

2. 2-Amino-5-nitro-4'-methoxy-azobenzol,  
 $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$ .

Aus der Chlorverbindung V durch alkohol. Ammoniak wie unter B, 2.  
 Aus Alkohol bräunlich-gelbe Nadelchen vom Schmp. 136°.

0.0905 g Sbst.: 18.0 ccm N (19°, 745 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ . Ber. N 20.59. Gef. N 20.26.

3. Mit Anilin ließ sich 3-Nitro-6-chlor-4'-methoxy-azobenzol unter den B, 4. angegebenen Bedingungen nicht in Reaktion bringen.

4. 3-Nitro-6,4'-dimethoxy-azobenzol,  
 $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{OCH}_3$ .

Aus äquimolekularen Mengen 3-Nitro-6-chlor-4-methoxy-azobenzol und Na-Methylat durch eintägiges Kochen in methylalkoholischer Lösung. Aus Methylalkohol orangegelbe Nadeln vom Schmp. 123°.

0.0946 g Sbst.: 0.2020 g  $\text{CO}_2$ , 0.0407 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. C 58.52, H 4.56. Gef. C 58.25, H 4.81.

D. 4-Methyl-3-nitro-azobenzol (III) und Benzaldehyd.

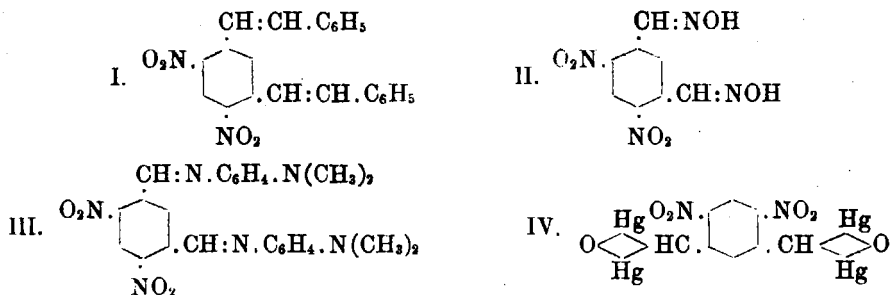
2.41 g des Azobenzol-Derivates wurden mit 1.06 g Benzaldehyd und 2 Tropfen Piperidin im Ölbad 20 Min. auf 190° erhitzt. Äußere Anzeichen für das Eintreten der Kondensation waren dabei nicht wahrzunehmen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit heißem Alkohol ausgezogen. Dabei blieb ein schwarzes, zähes Harz zurück. Aus dem Filtrat davon setzte sich nur unverändertes Methyl-nitro-azobenzol ab. Als bei einer Wiederholung des Versuches die Temperatur 2 Stdn. auf 230° gehalten wurde, war aus der Schmelze überhaupt kein krystallisierender Stoff mehr zu isolieren.

401. W. Borsche: Über 4,6-Dinitro-isophthalaldehyd.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. September 1923.)

Wenn man ein mit etwas Piperidin versetztes Gemisch von 4,6-Dinitro-1,3-xylol und Benzaldehyd kurze Zeit auf 190° erhitzt, vereinigen sich beide unter zweimaligem Austritt von Wasser zu 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzol<sup>1)</sup> (I):



Im Dinitro-*m*-xylol sind also beide Methyl-ähnlich reaktionsfähig wie das eine Methyl im 2,4-Dinitro-toluol. Es lag nahe, diese Beobachtung gelegentlich noch weiter auszubauen und auch andere Reaktionen, die sich auf die Beweglichkeit der Methyl-Wasserstoffatome im 2,4-Dinitro-toluol gründen, auf 4,6-Dinitro-1,3-xylol zu übertragen. Über einige vorläufige Ver-

<sup>1)</sup> Borsche, A. 386, 351 [1912].

suche dieser Art, für deren Durchführung ich Frl. Dr. Ilse Exß und Hrn. Dr. W. Trautner zu Dank verpflichtet bin, will ich im Folgenden berichten.

Unsere Versuche erstreckten sich auf die Umsetzung von 4.6-Dinitro-1.3-xylyl mit salpetriger Säure, mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin und mit Quecksilberchlorid und Alkali. Nascierende salpetrige Säure sollte das Ausgangsmaterial in 4.6-Dinitro-isophthaldialdoxim (II)<sup>2)</sup> verwandeln. Wir haben es aber größtenteils unverändert zurückgewonnen und daneben keinen einheitlichen, gut charakterisierten Stoff aus dem Reaktionsgemisch abscheiden können. Dagegen vereinigt sich 4.6-Dinitro-1.3-xylyl mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin, wie erwartet, zum Bis-[*p*-(dimethyl-amino)-anil] des 4.6-Dinitro-isophthalaldehyds (III) und reagiert auch mit Sublimat und Na-Äthylat unter geeigneten Bedingungen so, daß sogleich beide Methyle davon angegriffen werden. Das Produkt der Reaktion ist der Formel  $C_8H_4O_6N_2Hg_4$  entsprechend zusammengesetzt und nach der Nomenklatur von Reißert<sup>3)</sup> als 4.6-Dinitro-isophthalal-tetramercuri-dioxyd (IV) zu bezeichnen.

Das Bis-[*p*-(dimethyl-amino)-anil] kann durch Hydrolyse mit verd. Salpetersäure unschwer in *N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin und 4.6-Dinitro-isophthalaldehyd gespalten werden. Dagegen stießen unsere Bemühungen, letzteren oder die entsprechende Dicarbonsäure mit Hilfe der von Reißert ausgearbeiteten Verfahren aus dem Tetramercuri-dioxyd zu gewinnen, auf Schwierigkeiten und mußten wegen Materialmangels zunächst ohne endgültiges Ergebnis abgebrochen werden. Wir wollen sie wieder aufnehmen, sobald die Hindernisse fortfallen, die zur Zeit der Beschaffung größerer Mengen von Dinitro-1.3-xylyl entgegenstehen.

### Beschreibung der Versuche.

A. 4.6-Dinitro-1.3-xylyl und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin<sup>4)</sup>:  
4.6-Dinitro-isophthalaldehyd-bis-[*p*-(dimethyl-amino)-anil],  $C_{24}H_{24}O_4N_6$  (III).

12 g 4.6-Dinitro-1.3-xylyl werden mit 18 g (2 Mol.) *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin, 12 g Natriumcarbonat und 60 ccm Alkohol 5 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Die Farbe der Mischung geht dabei schnell in braunrot über und wird schließlich tiefschwarz. Man saugt siedend heiß ab und kocht den Filtrerrückstand wiederholt erst mit Wasser, dann mit Aceton aus. Dabei bleiben etwa 8 g des Bis-[*p*-(dimethyl-amino)-anils] als schwarzes Kristallmehl vom Schmp. 208° zurück. Da es sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur sehr wenig löst, mußte es ohne weitere Reinigung zur Analyse gebracht werden.

0.0876 g Sbst.: 0.1994 g  $CO_2$ , 0.0447 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{24}O_4N_6$ . Ber. C 62.58, H 5.25. Gef. C 62.10, H 5.71.

4.6-Dinitro-isophthalaldehyd,  $(NO_2)_2C_6H_2(CHO)_2$ .

8 g des Bis-[*p*-(dimethyl-amino)-anils] werden mit 50 ccm Benzol und 50 ccm Salpetersäure (D. 1.12) 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Dabei wird es nach und nach gespalten; schließlich ist statt des ursprünglichen schwarzen ein grauer, kristalliner Niederschlag von *N*-Dimethyl-*p*-phenylen-diamin-Nitrat in der Flüssigkeit suspendiert. Er wird abfiltriert und mit

<sup>2)</sup> bzw. 4.6-Dioxy-isophthalsäurenitril, s. Borsche, A. 390, 1 [1912].

<sup>3)</sup> B. 40, 4209 [1907].

<sup>4)</sup> s. dazu auch Sachs und Kempf, B. 35, 1224 [1902].

etwas Benzol nachgewaschen, im Filtrat die Benzolschicht von der Salpetersäure getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Sie hinterläßt beim Abdestillieren des Lösungsmittels, rötlichgelbe Nadeln, die durch öfteres Umkrystallisieren aus verd. Alkohol, anfangs unter Zusatz von Tierkohle, weiter gereinigt werden. So erhält man den Aldehyd schließlich in schwach gelb gefärbten, langen Nadeln vom Schmp. 132°; Ausbeute 1.5—2 g.

0.1137 g Sbst.: 0.1793 g CO<sub>2</sub>, 0.0201 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.86, H 1.80. Gef. C 43.02, H 1.98.

4.6-Dinitro-isophthalaldehyd-dioxim (II): Aus 2.24 g Aldehyd in 15 ccm Alkohol durch 2-stdg. Erwärmen mit 1.4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.7 g kryst. Natriumacetat. Nach dem Erkalten wird durch Verdünnen ausgefällt und aus Alkohol + Wasser umkrystallisiert. Feine, hellgelbe Nadelchen, Schmp. 184°.

0.1503 g Sbst.: 0.1508 g CO<sub>2</sub>, 0.0241 g H<sub>2</sub>O. — 0.0947 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 751 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 37.79, H 2.36, N 22.05. Gef. C 37.74, H 2.47, N 21.71.

4.6-Dinitro-isophthalaldehyd-bis-[phenyl-hydrazone], (O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: Aus gleichen Gewichtsmengen von Aldehyd und Phenyl-hydrazin durch kurzes Erwärmen in Eisessig-Lösung. Schwarzer, krystalliner Niederschlag, kaum löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in siedendem Nitro-benzol, aus dem er in feinen, schwarzen Nadeln vom Schmp. 251° wieder herauskommt.

0.0920 g Sbst.: 0.2002 g CO<sub>2</sub>, 0.0309 g H<sub>2</sub>O. — 0.0911 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 59.39, H 3.98, N 20.79. Gef. C 59.37, H 3.76, N 20.53.

4.6-Dinitroso-isophthalsäure (?), (ON)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>: 0.5 g Aldehyd in 5 ccm Benzol wurden im lose verschlossenen Kölbchen in die Sonne gestellt. Nach etwa 1/2 Stde. begannen sich aus der Lösung gelbe Nadeln abzuscheiden, deren Schmp. mehr als 50° höher als der des Ausgangsmaterials, bei 185—186°, lag. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Ather, Petroläther und Benzol. Ausbeute gering.

0.0660 g Sbst.: 0.1045 g CO<sub>2</sub>, 0.0097 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.86, H 1.80. Gef. C 43.19, H 1.64.

#### B. 4.6-Dinitro-isophthalal-tetramercuri-dioxyd,

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Hg<sub>4</sub> (IV).

Entsprechend den Angaben von Reißert über die Mercurierung des 2.4-Dinitro-toluols wurden 4.9 g 4.6-Dinitro-1.3-xytol und 27.1 g Quecksilberchlorid in 300 ccm Alkohol gelöst und durch Zugabe von 6.9 g Natrium in 135 ccm Alkohol miteinander in Reaktion gebracht. Es fiel sofort ein schweres, gelbes Pulver von der Zusammensetzung des Dinitro-isophthalal-tetramercuri-dioxyds aus; Ausbeute daran nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser und Alkohol beinahe quantitativ. Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, äußerst schwer in kochender 20-proz. Schwefelsäure. Verbrennt, auf dem Pt-Spatel erhitzt, explosionsartig, ohne vorher zu schmelzen.

0.3158 g Sbst.: 0.1108 g CO<sub>2</sub>, 0.0313 g H<sub>2</sub>O. — 0.3144 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 744 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Hg<sub>4</sub>. Ber. C 40.36, H 0.39, N 2.73. Gef. C 9.54, H 1.11, N 2.74.