II. Ueber Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsproducte.

[Fünfte Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Pyridinfarbbasen;

von *Th. Zincke* und *Fr. Schreyer*¹⁾.

Die aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid entstehenden Farbbasen von der allgemeinen Formel:

werden durch Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Arylamin leicht zersetzt. Wir haben diese Reaction, welche schon früher erwähnt worden ist²⁾, jetzt näher studirt, greifbare Resultate aber nur mit der *p*-Chloranilinverbindung:

erhalten.

Diese Versuche haben ergeben, dass die neben *p*-Chloracetanilid entstehende Verbindung: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NClO}_2$ nicht die früher angenommene Constitution besitzen kann, sie zeigt das Verhalten eines Aldehyds und muss daher durch die Formel:

ausgedrückt werden.

¹⁾ Dissertation, Marburg 1906.

²⁾ Diese Annalen **333**, 321.

Die Reaction lässt sich mit der Spaltung der *Methylanilin-verbindung* durch Alkali vergleichen, welche zu dem Aldehyd:

führt³⁾. Hier wird ein Mol. *Methylanilin* abgespalten, dort ein Mol. *p-Chloranilin*, welches aber sofort in die Acetverbindung übergeführt wird.

Durch vorsichtige Behandlung mit Natriummethylat lässt sich die oben formulirte Aldehydverbindung (I) verseifen und in die Verbindung:

umwandeln.

Die Aldehydnatur der Verbindungen I und II ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin. Die Addition von Blausäure gelang dagegen nicht und ebensowenig die Ueberführung der Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe. Auch die Stammsubstanz, der Aldehyd:

konnte nicht erhalten werden; die Abspaltung des *p-Chloranilins* bot allerdings keine Schwierigkeiten, sie tritt ein beim Erhitzen mit wässrigem Alkali, mit alkoholischer Salzsäure und mit Bromwasserstoff-Eisessig, aber immer erhält man gleichzeitig dunkle, schmierige oder kohlige Producte, ganz wie bei allen früheren Versuchen zur Darstellung dieses Aldehyds.

Mit Arylaminen reagiren die Verbindungen I und II sehr leicht; *p-Chloracetanilid* wird verdrängt und man erhält daher aus beiden Verbindungen die gleichen Umwandlungsproducte. Mit Anilin entsteht das *salzsaure Dianilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$, mit *p-Chloranilin* das *salzsaure Dichlordianilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Cl}$.⁴⁾

Die Ergebnisse unserer Versuche stehen mit den früher erhaltenen in Uebereinstimmung; sie ergänzen sie insofern, als jetzt wenigstens ein Aldehyd der Anilinreihe (II) erhalten worden

³⁾ Diese Annalen **338**, 127.

⁴⁾ Diese Annalen **333**, 315 und 319.

ist. Früher war es nur gelungen, ein Oxim und ein Hydrazon dieser Reihe darzustellen.

Experimenteller Theil.

Verbindung: $C_{13}H_{12}NClO_2$,

10 g salzsaures Dichlordianilid⁵⁾ werden mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat gemischt und dann 20 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt. Die Mischung bleibt unter häufigem Umrühren einige Stunden in der Kälte stehen und wird dann mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt, worin das p-Chloracetanilid schwerer löslich ist wie der Aldehyd. Man giesst von dem ausgeschiedenen Anilid ab, lässt das Benzol verdunsten, reibt den Rückstand mit etwas Alkohol an, saugt auf Thon ab und krystallisirt wiederholt unter Zusatz von Thierkohle aus Benzol-Benzin um.

Das Aldehydderivat bildet kleine, fast farblose Tafeln oder Blättchen vom Schmelzp. 126°. ⁶⁾ In Benzol, Eisessig und Aceton ist es leicht löslich, weniger leicht wird es von Weingeist gelöst, in Benzin und in Aether ist es sehr schwer löslich.

I. 0,2501 g gaben 0,5754 CO₂ und 0,1105 H₂O.

II. 0,1619 g „ 0,0936 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}NClO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,50	62,75	—
H	4,85	4,94	—
Cl	14,21	—	14,29

Die Verbindung ist leicht zersetzlich, schon beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure tritt Dunkelfärbung und Abscheidung

⁵⁾ Diese Annalen **333**, 319.

⁶⁾ Der früher gefundene Schmelzp. 129° dürfte zu hoch sein.

von *p*-Chloracetanilid ein, ebenso bei Anwendung von Bromwasserstoff-Eisessig, rasch erfolgt die Zersetzung beim Erwärmen mit Alkali, es scheiden sich dunkle, kohlige Producte aus. Versuche, Wasserstoff, Brom und Cyanwasserstoff zu addiren, haben zu keinen brauchbaren Resultaten geführt. Auch die Umwandlung der Aldehydverbindung in eine Säure, die auf verschiedene Weise versucht wurde, ist nicht gelungen.

Leicht und glatt reagiren dagegen *Arylamine* mit der Verbindung; der Sauerstoff der Aldehydgruppe wird durch einen Arylaminrest ersetzt und gleichzeitig der *p*-Chloracetanilidrest verdrängt. Lässt man z. B. Anilin und etwas Salzsäure in alkoholischer Lösung auf die Aldehydverbindung einwirken, so entsteht das früher beschriebene *salzsaure Dianilid*:

Wendet man *p*-Chloranilin an, so bildet sich das entsprechende *p*-Chloranilinderivat.

Phenylhydrazon. Diese, der Formel:

entsprechende Verbindung bildet sich, wenn die Lösung des Aldehyds in Eisessig mit einer ebensolchen von Phenylhydrazin versetzt wird, es scheidet sich sofort aus und wird durch Waschen mit Eisessig und Alkohol gereinigt.

Hellgelbe Blättchen, bei 175° unter Zersetzung schmelzend, in Eisessig schwer löslich, noch schwerer in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Aufbewahren im Lichte tritt Bräunung und Zersetzung ein.

I. 0,1750 g, bei 80° im Vacuum getrocknet, gaben 18,7 ccm Stickgas bei 13° und 751 mm Druck.

II. 0,1364 g gaben 0,0559 AgCl

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OCl}$	Gefunden	
		I.	II.
N	12,40	12,42	—
Cl	10,40	—	10,13

Man löst die Acetylverbindung in fünf Theilen Methylalkohol oder Aceton⁷⁾, kühlt mit Wasser und setzt auf circa 1 g Acetylverbindung 2 ccm einer fünfprocentigen Natrium-methylatlösung zu. Die Verseifung tritt unter starker Rothfärbung rasch ein; man verdünnt mit Wasser, setzt genügend verdünnte Salzsäure hinzu und krystallisirt den sich ausscheidenden Niederschlag unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Methylalkohol um, wobei längeres Kochen vermieden werden muss.

Die Verbindung krystallisirt in hellgelben Blättchen oder in schönen, röthlichgelben Nadeln, welche im auffallenden Lichte blau erscheinen, beim Zerreiben geben sie ein gelbes Pulver. In Eisessig, Benzol, Methyl- und Aethylalkohol ist sie ziemlich leicht löslich, in Aceton schwer löslich; sie schmilzt unter Zersetzung bei 109°.

- I. 0,2785 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.
 II. 0,1814 g „ 0,1250 AgCl.
 III. 0,2317 g „ 0,1612 AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}NOCl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
N	6,77	7,14	—	—
Cl	17,08	—	17,04	17,20

Gegen Anilin verhält sich die Verbindung wie die vorhergehende; unter Verdrängung von p-Chloranilin entsteht das *Dianilid*.

⁷⁾ Die Anwendung von Aceton sollte zu einem Condensationsproducte führen, das aber thatsächlich nicht erhalten wurde. Mit Acetessigester und namentlich mit Malonsäureester scheinen dagegen derartige Producte zu entstehen. Auf Zusatz von Wasser fiel ein intensiv rother Körper vom Schmelzp. 113—114° aus, der aber beim Umkrystallisiren immer heller wurde und schliesslich bei 110° unter Zersetzung schmolz. Wie die Analyse zeigte, lag jetzt das Verseifungsproduct vor: Gefunden C 63,23, H 5,12, Cl 17,02; berechnet C 63,50, H 4,86, Cl 17,08. Wir vermögen diese Erscheinungen nicht zu erklären.

Phenylhydrazon,

Man löst den Aldehyd in Eisessig, setzt Phenylhydrazin zu, fällt mit Wasser aus und reinigt durch Waschen mit Alkohol. Hellgelbe Blättchen, welche sich am Lichte bald bräunen und bei 119° unter Zersetzung schmelzen. Auch beim Erwärmen mit Lösungsmitteln zersetzt sich das Hydrazon.

0,1514 g gaben 20 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14,15	14,98