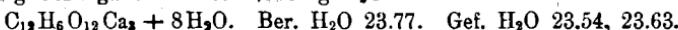
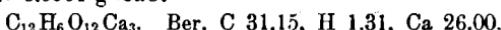


Calciumsalz. Wird die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit einer konzentrierten Calciumchloridlösung versetzt, so tritt zunächst keine Trübung ein, was die Abwesenheit von Oxalsäure beweist. Erst nach drei Tagen hatte sich ein krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der, lufttrocken in den Exsiccator gebracht, dort bereits an Gewicht verloren, beim darauffolgenden Stehen an der Luft aber seinen Wassergehalt wieder auf den ursprünglichen Wert (8 Moleküle) ergänzt. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 200°.

0.3280 g Sbst. (lufttrocken) gaben bei 200° getrocknet 0.0772 g H₂O. — 0.3098 g Sbst. gaben ebenso 0.0732 g H₂O.



0.2361 g Sbst. (bei 200° entwässert): 0.2708 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.2508 g Sbst.: 0.0901 g CaO.



Gef. » 31.28, » 1.63, » 25.67.

Trimethylester. Eine Partie des Oxydationsprodukts wurde mittels Methylalkohol und Salzsäuregas esterifiziert und das in der üblichen Weise gereinigte Produkt schließlich aus Wasser und nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadelchen schmolzen bei 56—57°; eine Mischprobe mit synthetischem *trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure-methylester zeigte denselben Schmelzpunkt, was die Identität bestätigte.

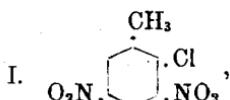
270. W. Borsche und Anna Fiedler:

Über Dinitro-chlor-toluole mit reaktionsfähigem Chlor.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Juni 1913.)

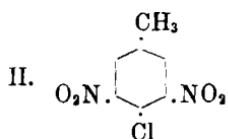
Vor einiger Zeit haben wir an dieser Stelle kurz über das Dinitro-*p*-chlortoluol mit reaktionsfähigem Chlor, die bis dahin in reinem Zustande noch unbekannte 3.5-Dinitroverbindung (I),



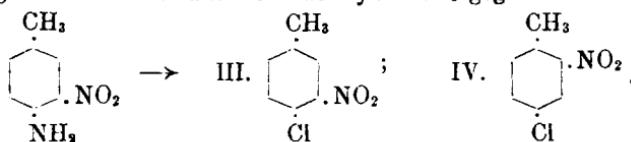
berichtet¹⁾ und uns dabei die erneute Untersuchung der entsprechenden Derivate des *p*- und *m*-Chlor-toluols vorbehalten. Diese ist zwar schon seit beinahe Jahresfrist abgeschlossen. Durch anderweitige berufliche Verpflichtungen weitestgehend in Anspruch genommen, sind wir jedoch erst heute in der Lage, Näheres darüber mitzuteilen.

¹⁾ B. 45, 270 [1912].

I. Das Dinitro-*p*-chlor-toluol mit reaktionsfähigem Chlor:
reines 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol,

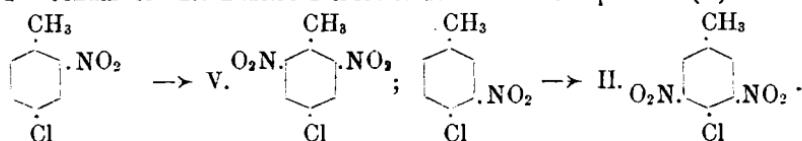


Die Nitrierung des *p*-Chlor-toluols ist zuerst von Wroblewski¹⁾ und von Engelbrecht²⁾ studiert worden. Wroblewski nitrierte *p*-Chlor-toluol, das durch Chlorieren von Toluol gewonnen war, und erhielt zwei Mononitroprodukte, ein α -Derivat vom Sdp. 243° und eine β -Verbindung vom Sdp. 253°; Engelbrecht verwandte *p*-Chlortoluol aus *p*-Toluidin und bekam ein α -Derivat vom Sdp. 252—255°, Schmp. 8—9°, und ein β -Derivat vom Sdp. 245—248°, Schmp. 34—35°. Ihre Versuche wurden von Gattermann und Kaiser ergänzt³⁾, die von dem leicht rein zu erhaltenden 3-Nitro-4-amido-toluol ausgingen und in ihm nach Sandmeyer NH₂ gegen Cl austauschten:



So entstand »fast reines« 3-Nitro-4-chlor-toluol (III) vom Sdp. 260—261°, Schmp. 7° [= α -Nitro-*p*-Chlor-toluol von Engelbrecht].

Goldschmidt und Höning unternahmen es, diese verschiedenen Angaben nachzuprüfen, indem sie zunächst die direkte Nitrierung des *p*-Chlor-toluols wiederholten⁴⁾. Sie erhielten dabei je nach den Versuchsbedingungen ein Gemisch von Mononitroderivaten mit einem bei 76° schmelzenden Dinitroprodukt oder überwiegend ein Nitro-*p*-chlortoluol vom Sdp.₇₁₈ 240°, Schmp. 38°, das schon vor ihnen von Beilstein und Kuhlberg beschrieben worden war⁵⁾ und das zweite der beiden möglichen kern-nitrierten Nitro-*p*-chlortoluole, die 2-Nitroverbindung (IV) sein mußte. Höning hat dann die Untersuchung allein fortgesetzt und die beiden Nitro-*p*-chlortoluole weiter nitriert⁶⁾. Aus IV bekam er »2.6-Dinitro-4-chlor-toluol« vom Schmp. 101° (V):



¹⁾ A. 168, 203 [1873].

²⁾ B. 7, 797 [1874].

³⁾ I. c. 152—155°, was aber wohl auf einem Schreib- oder Druckfehler beruht.

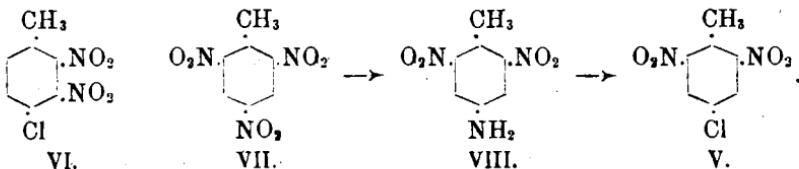
⁴⁾ B. 18, 2599 [1885].

⁵⁾ B. 19, 2438 [1886].

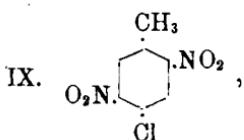
⁶⁾ A. 158, 336 [1871].

⁷⁾ B. 20, 2419 [1887].

Er gibt ihm diese Formel, weil es bei der Reduktion ein *m*-Diamin ergeben habe. Aus III will er »3.5-Dinitro-4-chlor-toluol« vom Schmp. 48° (II) erhalten haben, weil es bei der Reduktion ebenfalls ein *m*-Diamin liefere. Das früher von ihm und Goldschmidt aus *p*-Chlor-toluol gewonnene Dinitroderivat, vom Schmp. 76° dagegen werde dabei in ein *o*-Diamin verwandelt, sei also 2.3-Dinitro-4-chlor-toluol (VII):



Cohen und Candler haben nun neuerdings durch Reduktion von 2.4.6-Trinitro-toluol (VII) mit Schwefelwasserstoff 2.6-Dinitro-4-amino-toluol (VIII) bereitet und daraus 2.6-Dinitro-4-chlor-toluol (V), für das sie den Schmp. 76—77° angeben¹⁾. Danach ist die von Höning als 2.3-Dinitro-4-chlor-toluol — dessen glatte Bildung beim Nitrieren von *p*-Chlor-toluol von vornherein wenig wahrscheinlich ist — angesprochene Substanz in Wirklichkeit 2.6-Dinitro-4-chlor-toluol, die von Höning als 2.6-Dinitro-Derivat betrachtete dagegen vom Schmp. 101°, da sie aus 2-Nitro-4-chlor-toluol gewonnen wurde, entweder 2.3-Dinitro-4-chlor-toluol oder 2.5-Dinitro-4-chlor-toluol (IX):

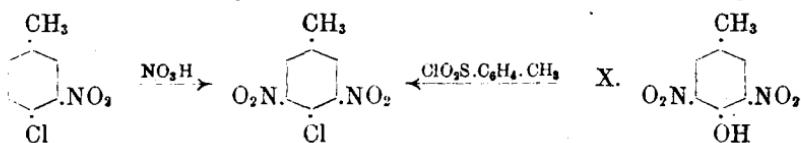


und es mußte nach alledem mehr als zweifelhaft erscheinen, ob die von ihm als 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol bezeichnete Verbindung vom Schmp. 48° tatsächlich diese Konstitution besitzt. Unsere Versuche haben uns gezeigt, daß unser Mißtrauen berechtigt und daß reines 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol erst noch darzustellen war.

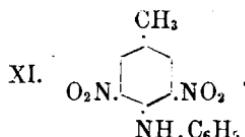
Nach unseren Erfahrungen in der Reihe des *o*-Chlortoluols gingen wir zu diesem Zweck aus von dem leicht zugänglichen 3-Nitro-4-chlor-toluol (III), denn wir hofften, daß auch in diesem Fall wieder NO₂ und Cl sich unterstützen und die zweite Nitrogruppe nach 5 dirigieren würden. Unsere Erwartungen wurden zwar nicht vollkommen erfüllt. Trotz wiederholter Abänderung der Bedingungen konnten wir beim Nitrieren kein einheitliches Rohprodukt erhalten. Aber es gelang uns

¹⁾ C. 1905, II, 1330.

leicht, durch wiederholtes Umkristallisieren daraus eine vollkommen einheitliche Substanz vom Schmp. 115—116° abzuscheiden, die sich als das gesuchte reine 3,5-Dinitro-4-chlor-toluol erwies. Sie ließ sich nämlich, wenn auch nur schwierig und in sehr schlechter Ausbeute, aus 3,5-Dinitro-4-oxy-toluol (X) auf demselben Wege gewinnen, den Ullmann und Shirang M. Sané zur Umwandlung von 3,5-Dinitro-2-oxy-toluol in 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol einschlugen¹⁾:



und liefert bei der Umsetzung mit Anilin das bereits bekannte 3,5-Dinitro-4-anilido-toluol²⁾ (XI):



In den bei der Umsetzung des rohen Dinitro-p-chlor-toluols mit Anilin abfallenden Mutterlängen fanden wir ein Produkt, das nach wiederholtem Umkristallisieren scharf bei 108° schmolz. Wir vermuten in ihm 2,5-Dinitro-4-chlor-toluol (IX), weil der Bildung der 2,3-Dinitroverbindung, in der das Chlor unter den angewandten Bedingungen ebenfalls nicht reagieren würde, die Abneigung gegen Anhäufung sämtlicher Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkernes entgegenstehen dürfte, konnten aber nicht genug davon isolieren, um diese Vermutung experimentell als richtig zu erweisen.

Experimentelles.

3,5-Dinitro-4-chlor-toluol aus 3-Nitro-4-chlor-toluol.

In ein Gemisch aus 20 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure werden langsam und unter Kühlung 17 g Nitrochlor-toluol (aus 3-Nitro-4-amino-toluol) eingetragen. Schon während des Eintragens beginnt das Nitrierungsprodukt sich auszuscheiden. Man erwärmt aber zweckmäßig nachher noch einige Stunden auf dem Wasserbad, lässt wieder erkalten und gießt auf Eis.

Das rohe Reaktionsprodukt schmilzt unscharf gegen 60°; durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol lassen sich aber leicht

¹⁾ B. 44, 3730 [1911].

²⁾ Ullmann und Nádai, B. 41, 1877 [1908].

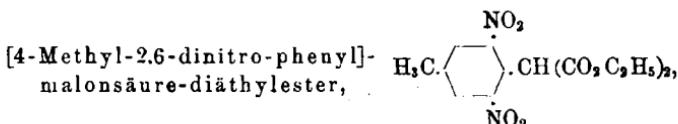
einheitliche lange Nadeln daraus abscheiden, die scharf bei 115—116° schmelzen und reines 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol darstellen.

0.1527 g Sbst.: 0.2178 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.1079 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 758 mm).

C₇H₅O₄N₂Cl. Ber. C 38.79, H 2.33, N 12.94.

Gef. » 38.90, » 2.55, » 12.97.

Um die Menge des in dem rohen Nitrierungsprodukt enthaltenen 3.5-Dinitro-4-chlor-toluols genauer zu ermitteln und die daneben etwa vorhandenen Isomeren abzutrennen, erwärmen wir 16 g davon mit 27 g Natrium-malonester in 150 ccm trocknem Äther ca. 48 Stunden auf dem Wasserbad, entzogen dem erkalteten Gemisch den gebildeten



durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser und sehr verdünnter Natronlauge und überließen die ätherische Schicht nach dem Trocknen der freiwilligen Verdunstung. Sie gab einen ölichen Rückstand, aus dem sich keine krystallisierende Substanz herausarbeiten ließ.

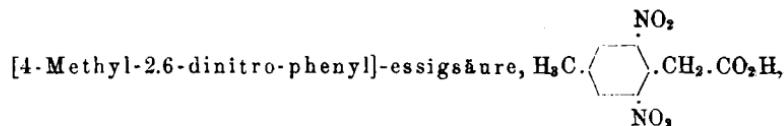
Aus den dunkelrot gefärbten alkalischen Auszügen fällte verdünnte Salpetersäure den rohen Dinitro-p-tolyl-malonsäureester als allmählich erstarrendes schweres Öl. Aus heißem Alkohol erhält man ihn in schönen farblosen, bei 90° schmelzenden Krystallen. Die Ausbeute daran betrug etwa 7 g, entsprechend 4.5 g 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol = 28% des Rohmaterials¹⁾.

0.2081 g Sbst.: 0.3792 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₈N₂. Ber. C 49.41, H 4.71.

Gef. » 49.69, » 4.97.

Zur Umwandlung in



wurden 3 g davon mit 10 ccm Eisessig, 1 ccm Wasser und 1 ccm Schwefelsäure eine Stunde auf freier Flamme gekocht. Die neue Säure schied sich z. T. schon aus der siedenden Flüssigkeit ab. Aus Eisessig krystallisiert sie in weißen, bei 241—242° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

0.2777 g Sbst.: 0.4610 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₉H₈O₆N₂. Ber. C 45.00, H 3.36.

Gef. » 45.27, » 3.41.

¹⁾ In einem andren ebenso gewonnenen Präparat davon stellten wir durch Umsetzung mit Anilin 45% reiner 3.5-Dinitroverbindung fest.

3.5-Dinitro-4-chlor-toluol aus 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol.

Bei unseren Versuchen zur Umwandlung von Dinitro-*p*-kresol in 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol verfuhren wir genau nach den Angaben von Ullmann und Shirang M. Sané¹⁾.

10 g Dinitro-*p*-kresol²⁾ wurden mit 9.5 g *p*-Toluol-sulfochlorid und 15 g Diäthylanilin vier Stunden auf 85° erhitzt, danach das Diäthylanilin mit verdünnter Salzsäure fortgelöst und der Rückstand mit Äther digeriert. Dabei blieben etwa 13 g des bereits von Ullmann und Nádai³⁾ beschriebenen Dinitro-*p*-kresol-*p*-toluol-sulfonsäureesters zurück. Die ätherische Lösung, die das etwa entstandene Dinitro-*p*-chlor-toluol enthalten mußte, wurde eingedampft und der Rückstand vorschriftsmäßig weiter behandelt.

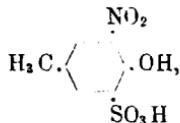
So wurde oft, aber nicht immer, eine kleine Menge einer Substanz erhalten, die aus Alkohol in langen gelblichweißen Nadeln krystallisierte und sich in jeder Beziehung mit dem Dinitro-*p*-chlor-toluol aus 3-Nitro-4-chlor-toluol identisch erwies.

II. Dinitro-*m*-chlor-toluol mit reaktionsfähigem Chlor.

Während bei der Nitrierung des *o*- und *p*-Chlor-toluols CH₃. und Cl. in ihrem orientierenden Einfluß auf die eintretenden Nitrogruppen einander entgegenwirken und so neben dem einen Dinitro-chlor-toluol mit sehr reaktionsfähigem zu Isomeren, mit wenig oder gar nicht reaktionsfähigem Chlor führen, müssen bei der Nitrierung des *m*-Chlor-toluols, in dem beide vorhandenen Substituenten nach denselben

¹⁾ B. 44, 3735 [1911].

²⁾ Dargestellt aus *p*-Kresol durch eintägiges Erwärmen mit der doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure und Versetzen des erkalteten Gemisches mit der berechneten Menge Salpetersäure (1.25). In den Mutterlaugen vom Umkrystallisieren des Rohproduktes fanden wir eine neue Nitro-*p*-kresolsulfonsäure wahrscheinlich folgender Konstitution:



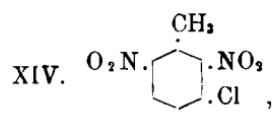
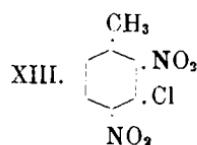
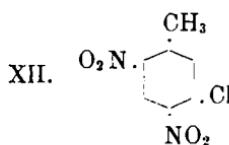
die sich vom Dinitro-*p*-kresol durch ihre sehr viel größere Wasserlöslichkeit unterscheidet und aus viel Äther in glänzenden gelben Nadelchen vom Schmp. 95° krystallisiert.

0.1562 g Sbst.: 0.1936 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 756 mm).

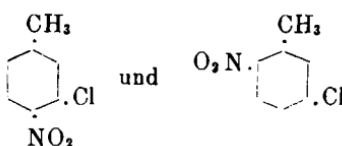
C₇H₇O₆NS + H₂O. Ber. C 33.45, H 3.61, N 5.58.
Gef. » 33.80, • 3.92, » 5.83.

³⁾ B. 41, 1877 [1908].

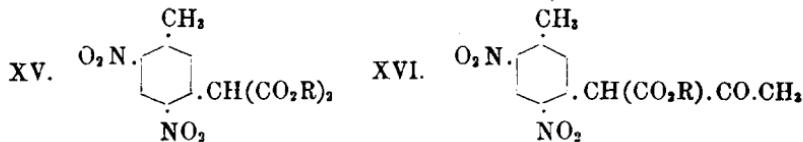
Stellen des Moleküls dirigieren, alle drei zu erwartenden Dinitro-m-chlor-toluole,



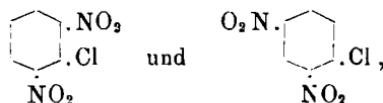
die Nitrogruppen in *ortho*- und *para*-Stellung zum Chlor, also in reaktionserleichtender Stellung enthalten, was ihre chemische Trennung natürlich sehr erschwert. Bekannt ist von ihnen bisher nur das 4,6-Dinitro-3-chlor-toluol (XII) vom Schmp. 91°, das Reverdin und Crépieux durch Nitrieren aus *m*-Chlor-toluol oder den beiden Nitro-*m*-chlor-toluolen,



gewannen¹⁾). Wir haben außer diesem noch ein zweites Dinitro-m-chlor-toluol vom Schmp. 73° aufgefunden, und zwar in den ätherischen Mutterlaugen, die bei der Darstellung von [3-Methyl-4,6-dinitro-phenyl]-malonester (XV) und α -[3-Methyl-4,6-dinitro-phenyl]-acetessigester (XVI) aus rohem Dinitro-*m*-chlor-



toluol zurückblieben. Es ist kaum anzunehmen, daß die beiden Isomeren XII und XIV in ihrem Verhalten bei diesen Umsetzungen sich wesentlich verschieden von einander verhalten werden, während derartiges bei XIII nach den Erfahrungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit des Chlors im 1,3-Dinitro-2-chlor- und 1,3-Dinitro-4-chlor-benzol,

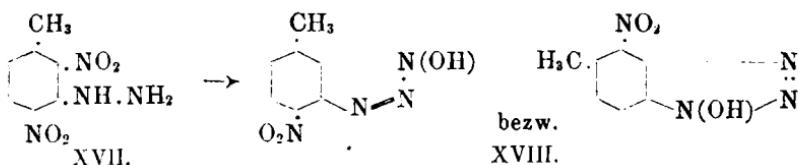


zu erwarten war. Wir betrachten deshalb die neue Verbindung als 2,4-Dinitro-3-chlor-toluol (XIII) und sehen eine Stütze für unsere

¹⁾ B. 33, 2505 [1900].

²⁾ Borsche und Rantscheff, A. 379, 152 [1910].

Annahme in dem Verhalten des davon abstammenden 2.4-Dinitro-tolylhydrazins-3 (XVII), das ebenso wie 2.6-Dinitro-phenylhydrazin¹⁾ schon durch kaltes verdünntes Ammoniak in das zugehörige Azimidol (XVIII) umgewandelt wird:



Nach den Erfahrungen, die Borsche und Rantscheff mit dem bis dahin als einheitlich betrachteten 1.3-Dinitro-2-chlor-benzol machten, haben wir auch bei der Untersuchung des Dinitro-*m*-chlor-toluols vom Schmp. 91° mit der Möglichkeit gerechnet, daß es in Wahrheit keine reine 4.6-Dinitroverbindung, sondern ein Gemisch der beiden Isomeren XII und XIV sei, jedoch bei keiner der zahlreichen Umsetzungen, die wir mit dem gereinigten, in seinen Eigenschaften mit den Angaben der Literatur übereinstimmenden Präparat vornahmen, etwas darauf hindeutendes beobachtet. So weit wir feststellen konnten, erhielten wir immer nach Löslichkeit, Krystallisationsart und Schmelzpunkt vollkommen einheitliche Produkte.

Unter den von uns neu gewonnenen Derivaten des 4.6-Dinitro-3-chlor-toluols interessierten uns vor allem einige Körper, in denen das Chlor durch stickstoffhaltige Radikale ersetzt ist. Borsche und Bahr haben nämlich gefunden²⁾, daß im 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol (XIX) das zweite Chlor stark an Aktivität verliert, wenn das



erste durch .NH₂, .NH.R oder .NR₂ ersetzt wird. Wir legten uns deshalb die Frage vor, ob das Gleiche auch bei Verbindungen vom Typus des 3-Amino-4.6-dinitro-toluols (XX) mit den Wasserstoffatomen des Methyls der Fall sein würde. Es ergab sich aber, daß sich diese Verbindungen ebenso glatt wie 2.4-Dinitro-toluol selbst mit aromatischen Aldehyden zu Stilbenen kondensieren lassen.

¹⁾ Borsche und Rantscheff, I. c.

²⁾ cf. Herbert A. Bahr, »Über 1.3-Dinitro-4.6-dichlor-benzol«, Dissert. Göttingen 1912.

Experimentelles.

A. 4.6-Dinitro-3-chlor-toluol und seine Umwandlungen.

4.6-Dinitro-3-chlor-toluol entsteht in guter Ausbeute, wenn man *m*-Chlor-toluol (aus reinem Kahlbaumschen *m*-Toluidin) nach der Vorschrift von Reverdin und Crépieux nitriert. Es bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol große, gut ausgebildete, vollkommen einheitliche Nadeln von gelblichweißer Farbe, die scharf bei 91° schmelzen.

a) α -[3-Methyl-4.6-dinitro-phenyl]-acetessigester (XVI)
und [3-Methyl-4.6-dinitro-phenyl]-aceton.

11 g reines Dinitro-*m*-chlor-toluol in 110 ccm Äther wurden mit einer ätherischen Aufschwemmung von Na-Acetessigester (aus 13 g acetessigsaurem Äthyl, 2.6 g Na und 130 ccm Äther) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 6 Stunden war das Ausgangsmaterial nur zu einem Drittel, nach 48 Stunden jedoch vollständig umgesetzt, worauf der Ester in üblicher Weise isoliert wurde.

Er krystallisiert aus Alkohol in derben, gelblichen Tafeln und schmilzt bei 98°.

0.1936 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₇N₂. Ber. C 50.30, H 4.55.

Gef. » 50.15, » 4.68.

Löst man 2 g davon in 12 ccm Schwefelsäure, fügt ohne zu kühlen langsam 4 ccm Wasser dazu und gießt nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf Eis, so fällt

[3-Methyl-4.6-dinitro-phenyl]-aceton, C₁₀H₁₀O₅N₂, als schnell erstarrendes Öl aus. Man erhält es aus Alkohol in dünnen, schillernden Blättchen vom Schmp. 92°.

0.2493 g Sbst.: 0.4593 g CO₂, 0.0974 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅N₂. Ber. C 50.40, H 4.23.

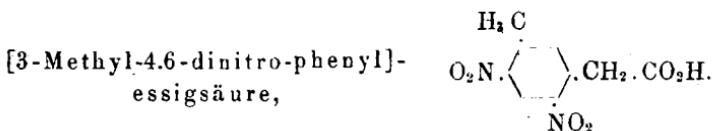
Gef. » 50.25, » 4.37.

b) [3-Methyl-4.6-dinitro-phenyl]-malonsäureester (XV)
und [3-Methyl-4.6-dinitro-phenyl]-essigsäure.

11 g reines Dinitro-*m*-chlor-toluol wurden durch 18.2 g Natrium-malonsäureester in etwa 200 ccm Äther schon nach 4—5-stündigem Kochen praktisch vollständig in

[3-Methyl-4.6-dinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester (XV) umgewandelt. Der neue Ester löst sich leicht in heißem Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten in gelblichweißen, bei 62° schmelzenden Krystallen ab.

0.2005 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0881 g H₂O.
 $C_{11}H_{16}O_8N_2$. Ber. C 49.41, H 4.71.
 Gef. » 49.48, » 4.92.



Man löst 10 g des Malonesters in 30 ccm Eisessig, fügt 5 ccm Wasser + 5 ccm Schwefelsäure hinzu und kocht zwei Stunden über freier Flamme. Dann lässt man erkalten und fällt durch Verdünnen mit Wasser das Produkt der Reaktion.

Es bildet nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig feine weiße Nadeln, die bei 176° schmelzen und sich, einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, unter Kohlensäureentwicklung in 4.6-Dinitro-1.3-xylol (Schmp. 93—94°) verwandeln.

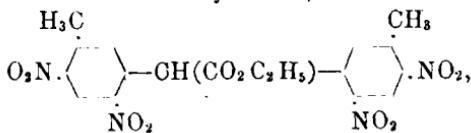
0.1046 g Sbst.: 0.1721 g CO₂, 0.0340 g H₂O.
 $C_9H_8O_6N_2$. Ber. C 45.00, H 3.36.
 Gef. » 44.88, • 3.63.

Ihr Äthylester, dargestellt durch dreistündiges Erwärmen der Säure mit der dreifachen Menge zehnprozentiger alkoholischer Schwefelsäure, kommt aus Alkohol in weißen Nadeln heraus, die sich bei 70° verflüssigen.

0.2004 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 745 mm).
 $C_{11}H_{12}O_6N_2$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.46.

Mit seiner Hilfe haben wir gewonnen:

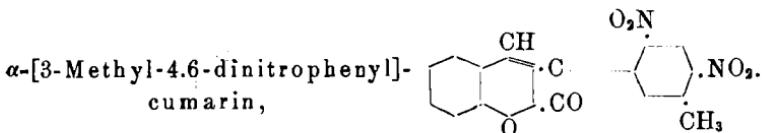
[3.3'-Dimethyl-4.6.4'.6'-tetranitro-diphenyl]-essigsäure-äthylester,



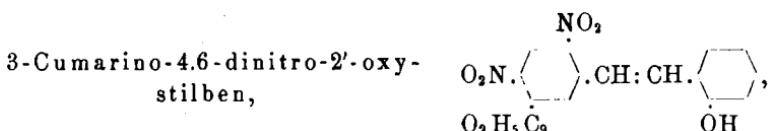
indem wir 2.5 g davon in 50 ccm Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von 0.23 g Na und 2.2 g Dinitro-m-chlor-toluol einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Danach entfärbten wir das dunkelblaue Reaktionsgemisch durch einige Tropfen verdünnter Salpetersäure und kristallisierten das ausgeschiedene Diphenylmethan-Derivat, ein gelbliches Krystallmehl, aus Chloroform + Alkohol um. Es bildet feine, bei 159—160° schmelzende Nadeln.

0.1825 g Sbst.: 0.3199 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{18}H_{16}O_{10}N_4$. Ber. C 48.20, H 3.60, N 12.50.
 Gef. » 47.80, » 3.78, » 12.30.



Aus 2.7 g Methyl-dinitrophenyl-essigsäure-äthylester, 1.3 g Salicyalaldehyd und einigen Tropfen Piperidin durch kurzes Erwärmen auf 180°. Dabei erstarre das Gemisch unter lebhafter Reaktion zu einer festen Masse, in der aber neben dem gewünschten einfachen Cumarin anscheinend auch noch etwas von dem Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Ester und 2 Mol. Aldehyd, dem:



enthalten war. Sie wurde deshalb gepulvert und mit 100 ccm Alkohol + 100 ccm 0.1-n. Natronlauge ausgekocht. Die Hauptmenge blieb ungelöst zurück; sie krystallisierte aus Eisessig, der sie auch bei Siedehitze nur schwer aufnahm, in feinen, hellgelben, bei 240° schmelzenden Nadeln.

0.1533 g Sbst : 0.3311 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

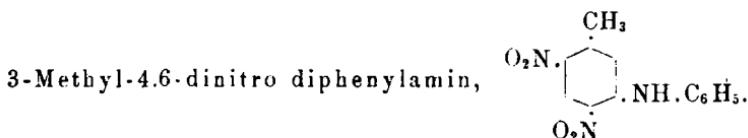
C₁₆H₁₀O₆N₂. Ber. C 58.88, H 3.10.

Gef. » 58.90, » 3.40.

c) 3-Amino-4,6-dinitro-toluol und verwandte Verbindungen.

3-Amino-4,6-dinitro-toluol (XX).

Ein Versuch, 4,6-Dinitro-3-chlor-toluol (5 g) im offenen Gefäß durch mehrstündigtes Kochen mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Ammoniumacetat in das bereits bekannte 4,6-Dinitro-*m*-toluidin zu verwandeln, hatte keinen Erfolg. Dagegen gelang uns der Ersatz von Cl gegen NH₂ glatt, als wir dieselbe Menge Ausgangsmaterial mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr einen halben Tag auf 100° erhitzten. Nach dem Erkalten war das Rohrinnere von schönen dunkelgelben Nadeln erfüllt, die den Schmelzpunkt des Amins (193°) zeigten. 1.5 g davon brauchten zur Lösung etwa 100 ccm siedenden Alkohols. Die Lösung wurde mit einem Überschuß von Benzaldehyd 4 Stunden gekocht, schied aber danach das Dinitro-toluidin unverändert wieder ab. Mit etwas Piperidin auf 180° erhitzt, scheinen die beiden Substanzen zwar unter Wasserabspaltung mit einander zu reagieren, wir haben aber das dabei entstehende Produkt, das nicht einheitlich aussah und sich schlecht reinigen ließ, bisher nicht näher untersucht.

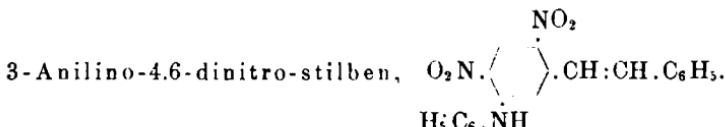


Die Verbindung bildet sich in beinahe der Theorie entsprechender Ausbeute, wenn man reines 4,6-Dinitro-3-chlor-toluol (4.4 g) in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Anilin (2.2 g) und Natriumacetat (krystallisiertes 2.5 g) zwei Stunden kocht. Sie scheidet sich beim Erkalten des Gemisches in orangefarbenen Blättchen ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol und dem Umkrystallisieren aus Eisessig scharf bei 145° schmelzen.

0.1859 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₄N₃. Ber. C 57.14, H 4.06.

Gef. » 57.01, » 4.09.



5.4 g Methyl-dinitro-diphenylamin und 3 g Benzaldehyd wurden mit 12 Tropfen Piperidiu im Metallbad vorsichtig erhitzt. Bei 180—190° trat lebhafte Wasserabspaltung ein. Als sie nach etwa einer halben Stunde vorüber war, ließen wir erkalten, kochten die Schmelze mit Alkohol aus und krystallisierten den Rückstand aus Eisessig um. So erhielten wir das Stilben in schönen dunkelroten Krystallblättchen vom Schmp. 182°; Ausbeute fast quantitativ.

0.1957 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₂₀H₁₅O₄N₃. Ber. C 66.48, H 4.19.

Gef. » 66.36, » 4.32.



Aus 11 g Dinitro-chlor-toluol, 6 g Piperidinchlorhydrat und 14 g krystallisiertem Natriumacetat durch zweistündiges Erhitzen in konzentrierter alkoholischer Lösung. Es krystallisiert aus Eisessig in gelben Rhomben und schmilzt bei 116°.

0.1856 g Sbst.: 0.3681 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₁₃H₁₅O₄N₃. Ber. C 54.32, H 5.70.

Gef. » 54.09, » 5.86.

Mit Benzaldehyd läßt es sich ebenso leicht und unter denselben Bedingungen wie die Anilino-Verbindung zu

3-Piperidino-4,6-dinitrostilben, C₁₉H₁₉O₄N₃,
vereinigen, das sich aus heißem Eisessig in derben, gelbroten Krystallen vom Schmp. 172° absetzt.

0.1903 g Sbst.: 0.4499 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₁₉H₁₉O₄N₃. Ber. C 64.56, H 5.42.

Gef. » 64.49, » 5.67.

B. 2,4-Dinitro-3-chlor-toluol (XIII).

Dieses neue Isomere des bisher allein bekannten 4,6-Dinitro-3-chlor-toluols ist in dem Rückstand enthalten, der bleibt, wenn man bei der Darstellung des 3-Methyl-4,6-dinitrophenyl-malon- oder -acetsäigesters von rohem Dinitro-*m*-chlor-toluol oder noch besser von den beim Umkristallisieren des Rohprodukts abfallenden Anteilen ausgeht und die mit Wasser und Natronlauge ausgezogene ätherische Reaktionsflüssigkeit eintrocknet. Es bildet gelblich weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 73° konstant bleibt.

0.2011 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.2784 g Sbst.: 31 ccm N (15°, 758 mm).

C₇H₆O₄N₂Cl. Ber. C 38.79, H 2.33, N 12.94.

Gef. » 38.76, » 2.53, » 13.16.

Methyl-nitro-benzazimidol (XVIII)

erhielten wir aus diesem Ausgangsmaterial unter folgenden Bedingungen:

4.3 g wurden in 43 ccm Alkohol mit 4 g 50-proz. Hydrazinhydrat-Lösung einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied das Gemisch reichlich Dinitro-tolylhydrazin ab, das zur Reinigung in einem Überschuß heißer *n*-Salzsäure gelöst wurde. Aus der filtrierten Flüssigkeit kristallisierten beim Erkalten schöne gelbe Nadeln des Chlorhydrats, die, mit verdünntem wäßrigem Ammoniak übergossen, glatt in Lösung gingen. Salpetersäure fällte daraus das Azimidol in gelben Flocken, die auch nach einätigem Verweilen im evakuierten Exsiccator noch Krystallwasser enthielten und daher zur Analyse bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Ihr Zersetzungspunkt stieg dabei von 110° auf 176°.

0.1086 g Sbst.: 0.1728 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₇H₆O₃N₄. Ber. C 43.28, H 3.12.

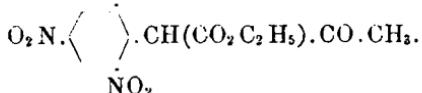
Gef. » 43.40, » 3.29.

III. Einige Abkömmlinge des 3,5-Dinitro-2-chlor-toluols.

Wie wir bereits bei früherer Gelegenheit erwähnten, haben wir uns von der Reinheit des Dinitro-*o*-chlor-toluols mit reaktionsfähigem

Chlor, das wir durch Nitrieren von 3- oder 5-Nitro-2-chlor-toluol gewannen, ebenso wie in der *m*- und *p*-Chlortoluolreihe durch Umsetzung unserer Präparate mit Natriumacetessigester und Natriummalonester überzeugt, Genaueres darüber aber bisher noch nicht veröffentlicht. Wir möchten deshalb heute noch einmal etwas ausführlicher auf diese Versuche zurückkommen.

α-[2-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-acetessigsäure-äthylester,
CH₃



31 g Natriumacetessigester wurden in 310 ccm Äther etwa 20 Stdn. mit 21 g 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol gekocht. Nach dieser Zeit war etwa die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge an Dinitrotolyl-acetessigester entstanden, der wie gewöhnlich isoliert und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Wir erhielten ihn so in derben, gelben, bei 79—80° schmelzenden Nadeln.

0.1701 g Sbst.: 0.3151 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₇N₂. Ber. C 50.30, H 4.55.

Gef. » 50.52, • 4.66.

Aus den ätherischen Mutterlaugen von der Umsetzung wurde der Rest des Dinitro-chlor-toluols (10 g) vollkommen unverändert zurückgewonnen.

Beim Verseifen mit Schwefelsäure + Wasser liefert der Ester unter lebhafter Kohlensäureentwicklung

[2-Methyl-4,6-dinitro-phenyl]-aceton, C₁₀H₁₀O₅N₂:

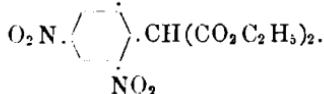
es setzt sich aus verdünntem Alkohol in gelblich-weißen Blättchen vom Schmp. 103—104° ab.

0.1648 g Sbst.: 17.2 ccm N (23°, 746 mm).

C₁₀H₁₀O₅N₂. Ber. N 11.76. Gef. N 11.81.

[2-Methyl-4,6-dinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester,

CH₃



Aus 37 g Natriummalonester und 21 g Dinitro-*o*-chlor-toluol in 500 ccm Äther durch 20-stündiges Erhitzen. Der Ester krystallisiert aus Alkohol in derben, gelblichen Prismen und schmilzt bei 87—88°: Ausbeute fast quantitativ.

0.1385 g Sbst.: 0.2504 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₈N₂. Ber. C 49.41, H 4.71.

Gef. » 49.30, » 4.79.

10 g davon wurden zwei Stunden mit 30 ccm Eisessig, 5 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure im Sieden erhalten. Danach fiel auf Wasserzusatz ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus Eisessig feine, weiße Nadeln bildete und sich bei der Analyse als

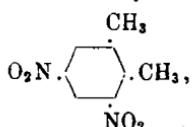
[2-Methyl-4,6-dinitro-phenyl]-essigsäure, $C_9H_8O_6N_2$, erwies.

0.1930 g Sbst.: 0.3174 g CO_2 , 0.0612 g H_2O .

$C_9H_8O_6N_2$. Ber. C 45.00, H 3.36.

Gef. » 44.85, » 3.55.

Die Säure schmilzt bei 202° unter lebhafter Gasentwicklung. Auch beim Kochen mit Wasser spaltet sie auffallend leicht Kohlensäure ab. In beiden Fällen entsteht glatt 3,5-Dinitro-1,2-xylol,



vom Schmp. $74-75^{\circ}$.

**271. F. Kehrmann, E. Havas und E. Grandmougin:
Über Farbbasen der Chinonimid-Farbstoffe¹⁾.**

[I. Mitteilung.]

(Eingegangen am 14. Juni 1913.)

Die Farbbasen der Triphenylmethan-Farbstoffe sind in neuerer Zeit eingehend untersucht worden, und es können die Verhältnisse hier im wesentlichen als aufgeklärt gelten. Man hat die Existenz von vier Farbbasen nachweisen können: der Ammoniumbasen, der Imidbasen, der Carbinolaminbasen und der Carbinolbasen²⁾. Die Beständigkeit der einzelnen Basen ist allerdings sehr verschieden. So sind die Ammoniumbasen nur in wäßriger Lösung existenzfähig und äußerst unbeständig; sie geben durch Umlagerung sehr rasch in die isomeren Carbinolbasen oder durch Wasserabspaltung in die Iminbasen über. Vielfach stellen die Carbinolbasen, zu denen auch die Carbinolamine leicht verseift werden können, die beständige Form dar; in anderen Fällen (Viktoriablau z. B.) ist es die Iminbase. Auf alle

¹⁾ Nach Vorgang Nietzkis in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe«.

²⁾ Hantzsch und Osswald, B. 33, 280 [1900]; v. Baeyer und Homolka, A. 372, 116; Noelting und Saas, B. 44, 952 [1913]; Villiger und Kopetschni, B. 45, 2910 [1912].