Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

I. Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf mercurierte Amine;

von

Fritz Reitzenstein und Georg Stamm.

Merkurierte Fluoresceine zeigen, wie H. Pauly und V. Trautmann¹⁾ fanden, eine ähnliche Vertiefung der Nuance, wie sie bei der Substitution von Kernwasserstoffen in den Fluoresceinen durch Halogene erreicht wird.

Die glatte Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf primäre Amine²⁾ legte den Gedanken nahe, mercurierte Amine zur Verwendung zu bringen, um bei den entstehenden Verbindungen den Einfluß zu prüfen, welchen das eintretende Quecksilber auf den Farbcharakter äußert.

Es wurden zunächst mit Dinitrophenylpyridinchlorid in Reaktion gebracht:

1. p-Aminophenylquecksilberacetat:

2. p-Aminophenylquecksilberchlorid: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgCl}$.

Beide reagieren sofort unter Farbänderung mit Dinitrophenylpyridinchlorid, und zwar sind die in der Kälte und die in der Wärme erhaltenen Endprodukte verschieden.

Wirken p-Aminophenylquecksilberacetat und Dinitrophenylpyridinchlorid in acetonischer Lösung in der Kälte aufeinander ein, so entsteht:

I.

¹⁾ H. Pauly u. V. Traumann, D.R.P. 201903.

²⁾ Zincke, Ann. Chem. 333, 313.

neben Dinitranilin in vollständiger Analogie mit dem von Zincke für Anilin geklärten Vorgang.

In der Wärme, in alkoholischer Lösung, bleibt die Reaktion bei obigen Produkten nicht stehen, sondern führt zu einer Verbindung, die den doppelten Stickstoffgehalt von dem in der Kälte erzeugten Körper aufweist. Dieser auffallende Befund ließ vermuten, daß das als Nebenprodukt entstehende Dinitranilin auf das primär erzeugte Produkt (I.) unter Eliminierung eines Acetylrestes einwirkte:

Diese Erklärung gewinnt schon deshalb an Wahrscheinlichkeit, weil bei dem Vorgang im Gegensatz zu den sonst bei derartigen Reaktionen fast quantitativen Ausbeuten an Dinitranilin nur eine geringe Menge dieses Körpers erhalten wurde. Die Analysenresultate bestätigten die gehegte Vermutung.

Als Nebenprodukt schied sich aus dem alkoholischen Filtrat der in der Hauptmenge erzeugten braunen Kristalle, nach Entfernung des Dinitranilins, durch Fällen mit Wasser ein gelber Körper aus, der im Stickstoffgehalt dem braunen kristallinen Körper nahe kam, der auf kaltem Weg gewonnen wurde. Dieser gelbe Körper war quecksilberhaltig; leider waren die entstandenen Mengen so gering, daß keine vollständige Analyse durchgeführt werden konnte.

In Anbetracht einer aus p-Aminophenylquecksilberchlorid erhaltenen und analysierten Verbindung (s. w. u. IV.), dürfen wir das vorliegende Produkt als:

ansprechen.

Die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-

152 Reitzenstein u. Stamm: Dinitrophenylpyridinchlorid.

Aminophenylquecksilberchlorid führt in der Kälte und in der Wärme gleichfalls zu verschiedenen Verbindungen.

In der Kälte, in acetonischer Lösung entsteht:

als Nebenprodukt tritt nur Dinitranilin auf.

In der Wärme, in alkoholischer Lösung entsteht:

Die auf diese Weise erhaltenen quecksilberhaltigen Amine sind in den meisten Lösungsmitteln nicht mehr löslich und deshalb zu Färbevergleichen mit den ursprünglichen, unmerkurierten Produkten nicht verwertbar.

Dagegen gelang die Vergleichung der Nuance zwischen folgenden beiden Verbindungen:

und (VI)

Die ersterwähnte Verbindung (V) ist bereits von Zincke¹⁾ beschrieben; sie liefert in alkoholischer Lösung einen rosafarbenen Ton auf Papier.

¹⁾ Zincke, Ann. Chem. 333, 328.

Die zweite stellten wir neu dar durch Kondensation des von Pesci¹⁾ beschriebenen 3-Quecksilberparatoluidins mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Da das Kondensationsprodukt in Alkohol unlöslich ist, wurde bei den vergleichenden, quantitativen Färbeproben auf Papier Chloroform als Lösungsmittel angewendet. Die quantitative Vergleichsfärbung bewies, daß durch den Eintritt von Quecksilber in das Aminomolekül die Nuance vertieft wird, im vorliegenden Falle von rosa zu braun.

Versuche, Kondensationsprodukte von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paratoluidin oder anderen Aminen²⁾ zu merkurierten, führten nicht zum Ziel.

Schließlich wurden noch die Absorptionsspektren folgender drei Verbindungen beobachtet:

Bei den Zinckeschen Körpern (Dianilid und p-Ditoluidid, VII. und VIII.) traten einfache Absorptionsstreifen auf, die im gelben und grünen Teil des Spektrums lagen. Bei der neu dargestellten, merkurierten Verbindung (IX.) war der Anfang einer schwachen Absorption erst im Ultraviolett zu beobachten. Es deckt sich dieses Verhalten mit der bereits von Nietzki gemachten Beobachtung, daß Gruppen aller Elemente, die das Molekulargewicht eines Farbstoffes vergrößern, die Absorptionsbande nach Violett verschieben, d. h. hypsochrom wirken.

¹⁾ Pesci, Z. f. anorg. Ch. 17, 281.

²⁾ Reitzenstein u. Rothschild, dies. Journ. [2] 73, 195 ff.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von p-Aminophenylquecksilberacetat auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme.

5 g p-Aminophenylquecksilberacetat, hergestellt nach den Angaben von Dimroth¹⁾, wurden in 450 ccm kochendem gew Alkohol gelöst, und 1,2 g Dinitrophenylpyridinchlorid, in Alkohol gelöst, zugegeben. Es erfolgte sofort Rotfärbung der vorher farblosen Flüssigkeiten und Ausscheidung eines festen braunen Körpers. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann erkalten lassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, sodann so lange mit Aceton extrahiert, bis beim Verdampfen desselben kein Rückstand mehr hinterblieb. Ein Umkristallisieren der Verbindung war wegen ihrer Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln unmöglich. Der Körper wurde nach beendeter Extraktion auf Ton im Vakuum-exsikkator getrocknet und analysiert.

- I. 0,4756 g Substanz gaben bei 16° und 739 mm Druck 30,3 ccm Stickstoff.
 II. 0,2860 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 18,8 ccm Stickstoff.
 III. 0,2242 g Substanz gaben bei 22° und 747 mm Druck 15 ccm Stickstoff.
 0,1621 g Substanz gaben 0,1910 g CO₂ und 0,0279 g H₂O.
 0,1747 g Substanz gaben 0,0871 g HgS.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₂₅ H ₂₂ N ₅ O ₆ ClHg ₁ :	I.	II.	III.
N	7,56	7,34	7,37	7,41 %
C	32,48	32,13	—	— „
H	2,38	2,10	—	— „
Hg	43,31	42,97	—	— „

¹⁾ Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen 1900, S. 62.

Der reine Körper stellt ein kristallinisches braunes Pulver vom Schmelzpunkt 244° dar, das in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ausbeute ca. 3 g. Aus dem alkoholischen Filtrat des braunen Niederschlages schied sich freiwillig eine geringe gelbe Fällung ab, die nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol bei 181° schmolz und unzweifelhaft aus Dinitranilin bestand.

Wurde das von dem braunen Niederschlag und der freiwillig ausfallenden Dinitranilinfällung resultierende alkoholische Filtrat mit Wasser versetzt, so schied sich nach längerem Stehen eine geringe Menge eines gelben flockigen Niederschlages ab. Dieser wurde so lange mit Aceton extrahiert, bis letzteres restlos verdampfte. Die schließlich zurückgebliebene gelbe Verbindung war quecksilberhaltig; bei 180° wurde sie schwarz, bei 250° schmolz sie noch nicht. Leider war die zur Verfügung stehende Substanzmenge zu gering, um eine vollständige Analyse durchzuführen.

- I. 0,2125 g Substanz gaben bei 21° und 756 mm Druck 7,4 ccm Stickstoff.
- II. 0,0650 g Substanz gaben bei 19° und 741 mm Druck 2,2 ccm Stickstoff.

Mit größter Wahrscheinlichkeit entspricht die in so geringer Menge entstandene gelbe Verbindung der Formel:

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-Aminophenylquecksilberacetat in der Kälte.

Bringt man zu 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat, welches zum größten Teil in Aceton gelöst ist, 1,2 g Dinitrophenylpyridinchlorid, gleichfalls in Aceton gelöst, so tritt sofort Reaktion ein. Die etwa noch ungelöst gebliebenen Teile von p-Aminophenylquecksilberacetat gehen in Lösung und die ganze

156 Reitzenstein u. Stamm: Dinitrophenylpyridinchlorid.

Flüssigkeit färbt sich momentan dunkelrot unter schwacher Erwärmung. Auf Zusatz von Wasser fällt aus der Lösung ein brauner flockiger Niederschlag, der wiederholt mit Aceton extrahiert, auf Ton über Schwefelsäure getrocknet wird.

0,2496 g Substanz gaben bei 21° und 744 mm Druck 8,1 % Stickstoff.

0,2860 g Substanz gaben 0,0330 g CO₂ und 0,0673 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₂₁ N ₂ O ₄ ClHg ₂ :	Gefunden:
N	3,49	3,61 %
C	31,48	31,46 „
H	2,62	2,87 „

Der reine Körper stellt ein kristallinisches braunes Pulver vom Schmelzpunkt 164° dar, das in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ausbeute ca. 30—40% des angewandten Acetats. — In den acetonischen Auszügen wurde Dinitranilin einwandfrei nachgewiesen.

Darstellung von p-Aminophenylquecksilberchlorid.

p-Aminophenylquecksilberchlorid wurde nach der Vorschrift von Dimroth¹⁾ bereitet. Da Dimroth keine näheren Angaben über die von ihm angewandten Mengenverhältnisse macht, möchten wir kurz die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche angeben. Auf je 5 g p-Aminophenylquecksilberacetat verwandten wir 20 g Kochsalz und 1200 ccm Wasser. Das Acetat wurde mit etwas Wasser angeschlämmt, dann die Kochsalzlösung zugegeben, und das Ganze ca. 1/2 Stunde lang gekocht. Es kristallisierten aus der Lösung, nach dem Filtrieren eines ungelöst gebliebenen geringen Rückstandes, die von Dimroth beschriebenen weißen glänzenden Blättchen, die aus Benzol umkristallisiert über 240° schmolzen. Die Ausbeute betrug 30% des angewandten Acetats.

¹⁾ Dimroth a. a. O., S. 64.

0,2416 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm Druck 8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4.NH_2.HgCl$:	Gefunden:
N	4,27	4,26 %.

Einwirkung von p-Aminophenylquecksilberchlorid auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme.

3 g p-Aminophenylquecksilberchlorid wurden in 500 ccm kochendem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 1,29 g Dinitrophenylpyridinchlorid zugefügt. Die Lösung, die sich sofort gelb und später rot färbte, wurde ca. 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein rötlich-brauner Körper ab, der filtriert und so lange mit siedendem Aceton ausgezogen wurde, bis letzteres beim Verdampfen keinen Rückstand mehr gab. Die schließlich gewonnene rotbraune Verbindung wurde auf Ton über Schwefelsäure getrocknet.

0,2338 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 7,5 ccm Stickstoff.

0,1450 g Substanz gaben 0,1473 g CO_2 und 0,0250 g H_2O .

0,2460 g Substanz gaben 0,0944 g $AgCl$.

0,2111 g Substanz gaben 0,1325 g HgS .

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2OCl_2Hg_2$:	Gefunden:
N	3,80	3,66 %
C	27,75	27,70 „
H	2,17	2,10 „
Cl	9,55	9,47 „
Hg	54,42	54,09 „.

Der reine Körper ist ein rothraunes Pulver vom Schmelzpunkt 125°, das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ausbeute ca. 50% des angewandten Chlorids. — Aus der alkoholischen Lösung konnten nach dem Abfiltrieren der Hauptmenge des Niederschlages durch Ausfällen mit Äther und Ligroin weitere Mengen des Körpers erhalten werden.

Einwirkung von p-Aminophenylquecksilberchlorid auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Kälte.

In 300 ccm Aceton wurden 5 g p-Aminophenylquecksilberchlorid in der Kälte gelöst, und hierzu 2,15 g Dinitrophenylpyridinchlorid, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, zugegeben. Sofort färbte sich die Lösung tiefrot; nach ca. zweistündigem Stehen trübte sich die Lösung und es schied sich ein rötlicher Niederschlag ab. Nach dem Filtrieren des Niederschlages wurde die acetonische Lösung mit viel Äther versetzt; es entstand eine gelbliche Trübung und nach einiger Zeit ein kochenillefarbener Niederschlag, der allmählich dunkler wurde. Die Fällung wurde mit siedendem Aceton extrahiert, bis kein Dinitranilin mehr nachweisbar war. Auf gleiche Weise wurde der zuerst erhaltene Niederschlag gereinigt. In beiden Fällen hinterblieben rotbraune Pulver, die in der Zusammensetzung identisch waren.

0,0480 g Subst. gaben bei 18° und 740 mm Druck 1,6 ccm Stickstoff.

0,2253 g Substanz gaben 0,1302 g AgCl.

0,2079 g Substanz gaben 0,1295 g HgS.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Cl_2Hg_2$:	Gefunden:
N	3,71	3,74 %
C	27,07	27,37 „
H	1,99	2,09 „
Cl	14,13	14,29 „
Hg	53,08	53,67 „

Die analysierte Substanz stellte ein in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliches, bei 151° schmelzendes rotbraunes Pulver dar. Ausbeute ca. 30—40% des angewandten Chlorids.

Kondensation von 3-Quecksilberparatoluidin mit Dinitrophenylpyridinchlorid in Pyridinlösung.

3-Quecksilberparatoluidin, nach Pesci¹⁾ Angaben hergestellt, wurde in der nötigen Menge Pyridin gelöst und eine methylalkoholische Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid (1 Mol. auf 1 Mol.) zugefügt. Beim Zusammengeben der beiden Lösungen trat Dunkelrotfärbung ein. Nach ca. $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde zur roten Lösung verdünnte Salzsäure gegeben, um das im Überschuß vorhandene Pyridin als salzsaures Pyridin zu entfernen, und der ausgeschiedene rotbraune Körper mit siedendem Aceton von Dinitranilin befreit. Der Niederschlag verschmierte auf Ton. Durch kurzes Kochen mit verdünnter Essigsäure konnte die Verunreinigung entfernt werden und der Körper ließ sich nunmehr auf Ton trocknen.

0,0992 g Subst. gaben bei 20° und 764 mm Druck 4,5 ccm Stickstoff.

0,1044 g Substanz gaben 0,0485 g HgS.

Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2HgCl$:

Gefunden:

N 5,48
Hg 39,10

5,21 %
39,94 „

Der reine Körper stellt ein bei 133° schmelzendes braunes Pulver dar, das in Chloroform löslich ist.

Der spektroskopischen Untersuchung wurden, wie S. 153 erwähnt (VII, VIII, IX), drei Verbindungen unterworfen. Die Versuche wurden in Chloroformlösung ausgeführt.

Für λ ergaben sich folgende Werte:

1. Dianilid: Verdünnung 1,1 g Substanz auf 8000 g Chloroform $\lambda = 504,50$.
2. p-Ditoluidid: Verdünnung 1,1 g Substanz auf 12000 g Chloroform $\lambda = 520,7$. (Formeln S. 153, VII, VIII).
3. Für die mercurierte Verbindung (s. S. 153, IX) war die Bestimmung von λ nicht durchführbar, da sich erst im Ultraviolett der Anfang

¹⁾ Pesci, Z. f. anorg. Ch. 17, 281.

160 Reitzenstein u. Stamm: 1,2,4-Chlorbinitrobenzol.

einer schwachen Absorption bemerkbar machte (siehe nachstehende Kurven).

II. Die Einwirkung von 1,2,4-Chlorbinitrobenzol auf Pyridinbasen;

von

Fritz Reitzenstein und Georg Stamm.

Während aus Pyridin und Chlorbinitrobenzol überaus leicht eine charakteristische, äußerst reaktionsfähige Verbindung, das Dinitrophenylpyridinchlorid:

entsteht, versagt, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, die Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf kompliziertere Pyridinbasen, wie: