluol, sowie einigen nitrirten *m*-Xylolderivaten gelingt die Condensation leicht, worüber später berichtet werden wird. Die ersten Versuche hierüber wurden in Gemeinschaft mit Hrn. C. M. Witthaker angestellt.

Das aus Nitrosodimethylanilin und 2.4-Dinitrotoluol erhaltene Product $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ zerfällt bei der Behandlung mit Mineralsäuren bereits in der Kälte in Dimethylphenylendiamin und den bisher noch unbekannten 2.4-Dinitrobenzaldehyd (I). Auch der gleichfalls noch nicht beschriebene 2.4.6-Trinitrobenzaldehyd (II) wurde auf die gleiche Weise dargestellt.



Mehrfach nitrirte Benzaldehyde waren bisher noch nicht bekannt; sie sind jetzt, da die Ausbeuten sowohl bei der Condensation wie bei der Spaltung 80—90 pCt. der theoretischen betragen, leicht zugänglich und in kurzer Zeit in beliebigen Mengen darstellbar.

Nachdem diese Reaction vor mehr als zwei Jahren¹⁾ festgestellt war, fand Thiele²⁾ eine ähnliche Reaction des Dinitrotoluols, in der ebenfalls zwei Wasserstoffatome zur Reaction gelangen. Während die Condensation von Methylgruppen enthaltenden Mononitrokohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe mit aromatischen Aldehyden nicht gelingt, verläuft sie glatt beim 2.4-Dinitrotoluol bei Temperaturen von 160—170° in Gegenwart von alkalischen Condensationsmitteln. Man erhält dabei z. B. aus Dinitrotoluol und Benzaldehyd 2.4-Dinitrostilben, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

¹⁾ Vergl. D. R.-P. 121745 vom 30. Januar 1900, Chem. Centralbl. 1901 I, 69.

²⁾ J. Thiele und R. Escales, diese Berichte 34, 2842 [1901]; vergl. auch Farbw. vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. 124681 vom 17. October 1900, Chem. Centralbl. 1901 I, 1029.

Der gleiche Dinitrobenzaldehyd konnte unter Anwendung eines Verfahrens der Höchster Farbwerke¹⁾ noch auf folgende Weise durch Hrn. W. Everding dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial diente das 2,4-Dinitrobenzylchlorid, welches durch Nitriren des *p*-Nitrobenzylchlorides unter bestimmten Bedingungen erhältlich ist²⁾. Wird das Dinitrobenzylchlorid mit Anilin behandelt, so bildet sich ein Dinitrobenzylanilin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_3(NO_2)_2$, welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (am besten in Acetonlösung³⁾) in die zugehörige Benzylidenverbindung, $C_6H_5.N:CH.C_6H_3(NO_2)_2$ übergeht. Diese ist identisch mit dem Product, welches durch Einwirkung von Anilin auf den Dinitrobenzaldehyd entsteht und kann dementsprechend durch Mineralsäuren in den Aldehyd und Anilin zerlegt werden.

Anhangsweise wird noch über eine von Hrn. H. Barschall untersuchte Reaction berichtet, deren Verlauf noch nicht aufgeklärt ist. Lässt man auf eine alkoholische Lösung von *p*-Nitrobenzylchlorid Nitrosodimethylanilin und Alkali einwirken, so erhält man ein Product, welches bei der Behandlung mit Mineralsäuren in *p*-Nitrobenzaldehyd und Dimethylphenylendiamin zerfällt und in seinen Eigenschaften der Verbindung, die aus letzteren Componenten entsteht, sehr ähnlich ist.

Experimenteller Theil.

I. Bearbeitet von Hrn. R. Kempf.

Condensation von 2,4-Dinitrotoluol mit Nitrosodialphylanilinen.

p-Dimethylamidoanil des 2,4-Dinitrobenzaldehyds,



91 g 2,4-Dinitrotoluol und 80 g *p*-Nitrosodimethylanilin wurden in ca. 500 ccm gewöhnlichem Alkohol (96-proc.) gelöst und mit 150 g Krystallsoda 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Da das käufliche *p*-Nitrosodimethylanilin der Höchster Farbwerke etwas Soda enthält⁴⁾ (ca. 5.3 pCt.), wird davon zweckmässig etwas mehr als die berechnete Menge angewandt. Es trat allmählich ein Farbumschlag der zuerst tiefgrünen Lösung in rothbraun ein, und schon nach ca. einstündigem Kochen hatte sich das Condensationsproduct in dunkelgrünen Brocken so reichlich abgeschieden, dass die ganze Masse fast völlig erstarrt war. Nach dem Abkühlen wurde

¹⁾ Vergl. z. B. D. R.-P. 91503. Chem. Centralbl. 1897 I, 1007.

²⁾ Krasusky, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 27, 336 [1895]; Beilstein, Erg.-Bd. II, S. 57.

³⁾ Diese Berichte 34, 501 [1901].

⁴⁾ Vergl. D. R.-P. 119902; Chem. Centralbl. 1901, I, 1074.

abgesaugt und mit mehreren Litern kochenden Wassers, in welchem alle drei angewandten Substanzen löslich sind, ausgewaschen. Es blieben 134.4 g übrig, was einer Ausbeute von 81 pCt. entspricht. Aus dem alkoholischen Filtrat wurden durch Abdestilliren des Alkohols noch 3.5 g erhalten, sodass die Gesamtausbeute 137.9 g = 83 pCt. betrug.

An Stelle von Krystallsoda kann auch calcinirte Soda angewendet werden. Dagegen ergaben Condensationsversuche in Acetonlösung weit geringere Ausbeuten als in alkoholischer, trotz viel längeren (48-stündigen) Kochens, vermuthlich wegen des höheren Siedepunkts des Alkohols, oder aber wegen der geringeren Löslichkeit des Condensationsproducts in Alkohol.

In Wasser ist das Product auch beim Kochen gänzlich unlöslich, ebenso in Petroläther. Alkohol, Aether, Benzol lösen nur sehr schwer. In Nitrobenzol, Eisessig, Ligroin oder wenig Aceton heiss gelöst, krystallisirt es beim Erkalten, aus der rothen Acetonlösung in tiefgrünen, metallisch glänzenden Nadeln, aus den drei anderen Lösungsmitteln in rothbraunen, kleinen Nadelchen aus. Letztere nehmen beim Reiben im Porzellanmörser den grünlichen Metallglanz an.

Das Schmelzen tritt unter Zersetzung um so früher ein, je langsamer man die Temperatur steigert. Bei anhaltendem Erhitzen auf 145° im Trockenschrank trat sogar schon bei dieser Temperatur die Zersetzung ein, während bei schnellerem Erhitzen wiederholt der Schmelzpunkt bei 193° gefunden wurde (bei einem mehrmals aus Aceton umkrystallisirten Product).

0.1677 g Sbst.: 0.0681 g H₂O, 0.3304 g CO₂. — 0.2088 g Sbst.: 0.0807 g H₂O, 0.4146 g CO₂. — 0.1783 g Sbst.: 26.6 ccm N (23°, 756 mm). — 0.1879 g Sbst.: 28.1 ccm N (25°, 762.5 mm).

C₁₅H₁₆O₅N₄. Ber. C 54.16, H 4.86, N 16.90.
Gef. » 53.73, 54.15, » 4.55, 4.83, » 16.72, 16.74.

p-Diäthylamidoanil des 2.4-Dinitrobenzaldehyds,



91 g 2.4-Dinitrotoluol und 90 g *p*-Nitrosodiäthylanilin wurden in ca. 1/2 L 96-procentigem Alkohol gelöst und mit 150 g Krystallsoda 5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, dann wurde abgekühlt und das ausgeschiedene, glänzend grüne Product abgesaugt. Die Ausbeute betrug 158 g = 88 pCt. der Theorie (nach mehrstündigem Auswaschen mit kochendem Wasser). Bei einem Condensationsversuch in ätherischer Lösung war nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade noch keine Aenderung der grünen Farbe des Reaktionsgemisches wahrzunehmen.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie die des Methyl-Condensationsproducts. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei

173° (uncorr.), wo Zersetzung zu einer rothbraunen Flüssigkeit unter starker Volumvergrößerung eintritt.

0.1879 g Sbst.: 24.9 ccm N (17°, 776 mm).

$C_{17}H_{20}O_5N_4$. Ber. N 15.58. Gef. N 15.70.

Die Spaltung der Condensationsproducts.

2.4-Dinitrobenzaldehyd, $(NO_2)_2C_6H_3.CHO$.

Die Spaltung tritt beim Uebergiessen des Products mit verdünnter Salzsäure und auch mit verdünnter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, doch wurden die besten Resultate mit verdünnter Salpetersäure erzielt. 134 g des rohen Methyl-Condensationsproducts (die Spaltung des Aethylproducts gelingt völlig analog) wurden mit ca. $\frac{1}{2}$ —1 L verdünnter Salpetersäure (27 pCt. HNO_3) und ca. $\frac{1}{2}$ L Benzol in einer geräumigen Flasche (zu ca. 2 L Inhalt) mehrere Stunden durch eine Schüttelmaschine heftig geschüttelt. Dann wurde die fast schwarze, schmierige Flüssigkeit abgesaugt (da sich das Benzol nicht absetzte) und nun das sich gut absetzende, klare, wenn auch sehr dunkel gefärbte Benzol im Scheidetrichter von der Säure abgehoben. Dasselbe wurde dann mit Thierkohle gekocht und abdestillirt. Als Destillationsrückstand blieb der Rohaldehyd als ein dunkles Oel zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute hieran betrug 58 g = 73 pCt. der Theorie.

Bei einer zweiten Ausschüttelung mit Benzol, nachdem etwas frische Salpetersäure und auch die nach der ersten Ausschüttelung beim Absaugen auf dem Filter gebliebene schwärzliche Masse hinzugefügt war, wurden auf dieselbe Weise noch 12 g Aldehyd erhalten, sodass die Gesamtausbeute an diesem 70 g = 88 pCt. der Theorie betrug. In schönen gelben Prismen wird der Dinitrobenzaldehyd erhalten, wenn man das Rohproduct in Alkohol löst, die alkoholische Lösung mit Thierkohle kocht, etwas Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung hinzufügt und nun den Alkohol in offener Schale allmählich verdunsten lässt. Er krystallisirt dann mit Krystallalkohol (1 Molekül), der beim Schmelzen im Dampfschrank bei ca. 80—90° fortgeht. 12.285 g Aldehyd nahmen beim Trocknen bei 80—90° nach 3 Stdn. um 2.295 g ab. Ber. C_9H_6O 19.02 pCt. Gef. C_9H_6O 18.68 pCt. Aus den 70 g Rohaldehyd wurden so 66 g umkrystallisirter und dann geschmolzener Aldehyd erhalten.

Auch mit schwachen Mineral-Säuren tritt die Spaltung ein. So konnte der Aldehyd, wenn auch in geringer Ausbeute, nach Versuchen des Hrn. C. M. Witthaker erhalten werden, wenn man durch eine Lösung des Condensationsproductes in krystallisirter

Phosphorsäure überhitzten Wasserdampf leitet; es destilliren dann kleine Mengen des Aldehydes über.

Der Schmelzpunkt des mehrfach aus Alkohol krystallisirten und vorher geschmolzenen Aldehydes liegt bei 72° (uncorr.), unterscheidet sich also sehr wenig von dem des 2.4-Dinitrotoluols, das bei 70.5° schmilzt, während die drei isomeren Mononitrobenzaldehyde bedeutend höher schmelzen als die entsprechenden Nitrotoluole (*o*-, *m*-, *p*-Nitrotoluol, Schmp. -10.5° , $+16^{\circ}$, 54° ; *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd, Schmp. 46° , 58° , 106°). Mit Wasserdämpfen ist der Aldehyd etwas flüchtig. Im Vacuum lässt er sich nur dann unzersetzt destilliren, wenn genügend reines Material angewendet und die Temperatur nicht zu rasch gesteigert wird, sonst erfolgt Verpuffung.

Bei einem Destillationsversuch im Paraffinbade destillirte der Aldehyd als hellgelbes, rasch erstarrendes Oel bei $190-210^{\circ}$ Badtemperatur und ungefähr 10–20 mm Druck.

In Benzol, Aether, Alkohol, Aceton ist die Substanz sehr leicht löslich, dagegen sehr schwer in Petroläther, aus welchem sie beim Abkühlen krystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung fällt sie auf Wasserzusatz bei genügender Reinheit in glänzenden, meist sechsstrahligen Sternen aus. In kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, fällt der Aldehyd beim Abkühlen zuerst als weisse Emulsion aus, krystallisirt aber nach einiger Zeit in langen, glasklaren schwach gelblichen Nadelchen.

Die alkoholische oder wässrige Lösung des Aldehydes reducirt ammoniakalische Silberlösung; beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde ein Silberspiegel erhalten. Auch Fehling'sche Lösung wird reducirt.

Zur Analyse wurde die im Dampfschrank geschmolzene und einige Zeit zur Verjagung des Alkohols auf ca. 87° erwärmte Substanz verwendet.

0.2383 g Sbst.: 0.3744 g CO_2 , 0.0470 g H_2O . — 0.2329 g Sbst.: 28.1 ccm N (16° , 763 mm). — 0.2452 g Sbst.: 0.3841 g CO_2 , 0.0488 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 42.83, H 2.06, N 14.32.

Gef. » 42.85, 42.72, » 2.21, 2.23, » 14.12.

Das neben dem Dinitrobenzaldehyd auftretende zweite Spaltungsproduct der Condensationsproducte: Paramido-Dimethyl- bzw. -Diäthylanilin wurde durch Bildung von Methylenblau, sowie durch die Farbenreaction mit Kaliumdichromat nachgewiesen.

Bisulfitverbindung des 2.4-Dinitrobenzaldehyds. Die ätherische oder alkoholische Lösung des Aldehyds wurde mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit anhaltend geschüttelt, und der ausgeschiedene weisse Krystallbrei abfiltrirt. Derselbe bestand aus büschel- und sternförmig zusammengelagerten, feinen Nadelchen.

Der Körper schmilzt nicht beim Erhitzen und verbrennt schliesslich mit heller Flamme unter freiwilliger Entzündung. In Wasser spielend leicht löslich, krystallisirt die Verbindung beim Erkalten der heissen Lösung nur bei genügender Concentration. Die wässrige Lösung lässt auf Zusatz von Alkohol die Bisulfitverbindung amorph fallen, beim Verdunsten im Vacuum-Exsiccator dagegen krystallisirten weisse, seidenglänzende, aus langen, feinen Nadelchen gebildete Sterne aus. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper auch beim Kochen gänzlich unlöslich.

Mit verdünnter Salzsäure ist die Bisulfitverbindung leicht wieder spaltbar.

0.2860 g Sbst.: 0.0632 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{NaHSO}_3$. Ber. Na 7.68. Gef. Na 7.17.

2.4-Dinitrobenzaldehyd-phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die alkoholische Lösung des Aldehyds wird zu der wässrigen Lösung von überschüssigem, essigsaurem oder salzsaurem Phenylhydrazin gegossen, das Ganze auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und nach dem völligen Erkalten der blutrothe, äusserste voluminöse, flockige Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute ist die theoretische, jedoch fällt das Hydrazon quantitativ erst nach einiger Zeit aus, und zwar schneller beim Erwärmen als bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) wurde bei langsamem Erhitzen bei 216° , bei schnellerem um 232° gefunden.

In heissem Aceton, Nitrobenzol, Eisessig ist das Hydrazon ziemlich leicht mit dunkelrother Farbe löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in feinen, verästelten Nadelchen. In Alkohol, Aether und Benzol ist es ziemlich schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich, fällt es auf Zusatz von Wasser in rothen Flocken aus. Auch in 50-procentiger Essigsäure ist es in der Hitze ziemlich löslich. In Wasser aber und in verdünnten Mineralsäuren ist das Hydrazon auch beim Kochen gänzlich unlöslich. So gab 1 ccm einer schwach essigsauren Phenylhydrazinlösung in der Verdünnung 1 : 100 000 (also 0.00001 g Phenylhydrazin) mit einer alkoholischen Dinitrobenzaldehydlösung nach einigem Erwärmen im Wasserbade noch deutlich wahrnehmbare rothe Flöckchen. Selbst in einer Verdünnung 1 : 1 Million gaben 10 ccm Phenylhydrazinlösung nach längerem Erwärmen im Wasserbade noch deutlich die Flöckchen. Wegen der intensiven Färbung, der ausserordentlich voluminösen Beschaffenheit und der beinahe absoluten Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren erscheint daher die Fällung des Dinitrobenzylidenphenylhydrazins in hervorragendem

Maasse zum Nachweis von Phenylhydrazin bezw. Dinitrobenzaldehyd geeignet.

Im Gegensatz zu anderen Phenylhydrazonen ist dieses nur äusserst schwer spaltbar. Beim Kochen mit ungefähr gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Eisessig war nur eine theilweise Spaltung, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure allein überhaupt kaum eine solche eingetreten. Daher fällt das Hydrazon auch beim Vermischen der Lösungen der beiden Componenten in concentrirter Salzsäure aus.

Auch durch öfteres Umkrystallisiren aus Aceton und Nitrobenzol wurde kein einheitlicher Körper erhalten, da die Analysenzahlen zwischen den für das Phenylhydrazon und den für das Phenylhydrazon + 1 Mol.-Gew. Wasser berechneten Werthen liegen. In reinem und völlig trockenem Zustande zeigt das Hydrazon stark elektrische Eigenschaften.

2.4: Dinitrobenzylaldehyd-Phenylhydrazon-*p*-sulfosäure,
 $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH:N.NH.C_6H_4.SO_3H$.

5 g fein gepulvertes Phenylhydrazon wurden in eine Mischung von 10 ccm rauchender (70-Procent Schwefelsäureanhydrid) und 50 ccm concentrirter (95.6-procentiger) Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln eingetragen, dann die dunkelbraunrothe Lösung in ca. 1 L. Wasser gegossen, gekocht und neiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirten beim Abkühlen feine rothgelbe Nadelchen. Auf dem Filter blieb ein braunrother Körper zurück, der so lange mit viel Wasser ausgekocht wurde, bis das Filtrat beim Abkühlen nicht mehr krystallisirte. Die abfiltrirte Sulfosäure muss mit Wasser zur Entfernung anhaftender Schwefelsäure gewaschen werden, da die Substanz sonst beim Trocknen im Dampfschrank theilweise verkohlt. Es wurden 3.56 g scharlachrothes Product erhalten, was einer Ausbeute von 55.6 pCt. der Theorie entspricht. Die reine Substanz schmilzt bei ungefähr 217° unter Zersetzung (uncorr.). Da der Körper den gleichen Schmelzpunkt, die gleiche Farbe und Krystallform, sowie die gleichen Reactionen zeigt, wie ein Körper, der aus der alkoholischen Lösung des Dinitrobenzaldehydes durch eine wässrige Lösung von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure gefällt wird, so ist an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln, und der durch Sulfurirung des Phenylhydrazons entstandene Körper als Dinitrobenzylaldehydphenylhydrazon-*p*-sulfosäure anzusprechen. Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen misslangen mehrmals, weil die Substanz trotz vorsichtigen Anwärmens plötzlich verpuffte. Die Sulfosäure ist an der Luft etwas hygroskopisch, sie löst sich in kochendem Wasser, noch leichter nach Zusatz von Alkohol, und krystallisirt daraus beim Erkalten. Wolle wird in der wässrigen oder alkoholischen Lösung tief bordeauxroth, Seide mehr gelbstichig

scharlachbroth gefärbt. Setzt man zu der rothen wässrigen Lösung tropfenweise Natronlauge, so entsteht zunächst eine prachtvolle Blaufärbung, die auf Zusatz von wenig Wasser in Violett, von viel Wasser in Grün übergeht, auf erneutem Zusatz von wenig Natronlauge aber wieder in Blau umschlägt. Setzt man mehr Natronlauge hinzu, so geht die Färbung über lila in roth über.

2.4-Dinitrobenzaldehyd-Benzyl-phenyl-hydrazon,
 $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Die alkoholische Lösung des Aldehyds wurde mit einer essigsauren Lösung von *as*-Benzylphenylhydrazin in der Hitze versetzt und das beim Abkühlen in prächtig rothen, gelb glänzenden Täfelchen auskrystallisirende Product abfiltrirt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 155—156° (uncorr.). In Wasser ist es ganz unlöslich, in Aceton leicht löslich, ebenso in concentrirter Schwefelsäure. Auch Eisessig löst es, Alkohol dagegen nur schwer.

Die Spaltung tritt ebenso schwer und in ebenso geringem Umfange ein, wie bei dem Phenylhydrazon (siehe oben). Die auf die schwere Spaltbarkeit des Letzteren gegründete Hypothese, dass statt des vermeintlichen Phenylhydrazons infolge einer intramolekularen Umlagerung vielleicht der isomere Azokörper: $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ vorliege, wird durch die gleich schwere Spaltbarkeit des Benzylphenylhydrazons, bei dem eine Umlagerung zu einem Azokörper ausgeschlossen erscheint, widerlegt.

0.1520 g Subst.: 19.6 ccm N (17°, 745.5 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$. Ber. N 14.92. Gef. N 14.68.

2.4-Dinitrobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon,
 $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die alkoholische Lösung des Aldehydes wurde bei Wasserbadtemperatur mit einer verdünnt salzsauren Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt, wobei sofort ein hell ziegelrother Niederschlag ausfiel, der abfiltrirt und im Dampfschrank getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der Theorie. Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet der Körper ein glitzerndes, carminrothes, aus feinen, stäbchenförmigen Nadelchen bestehendes Krystallpulver, das unter Zersetzung bei 283—285° schmilzt (uncorr.).

Der Körper ist in Alkohol, Aceton, Eisessig kaum löslich, in Wasser, verdünnter Natronlauge auch beim Kochen ganz unlöslich, löst sich dagegen ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol. In concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit rother Farbe löslich, fällt er daraus auf Zusatz von Wasser in rothen Flocken nieder. Nach längerem Kochen mit gleichen Theilen Eisessig und con-

concentrirter Salzsäure war nicht die geringste Spaltung eingetreten, überhaupt keinerlei Veränderung wahrzunehmen.

0.0677 g Sbst.: 0.0201 g CO₂, 0.1186 g H₂O. — 0.1165 g Sbst.: 20.5 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₃H₉O₆N₅. Ber. C 47.09, H 2.74, N 21.19.

Gef. » 47.78, » 3.33, » 20.52.

2.4.2'.4'-Tetranitrobenzalazin,

C₆H₃(NO₂)₄.CH:N.N:CH.C₆H₃(NO₂)₂.

3 g Aldehyd wurden in 33 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Hydrazinsulfat in 20 ccm gesättigter Natriumacetatlösung, die mit 10 ccm Wasser verdünnt war, versetzt, wobei ein eigelber Niederschlag ausfiel. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade, unter Umschütteln, wurde abgekühlt und filtrirt.

In Eisessig beim Kochen etwas löslich, krystallisirt das Azin daraus beim Abkühlen in äusserst feinen Nadelchen. Aus Nitrobenzol krystallisirt es dimorph: bei raschem Abkühlen bilden sich fast ausschliesslich lange, feine, goldgelbe Nadeln, bei langsamerem Abkühlen hauptsächlich rhombische Kryställchen. Beide Formen schmelzen bei 246° (uncorr.). In Alkohol ist das Azin unlöslich. Durch Kochen mit ungefähr gleichen Theilen Eisessig und concentrirter Salzsäure wurde es gespalten, wie die Phenylhydrazonreaction bewies; durch kochende concentrirte Salzsäure allein tritt die Spaltung schwerer ein, und durch kochende verdünnte Salzsäure überhaupt nicht.

0.1584 g Sbst.: 0.0324 g CO₂, 0.2528 g H₂O. — 0.0966 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₄H₈O₈N₆. Ber. C 43.26, H 2.08, N 21.69.

Gef. » 43.52, » 2.29, » 21.42.

2.4-Dinitrobenzylidenanilin, C₆H₃(NO₂)₂.CH:N.C₆H₅.

3 g Aldehyd wurden fein gepulvert in ca. 4.5 g Anilin eingetragen und im Wasserbade erwärmt, wobei dunkelrothe Lösung eintrat. Schon nach wenigen Minuten gab eine Probe keine Reaction mehr mit essigsaurem Phenylhydrazin. Es wurde daher die Lösung abgekühlt, wobei dieselbe allmählich fast vollständig krystallinisch (in nadelförmigen Krystallen) erstarrte. Die gelbrothe Masse wurde abfiltrirt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und so in langen, hellgelben, sich aber leicht oberflächlich etwas röthlich färbenden Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 133° (corr.) gefunden wurde. Mit verdünnter Salzsäure (16.8-proc.) ist aus dem Anil durch Erwärmen leicht wieder der Aldehyd zu erhalten.

0.1508 g Sbst.: 0.0491 g CO₂, 0.3165 g H₂O.

C₁₃H₉O₄N₃. Ber. C 57.52, H 3.35.

Gef. » 57.20, » 3.65.

2,4-Dinitrobenzaldoxim, $C_6H_3(NO_2)_2.CH:N.OH$.

25.63 g Dinitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin, das in wenig Wasser gelöst war, $3\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, dann der Alkohol, als kein Aldehyd mehr mit Phenylhydrazin nachweisbar war, abdestillirt. Das zunächst als gelbliches Oel zurückbleibende Oxim erstarrte bald krystallinisch und wurde im Dampfschrank getrocknet. Es war (bei Anwendung reinen Aldehydes) nur schwach gelblich gefärbt und wog 26.35 g, was der nahezu theoretischen Ausbeute von 95.5 pCt. entspricht.

In Wasser ist das Oxim beim Kochen ein wenig löslich, beim Abkühlen tritt zunächst eine milchige Trübung ein, aus der nach einiger Zeit lange, farblose Nadeln krystallisiren. In heissem Wasser unter Alkoholzusatz gelöst, krystallisiren beim Erkalten schimmernde nadel- oder tafel-förmige Krystalle von silberweisser Farbe und dem Schmp. 125° (uncorr.). In Alkohol ist der Körper leicht löslich, ebenso in Aether.

Die Spaltung des Oxims tritt beim Kochen mit Eisessig nicht ein, aber schon nach einem geringen Zusatz von verdünnter Salzsäure zeigt die Reaction mit Phenylhydrazin die eingetretene Spaltung an.

0.2078 g Sbst.: 0.3050 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.1527 g Sbst.: 25.9 ccm N (18° , 766 mm).

$C_7H_5O_5N_3$. Ber. C 39.78, H 2.39, N 19.95.

Gef. » 40.03, » 2.49, » 19.74.

Nitraminobenzaldoxim, $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH:N.OH$.

5 g Dinitrobenzaldoxim wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, und diese Lösung unter Umschütteln in 30 ccm 40-procentiges wässriges Schwefelammonium gegossen, wobei freiwillige Erwärmung eintrat. Erwärmt man weiter auf dem Wasserbade, so entsteht zunächst eine klare, dunkelrothe Lösung. Wird sie nach ca. 10 Minuten vom Wasserbade entfernt, so bildet sie beim Abkühlen ein krystallinisches gelbrothes Magma, das abfiltrirt und zur Beseitigung des Schwefels mit ungefähr gleichen Theilen Alkohol und Wasser unter Zusatz von Thierkohle ausgekocht wird. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten lange, sehr feine, verfilzte Nadelchen von orangegelber Farbe.

Man erhält eine weitere Krystallisation, wenn man den Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. So wurden 2.86 g Nitroaminobenzaldoxim = 66 pCt. der Theorie erhalten. Der Schmelzpunkt des reinen Productes liegt bei $177-178^{\circ}$ (uncorr.). Es löst sich spielend leicht in verdünnter Salzsäure. Nach der Analyse ist eine Nitrogruppe reducirt, und zwar vermuthlich die in *p*-Stellung befindliche,

da diese durch Schwefelammonium zuerst angegriffen zu werden pflegt.¹⁾

0.1991 g Sbst.: 0.3389 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 30.5 ccm N (18°, 781 mm).

C₇H₇O₃N₃. Ber. C 46.36, H 3.90, N 23.25.

Gef. » 46.42, » 3.84, » 22.98.

Nitraminobenzaldehyd-phenylhydrazon,

C₆H₃(NO₂)(NH₂).CH:N.NH.C₆H₅.

Nitraminobenzaldoxim wurde in verdünnter (16.8-procentiger) Salzsäure) gelöst und mit einer salzsauren Phenylhydrazinlösung etwas erwärmt, wobei sofort das rothgelbe Hydrazon ausfiel. Nach dem Zusatz von Alkohol wurde kochend filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirten sogleich feine, oft sternförmig zusammengelagerte, hellrothe Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 163° (uncorr.) liegt. Die heisse, concentrirte, wässrige Lösung färbt Wolle und Seide orange- bis erdbeer-roth.

Suspendirt man fein in schwach salzsaurem Wasser und versetzt in der Kälte mit einigen Tropfen einer Natriumnitrillösung, so tritt klare rothe Lösung ein, welche mit alkalischen Lösungen des Höchster R-Salzes, sowie des β -Naptols rothe Färbungen erzeugt.

0.0926 g Sbst.: 0.2065 g CO₂, 0.0371 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.87, H 4.72.

Gef. » 60.82, » 4.49.

2.4-Diaminobenzaldoxim, C₆H₃(NH₂)₂.CH:N.OH.

Eine Lösung von 12 g Dinitrobenzaldoxim in 40 ccm Alkohol (96-proc.) wurde in 245 ccm 40-procentiges wässriges Schwefelammonium unter Umschütteln eingegossen, wobei bald dunkelrothe Lösung eintrat. Es wurde zunächst eine $\frac{3}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann über freier Flamme gekocht. Nach ca. halbstündigem Kochen wurde Wasser hinzugesetzt und damit noch so lange (ca. $\frac{3}{4}$ Stunde) gekocht, bis das überschüssige Schwefelammonium zerstört war, kein Schwefelwasserstoff mehr entwich und der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hatte. Dann wurde Alkohol hinzugefügt und kochend filtrirt.

Aus dem Filtrat krystallisirten zerackte, blättchenförmige Kryställchen von bräunlich-gelber Farbe. Durch Fortdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade ist die Ausbeute zu vergrößern, welche in diesem Falle 4.3 g = 50 pCt. der Theorie betrug.

Der reine Körper bildet glitzernde, fast weisse Blättchen und schmilzt bei ca. 199—200° (uncorr.). In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist das Oxim, seiner basischen Natur entsprechend, schon

¹⁾ Vergl. Thiele und Escales, diese Berichte 34, 2844 (1901).

bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Ein festes Platinsalz, Pikrat oder Jodhydrat des Diamins herzustellen, ist bisher nicht gelungen.

0.1227 g Sbst.: 0.0633 g H_2O , 0.2478 g CO_2 . — 0.0990 g Sbst.: 23.6 ccm N (17° , 759 mm).

$C_7H_9ON_3$. Ber. C 55.55, H 6.01, N 27.86.

Gef. » 55.08, » 5.78, » 27.64.

II. Bearbeitet von Hrn. W. Everding.

2.4.6-Trinitrobenzaldehyd, $C_6H_2(NO_2)_3.CHO$.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise, wie beim Dinitrobenzaldehyd beschrieben. 2.4.6-Trinitrotoluol und Nitrosodimethylanilin wurden in molekularen Mengen in Acetonlösung unter Zusatz von festem Natriumcarbonat 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten krystallisirte das Condensationsproduct aus; es wurde mit verdünnter Essigsäure und heissem Wasser ausgewaschen und stellte schwarzgrüne, metallglänzende Nadeln dar, welche in Benzol, Toluol, Eisessig, Aceton, Alkohol, Essigester und Chloroform mit violetter Farbe etwas löslich sind; in Wasser sind sie ganz unlöslich. Sie verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Das Condensationsproduct wurde alsdann ohne weitere Reinigung auf den Aldehyd verarbeitet; man löste es in concentrirter Salzsäure und schüttelte kräftig im Scheidetrichter mit Benzol aus. Die Benzollösung wurde darauf abgehoben und im Vacuum verdunstet. Der Rückstand wurde dann in Alkohol gelöst, aus welchem beim Abkühlen lanzettförmige Nadeln auskrystallisirten. Krystallisirt man den Trinitrobenzaldehyd aus Benzol um, so erhält man charakteristische, gut ausgebildete Täfelchen, welche Krystallbenzol zu enthalten scheinen, da sie an der Luft sofort verwittern. Der Schmelzpunkt des Aldehydes liegt bei 119° . Ueber seine weiteren Eigenschaften wird später berichtet werden.

Sterische Hinderung durch die beiden *o*-ständigen Nitrogruppen konnte nicht beobachtet werden; im Gegentheil geht hier die Reaction, der grösseren Negativität entsprechend, leichter vor sich.

0.2312 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.0285 g H_2O . — 0.1740 g Sbst.: 25.6 ccm N (17° , 765 mm).

$C_7H_3O_7N_3$. Ber. C 34.85, H 1.24, N 17.42.

Gef. » 34.72, » 1.38, » 17.19.

Darstellung des 2.4-Dinitrobenzaldehydes aus 2.4-Dinitrobenzylchlorid.

2.4-Dinitrobenzylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.NH.C_6H_5$.

Dinitrobenzylchlorid¹⁾ wurde nach der Vorschrift von Krasuski (vergl. Einleitung) dargestellt. Man übergiesst 1 Mol.-Gewicht dessel-

¹⁾ Es sei hier vor den gefährlichen Eigenschaften des Dinitrobenzylchlorides gewarnt. Es erzeugt auf der Haut starkes Brennen, dann einen Ausschlag, der sich über den ganzen Körper verbreiten kann.

ben mit 2 Mol.-Gewichten Anilin bei etwa 30°. Die anfangs flüssige Masse nimmt nach mehrtägigem Stehen eine gallertartige Consistenz an. Zur Entfernung von Anilin wird sie mit verdünnter Salzsäure und Wasser mehrmals ausgewaschen. Man erhält alsdann in quantitativer Ausbeute das Condensationsproduct, welches aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt wird, in welchem es sich in der Kälte etwa 1:100 löst. Es bildet goldgelbe, rechteckige Täfelchen und schmilzt bei 95° (corr.). Es ist sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin. Es bildet mit Salzsäure ein Salz, welches man am besten erhält, wenn man zur kalten alkoholischen Lösung den Dinitrobenzylanilins Salzsäure giebt und mit Aceton den ausgefallenen Niederschlag nachwäscht, denn hierin ist das Salz ganz unlöslich. Es zersetzt sich beim Erwärmen mit gewöhnlichem Alkohol oder Wasser, ist weiss und schmilzt bei 187° (corr.). Auch mit Pikrinsäure lässt sich in alkoholischer Lösung ein Salz erhalten, welches in schönen, gelben Nadeln krystallisirt und bei 136° (corr.) schmilzt.

Analyse des Dinitrobenzylanilins: 0.1255 g Sbst.: 0.2615 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.0800 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 765 mm).

C₁₃H₁₁O₄N₃. Ber. C 57.10, H 4.02, N 15.38.

Gef. » 56.82, » 4.15, » 15.25.

Analyse des Pikrates: 0.1479 g Sbst.: 21.8 ccm N (15°, 763 mm).

C₁₉H₁₄O₁₁N₆. Ber. N 16.73. Gef. N 17.32.

2.4-Dinitrobenzylidenanilin, C₆H₃(NO₂)₂.CH:N.C₆H₅.

Dinitrobenzylanilin wird in Aceton gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (2 Mol. auf 5 Mol. der Verbindung), in Aceton unter langsamem Zutropfen und Kühlung mit einer Kältemischung zum Anil oxydirt. Bei Zimmertemperatur oder in der Wärme verlief die Oxydation sehr schlecht; es trat dann ein intensiver Geruch nach Isonitril auf. Nach beendigter Oxydation wird vom Braunstein abfiltrirt und das Aceton im Vacuum abgedampft. Das Anil wird hierbei in einer Ausbeute von 82 pCt. erhalten. Es ist in Krystallform und Eigenschaften, Schmp. 133° (corr.), mit dem oben beschriebenen, durch Einwirkung von Anilin auf den Dinitrobenzaldehyd erhaltenen Anil (S. 1233) identisch.

0.1568 g Sbst.: 0.3292 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1303 g Sbst. 17.0 ccm N (17°, 773 mm).

C₁₃H₉O₄N₃. Ber. C 57.52, H 3.35, N 15.53.

Gef. » 57.26, » 3.32, » 15.39.

2.4-Dinitrobenzaldehyd, C₆H₃(NO₂)₂.CHO.

Das Anil wird allmählich in warme, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, dabei zerfällt es in Anilin und den Dinitrobenzaldehyd,

welcher der Lösung durch Ausschütteln mit Benzol entzogen wird. Das Benzol wird im Vacuum verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält Krystalle, welche Alkohol-haltig bei 66°, nach dem Erhitzen auf 100° bei 72° schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem aus Dinitrotoluol erhaltenen Dinitrobenzaldehyd (S. 1228) identisch sind.

0.2074 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 769 mm).

$C_7H_4O_5N_2$. Ber. N 14.32. Gef. N 13.90.

III. Bearbeitet von Hrn. H. Barschall.

Einwirkung von Nitrosodialphylanilinen auf p-Nitrobenzylchlorid.

Während *p*-Nitrobenzylcyanid mit Nitrosoverbindungen äusserst glatt, sogar schon ohne Condensationsmittel unter Bildung des normalen Azomethins reagirt¹⁾, konnte nach Ersatz der CN-Gruppe durch Chlor erst durch eine grosse Menge freien Alkalis Condensation erreicht werden. Kocht man 2 g *p*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung (20 ccm) mit 2 g Nitrosodiäthylanilin und 2 ccm 33-procentiger Natronlauge, so erfolgt nach 5—10 Minuten Farbumschlag von grün über braun in rot. Wenn diese Färbung eingetreten ist, scheiden sich Krystalle ab, die sich beim Abkühlen vermehren. Nach sechsmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden rothbraune Krystalle erhalten, die nicht scharf bei 154° schmelzen. Die Substanz ist chlorfrei. Mehrere Analysen ergaben keine übereinstimmende Zahlen, sodass aus der Analyse kein Schluss auf die Zusammensetzung der Substanz gezogen werden konnte.

Um Aufklärung hierüber zu erhalten, haben wir die Substanz der Säurespaltung unterworfen. Löst man die Verbindung in wenig verdünnter warmer Schwefelsäure, so verschwindet die Färbung; es scheiden sich beim Abkühlen feine weisse Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 104° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1775 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.1969 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 766 mm).

$C_7H_5O_3N$. Ber. C 55.63, H 3.31, N 9.27.

Gef. » 55.48, » 3.41, » 9.19.

Demnach ist das eine Spaltungsproduct *p*-Nitrobenzaldehyd, womit der Schmelzpunkt (106°) und die Eigenschaften der Verbindung (Phenylhydrazon) übereinstimmen. Das zweite Spaltungsproduct ist durch Farbenreactionen als Diäthyl-*p*-phenylendiamin erkannt worden. Es wurde nun versucht, auf synthetischem Wege aus diesen Componenten analysenreine Substanz zu erhalten. Zu diesem Zwecke werden

¹⁾ Diese Berichte 32, 2346 (1899).

15.1 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 16.4 g Diäthyl-*p*-phenylendiamin (durch Reduction aus Nitrosodiäthylanilin erhalten) in alkoholischer Lösung zusammengegeben. Die Reaction tritt sofort ein, die ganze Masse erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man herrliche rothe Blätter, welche bei 142.5° schmelzen. Sie sind nach der Analyse das *p*-Diäthylamido-anil des *p*-Nitrobenzaldehyds, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

0.2166 g Sbst.: 0.5456 g CO_2 , 0.1256 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 68.62, H 6.46.

Gef. » 68.69, » 6.50.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denen der Verbindung aus Nitrobenzylchlorid sehr ähnlich; Farbe und Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen, die Spaltung ergibt die gleichen Producte, nur im Schmelzpunkt ist eine Differenz von 11.5°. Der Verbindung aus Nitrobenzylchlorid muss also eine nur schwer zu entfernende, höher schmelzende Verunreinigung anhaften, die auch die Analysenzahlen herabdrückt (gef. C ca. 66, H 6 pCt.).

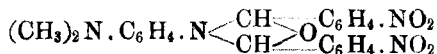
Nicht besser waren die Resultate, die bei den entsprechenden Diäthylverbindungen erhalten wurden. Das noch unbekannte *p*-Dimethylamido-anil des *p*-Nitrobenzaldehyds erhält man glatt aus dem Aldehyd und Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Rothe Krystalle vom Schmp. 217°.

0.1873 g Sbst.: 0.4583 g CO_2 , 0.0957 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 66.87, H 5.63.

Gef. » 66.73, » 5.75.

Aus Nitrobenzylchlorid und Nitrosodimethylanilin erhält man Krystalle, die in Aussehen, Löslichkeit (Alkohol sehr schwer, Benzol schwer, Chloroform leicht) und Spaltung den eben beschriebenen genau gleichen, aber bei 212° schmelzen. Der Schmelzpunkt änderte sich auch nicht, als die Substanz im Vacuum destillirt wurde. Die kleine Menge, welche unzersetzt übergegangen war, schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren wieder bei 212°, ergab C 63.17 pCt., H 5.29 pCt. Zahlen, welche hierauf annähernd stimmen (C 62.8 pCt., H 4.8 pCt.) erhält man, wenn man annimmt, dass Nitrobenzylchlorid durch das Alkali zunächst in den entsprechenden Alkohol verwandelt wird; zwei Moleküle dieses reagiren alsdann unter Wasseraustritt mit 1 Mol. Nitrosodimethylanilin, worauf noch 1 Mol. Wasser abgespalten wird. Die Verbindung, welcher folgende Constitution zukommen würde:



könnte unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in 1 Mol. Dimethyl-

phenylendiamin und 2 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd zerfallen. Die Zahlen, welche bei der oben beschriebenen Diäthyl-Verbindung erhalten wurden, stimmen mit einer solchen Formel jedoch nicht überein.

Die Untersuchung der mehrfach nitrirten Benzaldehyde wird fortgesetzt.

190. Berichtigung, betr. den dritten Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

In dem genannten Bericht (Jahrg. 34, S. 4379) ist Hr. Prof. M. Le Blanc unter denjenigen Chemikern angeführt, welche sich für die Atomgewichtsgrundlage $H=1$ erklärt haben. Hierbei ist ein Irrthum vorgekommen; Hr. Le Blanc hat vielmehr in einem Schreiben vom 3. August 1900 mitgetheilt, dass er völlig auf dem Boden der Beschlüsse der Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft stehe, und somit für die Basis $O=16$ stimme.

Landolt, Ostwald, Seubert.