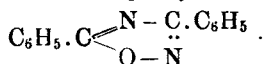


0.1005 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.0771 g Sbst.: 8.43 ccm N (20°, 713 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.70.

Gef. » 70.18, » 5.42, » 11.72.

Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den Angaben des Entdeckers vollkommen überein, ebenso die Lichtempfindlichkeit der Substanz. Beim Erwärmen mit Chloroform erlitt sie die von Beckmann entdeckte, höchst merkwürdige Umwandlung in das bei 108° (anstatt bei 109°) schmelzende Diphenylazoxim:



Hinzuzufügen haben wir, dass das Benzaldoximperoxyd die Liebermann'sche Reaction giebt. Mit Schwefelsäure-Phenol entsteht unter heftiger Zersetzung intensive Grünfärbung, die beim Verdünnen in Roth und mit Alkali in Blaugrün übergeht.

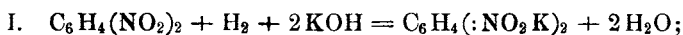
Nach der Krystallisation des Benzaldoximperoxyds enthält die Aetherlösung grosse Mengen höherer Stickoxyde, die sich nach dem Ausschütteln mit Wasser durch Jodabscheidung nachweisen liessen.

405. Jakob Meisenheimer und Egbert Patzig: Ueber die Reduction aromatischer *o*- und *p*-Dinitroverbindungen¹⁾.

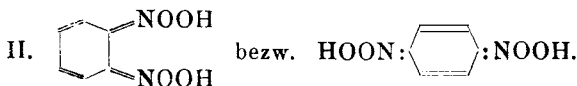
[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juli 1906.)

Vor einigen Jahren wurde gefunden²⁾, dass durch vorsichtige Reduction des *o*- oder *p*-Dinitrobenzols mit Zinnoxidul oder Hydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali tiefgefärbte Lösungen entstehen, welche die Reductionsproducte der genannten Substanzen in Form von Alkalisalzen enthalten. Die Beobachtung liess sich durch die Annahme erklären, dass der Reduktionsvorgang sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:



d. h. also, dass primär zwei Wasserstoffatome in 1.6- bzw. 1.8-Stellung an die Sauerstoffatome der Nitrogruppen angelagert werden unter Bildung von *diaci*-Dihydrodinitrobenzolen der Formel:



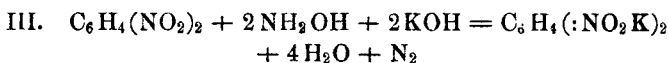
¹⁾ Vergl. Inauguraldissertation von E. Patzig, Berlin 1906.

²⁾ J. Meisenheimer, diese Berichte 36, 4174 [1903].

Für die Richtigkeit dieser Auffassung konnte damals — abgesehen von der mit ihr vorzüglich in Einklang stehenden Färbung der Alkalisalze — geltend gemacht werden, dass dem bei der Reduction des *p*-Dinitrobenzols leicht isolirbaren Kaliumsalze thatsächlich die nach Gleichung I zu erwartende Zusammensetzung $C_6H_4N_2O_4K_2$ zukommt, und zweitens, dass die zunächst gebildeten Alkalisalze durch Mineralsäuren, wenn auch nicht glatt, die entsprechenden Nitro-nitrosobenzole liefern, deren Entstehung aus Substanzen der Formel II sich durch einfache Wasserabspaltung erklärt.

Die weitere Fortsetzung der Versuche ergab zunächst eine volle Bestätigung der oben wiedergegebenen Auffassung des Reduktionsvorgangs beim *p* Dinitrobenzol. Verwendet man nämlich an Stelle von Kali Natron, so entsteht ein ganz analoges, nur etwas dunkler gefärbtes Natriumsalz. Dieses ist jedoch viel schwerer löslich als das Kaliumsalz und krystallisirt daher in nahezu theoretischer Menge aus; daraus folgt, dass die Reduction des *p*-Dinitrobenzols unter den genannten Bedingungen quantitativ im Sinne der Gleichung I verläuft.

Derselbe Nachweis konnte beim *o* Dinitrobenzol zunächst auf indirektem Wege beigebracht werden durch eine Bestimmung des bei Anwendung von Hydroxylamin als Reduktionsmittel entbundenen Stickstoffs. Es wird genau die der Gleichung:



entsprechende Menge des Gases in Freiheit gesetzt.

Schwierig erwies es sich dagegen, das Reduktionsproduct des *o*-Dinitrobenzols selbst in fester Form zu fassen. Das Kaliumsalz sowohl wie das Natriumsalz sind in Wasser und Alkoholen ausserordentlich leicht löslich, so dass sie selbst bei grösstmöglicher Concentration nicht auskrystallisiren. Die Anwendung von Aether verbietet sich deshalb, weil die Alkalisalze gegen dieses Lösungsmittel merkwürdiger Weise sehr empfindlich sind und durch dasselbe in vorläufig noch unaufgeklärter Reaction rasch zerstört werden. Dagegen lässt sich das Natriumsalz beim Arbeiten in methylalkoholisch-benzolischer Lösung durch viel Benzol als rothes, amorphes Pulver von annähernd der zu erwartenden Zusammensetzung ausfällen. In etwas reinerer, aber auch nicht deutlich krystallinischer Form erhält man dasselbe Salz aus dem Nitronitrosobenzol durch Addition von Alkali:



unter ähnlichen Arbeitsbedingungen.

Versuche, bei anderen aromatischen *o*-Dinitroverbindungen günstigere Verhältnisse anzutreffen, hatten vorläufig ein wenig befriedigendes Ergebnis. Von den wenigen bekannten, durchweg nur schwierig

darstellbaren Körpern dieser Klasse schien uns den Literaturangaben zufolge das *o*-Dinitro-*p* xylol noch am leichtesten zugänglich zu sein, da es direct bei der Nitrirung des *p*-Xylols neben der *m*-Verbindung entsteht. Allein die Trennung dieser beiden Isomeren durch fractionirte Krystallisation erwies sich als so schwierig, dass wir davon Abstand nehmen mussten und für unsere Versuche die leicht zu gewinnende Doppelverbindung der beiden verwandten, in der Hoffnung, dass unter unseren Reductionsbedingungen die *m*-Verbindung im wesentlichen unangegriffen bleiben würde¹⁾. Die Reduction nimmt einen ganz ähnlichen Verlauf wie beim *o*-Dinitrobenzol. Auf Zusatz von Hydroxylamin zu der alkoholisch-alkalischen Lösung des Dinitroxylols tritt bei etwa 40—50° tiefe Rothfärbung und lebhafte Stickstoffentwicklung ein; ein krystallisirtes Salz kann jedoch auch hier nicht erhalten werden. Durch Ansäuern lässt sich aus der Reduktionsflüssigkeit das *o*-Nitronitroso-*p*-xylol in gelblichgrünen Krystallen gewinnen.

Die hier beschriebenen Reductionsproducte aromatischer *o*- und *p* Dinitroverbindungen stehen in naher Beziehung zu den Chinonen. Man kann sie sich von diesen abgeleitet denken durch den Ersatz von Sauerstoff durch die Isonitrogruppe, ebenso wie die Chinondioxime aus dem Chinon durch Austausch von Sauerstoff gegen den Isonitrosoest entstehen.

Die Erfahrung, dass *o*-chinoide Verbindungen stets intensiver gefärbt sind, als *p*-chinoide, findet sich auch hier bestätigt, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

	<i>o</i>	<i>p</i>
Chinone	roth	gelb
Salze der Dioxime.	roth	gelb
» » Nitrophenole	roth	gelb
» » Dihydrodinitrobenzole . .	tiefblau-violet	gelbbraun-roth

Experimenteller Theil.

Das für unsere Versuche erforderliche *p*-Dinitrobenzol wurde theils nach der Vorschrift von R. Nietzki und A. L. Guiterman²⁾, theils aus *p*-Nitrilanilin mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen. Letzteres Verfahren dürfte zur schnellen Darstellung kleinerer Mengen zu empfehlen sein:

27.6 g *p*-Nitrilanilin in 100 ccm Wasser und 100 ccm Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) unter Eiskühlung mit 75 g in wenig Wasser gelöstem Natrium-

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung. ²⁾ Diese Berichte 21, 430 [1888].

nitrit diazotirt, werden allmählich zu einem aus 200 g Kupfersulfat nach Sandmeyer's Vorschrift¹⁾ bereiteten Kupferoxydulgemisch hinzugegeben. Zur Beseitigung des starken Schaumes fügt man etwas Alkohol zu und destillirt nach zweitägigem Stehen mit Wasserdampf, wobei das *p*-Dinitrobenzol langsam übergeht. Es empfiehlt sich, nach dem Abfiltriren der Hauptmenge den im wässrigen Destillat enthaltenen, nicht unbeträchtlichen Rest mit Aether auszuziehen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man 8 g reines, bei 172—173° schmelzendes Präparat.

Zur Darstellung des

Natriumsalzes des *diaci-p*-Dihydrodinitrobenzols

wird 1 g *p*-Dinitrobenzol in 100 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer vom Chlornatrium abfiltrirten Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssigem Natriummethylat vermischt. Unter Stickstoffentwicklung tritt sofort oder nach kurzer Kühlung Krystallisation des Natriumsalzes ein, welches nach dem Waschen mit Methylalkohol und Aether analysenrein ist. Ausbeute 85—90 pCt. der Theorie.

0.1026 g Sbst.: 0.0674 g Na_2SO_4 — 0.1403 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 755 mm).
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$. Ber. N 13.08, Na 21.50.
 Gef. » 13.14 » 21.28.

Schön rothes Pulver. Löst sich momentan klar in Natronlauge, zersetzt sich aber dann schnell. Verpufft beim Erhitzen schwach.

Von dem nach den früheren Angaben dargestellten Kaliumsalz wurde die Elementaranalyse nachgeholt:

0.1138 g Sbst.: 0.1210 g CO_2 , 0.0195 g H_2O .
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$. Ber. C 29.27, H 1.63.
 Gef. » 29.00, » 1.90.

Natriumsalz des *diaci-o*-Dihydrodinitrobenzols.

Zu einer Lösung von 1 g *o*-Dinitrobenzol in 20 ccm Benzol wird eine mit 14 ccm Natriummethylatlösung (5 g Natrium in 100 ccm) und einigen Tropfen Benzol versetzte und dann filtrirte Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Die dunkelblaue Flüssigkeit fällt man mit der ungefähr 10 fachen Menge Benzol. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen im Vacuum ein tiefbraunes Pulver, das sich mit schön blauer Farbe in Wasser und Alkoholen löst. Den Analysen zufolge ist das so gewonnene Product noch recht unrein.

0.1139 g Sbst.: 0.0800 g Na_2SO_4 . — 0.1088 g Sbst.: 0.0829 g Na_2SO_4 . —
 0.1162 g Sbst.: 14.4 ccm N (19°, 767 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2$. Ber. Na 21.50, N 13.08.
 Gef. » 22.74, 24.67, » 14.38.

¹⁾ Ebenda 20, 1494 [1887].

In reinerer Form erhält man dasselbe Salz aus *o*-Nitronitrosobenzol:

1 g dieser Substanz, in 20 ccm Benzol gelöst, wird unter Kühlung mit etwas weniger als der berechneten Menge einer 5-procentigen Natriummethylatlösung versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag, nach dem Trocknen ein rothes Pulver (0.9 g) von alkalischer Reaction, gab ziemlich gut stimmende Analysenzahlen:

0.1252 g Sbst.: 13.9 ccm N (21° , 764 mm). — 0.1023 g Sbst.: 0.0603 g Na_2SO_4 . — 0.1234 g Sbst.: 0.1517 g CO_2 , 0.0277 g H_2O . — 0.1262 g Sbst.: 0.0858 g Na_2SO_4 . — 0.1095 g Sbst.: 0.0733 g Na_2SO_4 . — 0.1045 g Sbst.: 0.1241 g CO_2 , 0.0237 g H_2O . — 0.1074 g Sbst.: 0.0738 g Na_2SO_4 . — 0.0928 g Sbst.: 10.0 ccm N (17° , 758 mm).

Ber. C 33.63, H 1.87, N 13.08, Na 21.50.
Gef. » 33.53, 32.39, » 2.49, 2.52, » 12.71, 12.48, » 19.09, 22.03, 21.72, 22.26.

Das auf diesem Wege dargestellte Präparat zeigt genau dasselbe Verhalten, wie das durch Reduction des *o*-Dinitrobenzols gewonnene Alkalisalz. Es löst sich mit tief blauvioletter Farbe in Wasser und giebt beim Ansäuern oder besser auf Zugabe einiger Tropfen Brom (s. u.) *o*-Nitronitrosobenzol, in letzterem Falle mit 75 pCt. Ausbeute.

Was die früher gegebene Vorschrift zur Darstellung von *o*-Nitronitrosobenzol aus *o*-Dinitrobenzol betrifft, so möchten wir hinzufügen, dass während der Reduction die Temperatur nicht über 40° steigen soll, sowie dass es sich als vortheilhaft erwiesen hat, nach Beendigung der lebhaftesten Gasentwicklung möglichst schnell auf 0° zu kühlen und mit gleichfalls stark gekühlter, verdünnter Salzsäure anzusäuern. Den Aetheranszug engt man etwa auf 100 ccm ein und lässt den Rest an der Luft abdunsten; bei völligem Verdampfen des Aethers auf dem Wasserbade tritt starke Verschmierung ein. Die Reinigung gelingt am besten durch Umkrystallisiren aus Chloroform; die von E. Bamberger und R. Hübner¹⁾ empfohlene Wasserdampfdestillation hat uns keine günstigen Resultate geliefert.

Die Ausbeute beträgt bei dieser Arbeitsweise 40–50 pCt. der Theorie; Vornahme der Reduction im Wasserstoffstrom erhöht sie nicht.

Bequemer gelangt man zum gleichen Ziele, wenn man die blaue, auf 0° gekühlte und mit Wasser verdünnte Lösung des Alkalisalzes so lange tropfenweise mit Brom versetzt, bis Farbenumschlag eintritt. Das Nitronitrosobenzol fällt als hellgelber, leicht filtrirbarer Niederschlag zu Boden, während beim Ansäuern mit Salzsäure (s. o.) merkwürdiger Weise keine Abscheidung erfolgt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3803 [1903].

Der letzterwähnte Versuch wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, das Salz zu Dinitrobenzol rückwärts zu oxydiren; dass durch das Brom Nitronitrosobenzol gebildet wird, ist überraschend. Auch andere Oxydationsversuche hatten nicht das gewünschte Resultat. Wasserstoffsuperoxyd greift nicht an, Kaliumpermanganat anscheinend nur langsam. Ferricyankalium entfärbt zwar schnell, doch könnte als Oxydationsproduct auch nur eine ganz geringe Menge eines neutralen, inconstant siedenden, hellgelben Oeles isolirt werden; die Hauptmenge Substanz bleibt in der alkalischen Mutterlauge.

Merkwürdig ist auch das Verhalten der Reductionslösung gegen Kohlensäure, welches anfänglich in der Hoffnung, vielleicht ein schwer lösliches, saures Salz fassen zu können, studirt wurde:

Eine aus 2 g *o*-Dinitrobenzol in üblicher Weise bereitete methylalkoholische Lösung des Natriumsalzes wird auf -20° gekühlt und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet. Die Farbe geht über Braun in durchsichtiges Roth über, während sich Bicarbonat abscheidet. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so tritt die ursprüngliche tiefblaue Färbung mit unverminderter Stärke wieder hervor; die hellrothe Lösung, welche sich mit Wasser klar verdünnen lässt und an Aether nichts abgibt, dürfte demnach thatsächlich ein saures Salz enthalten, welches in der Hitze mit dem Bicarbonat das neutrale Salz zurückbildet. Setzt man dagegen das Einleiten der Kohlensäure längere Zeit fort und verdünnt dann mit Wasser, so tritt Abscheidung flockiger Krystalle (0.2–0.3 g) ein, die sich durch ihren Schmp. 118° und Eigenschaften als *o*-Dinitrobenzol erweisen lassen, dessen Rückbildung unter diesen Umständen nicht recht verständlich erscheint.

Quantitative Bestimmung des bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*-Dinitrobenzol in alkalischer Lösung gebildeten Stickstoffs:

Eine genau gewogene Menge *o*-Dinitrobenzol (ca. 0.15 g) und überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat (etwa 0.2 g), beides in Methylalkohol gelöst, befinden sich in einem ungefähr 50 ccm fassenden Rundkölbchen, dessen weiten Hals ein dreifach durchbohrter Gummistopfen schliesst mit Gaszu- und -ableitungsrohr und einem mit methylalkoholischem Kali beschickten Tropftrichter. Während der Apparat mit luftfreier Kohlensäure gefüllt wird, erwärmt man anfangs gelinde, um die vom Methylalkohol gelöste, nicht unbeträchtliche Luftmenge auszutreiben. Ist der Apparat luftleer, so werden Gaszu- und -ableitungsrohr durch Klemmen geschlossen, und 10 ccm concentrirtes methylalkoholisches Kali zufließen gelassen. Nach etwa 5 Minuten, wenn das zunächst durch Absorption der Kohlensäure entstandene Vacuum durch den entwickelten Stickstoff wieder aufgehoben ist, öffnet man vorsichtig die Klemmschrauben und drückt allen Stickstoff in das Eudiometer über

0.1695 g Sbst.: 24.8 ccm N (24° , 760 mm). — 0.1793 g Sbst.: 25.6 ccm N (22° , 774 mm).

Ber. N 16.67. Gef. N 16.41, 16.48.

o-Nitronitroso-*p*-Xylol.

5 g der bei 99.5° schmelzenden Doppelverbindung¹⁾ aus *o*- und *m*-Dinitro-*p*-xylol werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und dazu nach dem Abkühlen auf 30° eine aus 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 25 ccm Methylalkohol und 25 ccm methylalkoholischem Kali bereitete, filtrirte Lösung von freiem Hydroxylamin hinzugegeben. Die Temperatur steigt auf 50° , die Flüssigkeit färbt sich roth, und es beginnt eine ziemlich lebhaftes Stickstoffentwicklung. Nach kurzer Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, entfernt die unangegriffene *m* Verbindung durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether und kühlt sofort mit einer Kältemischung auf 0° ab. Die Lösung wird dann mit ebenfalls stark gekühlter, verdünnter Salzsäure bis zum Farbenschlag versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Der durch wiederholtes Waschen mit wenig Wasser von Alkohol befreite, getrocknete und schliesslich auf 50 ccm eingeengte Aetherauszug scheidet bei langsamem, weiteren Verdunsten des Lösungsmittels bald Krystalle aus, die aus Chloroform umkrystallisirt werden. Man erhält so 0.5 g *o* Nitronitroso *p*-xylol vom Schmp. 130.5° als schwach gelbliche, in Lösung schön grüne Substanz.

0.1342 g Sbst.: 0.2622 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 15.2 ccm N (18° , 758 mm).

C₈H₈N₂O₃. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.56.

Gef. » 53.28, » 4.30, » 15.77.

Ziemlich löslich in heissem Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Alkali roth. Mit Anilin lässt es sich im Gegensatz zu anderen Nitrosokörpern nicht zu einem gemischten Azokörper condensiren; nach viertägigem Stehen von 1 g *o*-Nitronitroso-*p*-xylol mit 150 ccm Eisessig und 0.6 g Anilin wurde das Material der Hauptsache nach unverändert wiedergewonnen, während nach E. Bamberger und R. Hübner²⁾ *o*-Nitronitrosobenzol unter diesen Umständen glatt reagirt. Der Grund dürfte in »sterischer Hinderung« zu suchen sein.

¹⁾ P. Jannasch und C. Stünkel, diese Berichte 14, 1146 [1881]; 15 2304 [1882].

²⁾ Diese Berichte 36, 3818 [1903].