

129. Harry Raudnitz: Über die Einwirkung von Äthylnitrat auf Diphenyl und Diphenyl-Abkömmlinge.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Gelegentlich einer Untersuchung über Nitro-diphenyle machte ich die Beobachtung, daß sich Äthylnitrat als außerordentlich wirksames Nitrierungsmittel erwies.

Zu diesem Zwecke hat das Äthylnitrat bisher nur in vereinzelten Fällen Anwendung gefunden. So ließen Thiele und Lachman¹⁾ Äthylnitrat auf solche Säure-amide einwirken, die entweder keine Nitrato bilden, oder deren Nitrato nicht besonders leicht zu erhalten sind. Angeli und Angelico²⁾ kamen zum β-Nitro-indol, als sie zu einer Lösung von 1 Mol. Indol in trocknem Äther ein Atom Natriumdraht, 1 Mol. Äthylnitrat und ein wenig Alkohol gaben. Ferner ließ Boedtker³⁾ auf ein Gemisch von 200 g Toluol und 50 g Äthylnitrat 30 g Aluminiumchlorid einwirken, wobei er 20 g *o*- und 4 g *p*-Nitro-toluol erhielt.

Die Nitrierung mit Äthylnitrat⁴⁾ wurde auf folgende Weise durchgeführt: Die zu nitrierende Substanz wurde in einem Überschuß reiner, konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst, eventuell darin suspendiert. Nachdem die Lösung auf -5° abgekühlt worden war, ließ man unter ständigem Rühren mit einem Wittschen Zentrifugalührer die zur Nitrierung notwendige Menge (eventuell einen Überschuß) tropfenweise zufließen, und zwar so, daß die Temperatur von $+5^{\circ}$ nicht überschritten wurde. Sollte die Temperatur steigen, so muß die Zugabe von Äthylnitrat solange unterbrochen werden, bis sich die Lösung unter 0° abgekühlt hat. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, wobei sich der Nitrokörper in mehr oder minder großer Reinheit abschied.

Als deutlichster Beweis für seine Wirksamkeit ist die Nitrierung des Anthrachinons anzusehen, die mit Äthylnitrat ausgeführt wurde. Während man zur Darstellung des Dinitro-anthrachinons Anthrachinon mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure stundenlang im Sieden erhalten⁵⁾ oder mit einem Gemenge von englischer Schwefelsäure und konz. Salpetersäure längere Zeit hindurch kochen muß⁶⁾, gelang es mir, mit Hilfe von Äthylnitrat bei einer Temperatur von ca. -5° oben erwähnte Verbindung in ca. $1/2$ Stde. zu erhalten.

Die Einwirkung von Äthylnitrat wurde noch auf andere Körperklassen ausgedehnt, doch war die vorliegende Untersuchung speziell dem Diphenyl und seinen Abkömmlingen gewidmet, wobei eine Regelmäßigkeit hinsichtlich der Zahl und Stellung der eintretenden Nitrogruppen nicht beobachtet werden konnte, da die Nitrierung mit Äthylnitrat in der Diphenyl-Reihe jeweils ein Tri- oder Tetranitroprodukt lieferte. Im Falle des Diphenyls gelangte ich zu einem noch unbekannten Trinitro-diphenyl, dessen Konstitution infolge Materialmangels nicht ermittelt werden konnte. Auf gleichem Wege wollte ich zu einem Trinitro-carbazol gelangen, wobei ich statt des er-

¹⁾ A. **288**, 287 [1895]. ²⁾ Gazz. chim. Ital. **30**, II, 270 [1900].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 728 [1908].

⁴⁾ Dargestellt nach Lossen, Ann. Suppl. **6**, 220 [1868].

⁵⁾ Boettger und Petersen, A. **160**, 147 [1871].

⁶⁾ Boettger und Petersen, A. **166**, 154 [1873].

warteten Trinitrokörpers eine Tetranitroverbindung erhielt, die aber von den bisher in der Literatur angeführten hinsichtlich des Aussehens und Schmelzpunktes Unterschiede aufwies. Vier Tetranitro-carbazole⁷⁾ sind bekannt, von denen nur die Konstitution der sog. α -Verbindung aufgeklärt ist. Ein einheitliches α -Tetranitro-carbazol erhielt P. Ziersch⁸⁾. Von den 4 Isomeren ist die α -Verbindung am leichtesten und sofort rein darzustellen. Ihre Konstitution ist erst in jüngster Zeit durch eine durchsichtige Synthese von Borsche und Scholten⁹⁾ aufgeklärt worden. *o,o'*-Dioxy-diphenyl nimmt gleich seinem Dimethyläther bei energetischer Nitrierung 4 Nitrogruppen auf, und zwar in *o*- und *p*-Stellung zum Hydroxyl bzw. Methoxyl. Bei Behandlung des Tetranitro-dimethoxy-diphenyls mit alkoholischem Ammoniak gibt es das α -Tetranitro-carbazol, das mit der durch direkte Nitrierung des Carbazols erhaltenen Verbindung identisch ist, somit als 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol anzusprechen ist.

Eine Entscheidung, um welche Tetranitroverbindung es sich im vorliegenden Falle handelte, konnte nicht ohne weiteres getroffen werden, da ich durch Nitrierung des Carbazols mit Äthylnitrat zwei Körper erhielt, von denen sich der eine in goldgelben, feinen Nadeln abschied, über 200° erhitzt sich rotbraun färbte und bei 289° (unkorr.) schmolz. Mit Kalilauge trat in der Kälte zuerst Orange-, später Ziegelrot- und schließlich Carminrotfärbung ein. In alkoholischer Kalilauge löste sich die Substanz mit gelber Farbe. Die aus den Mutterlaugen durch Wasser-Zusatz in sehr geringer Menge gewonnene, zweite Tetranitroverbindung wurde aus Toluol in gelbbraunen, strauchartig verzweigten Gebilden erhalten, die sich oberhalb 200° zersetzen. Mit Kalilauge trat sofortige Carminrotfärbung ein. Aus diesem Grunde versuchte ich die synthetische Darstellung der einen oder anderen Verbindung, indem ich mich der von Borsche und Scholten angegebenen Synthese bediente, doch mit dem Unterschied, daß ich als Nitrierungsmittel durchwegs Äthylnitrat verwendete.

Vorerst unterwarf ich noch das Phenol bzw. Anisol der Einwirkung von Äthylnitrat. Im Falle des Phenols gelangte ich zu 2.4.6-Trinitrophenol, hingegen gewann ich durch Nitrierung von Anisol mit Äthylnitrat 2.4-Dinitro-anisol, womit ein Hinweis auf die heteronucleare Stellung der Nitrogruppen im Dianisol bzw. Carbazol gegeben schien. Wie sich zeigte, war diese Annahme berechtigt, da sich das eine der beiden von mir erhaltenen Tetranitro-carbazole als 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol erwies.

Die Einwirkung von Äthylnitrat wurde nun zum Zwecke der Synthese eines Tetranitro-carbazols auf Dianisol übertragen und führte zu einem Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl. Da der Schmelzpunkt meines Nitroderivates mit dem für das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl von Borsche und Scholten¹⁰⁾ angegebenen beträchtlich differierte, habe ich den Tetranitro-dimethyläther entalkyliert, um mich von der Identität des so erhaltenen Tetranitro-diphenols mit dem durch direkte Nitrierung von *o,o'*-Biphenol gewonnenen 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl¹¹⁾ zu überzeugen, das ich gleichzeitig durch Nitrierung von Bi-

⁷⁾ Graebe und Adlerskron, A. **202**, 26 [1880]; R. Escales, B. **37**, 3596 [1904]; G. L. Ciamician, P. Silber, Gazz. chim. Ital. **12**, 277 [1882].

⁸⁾ B. **42**, 3800 [1909]. ⁹⁾ B. **50**, 598, 609 [1917].

¹⁰⁾ B. **50**, 608 [1917]. ¹¹⁾ Diels und Bibergeil, B. **35**, 311 [1902].

phenol mit Äthylnitrat erhielt. Zur Entalkylierung des Phenoläthers bediente ich mich der von Störmer¹²⁾ angegebenen Methode. Durch Verseifung mit Bromwasserstoffsäure wurde in nahezu quantitativer Ausbeute ein Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem von Diels und Bibergeil übereinstimmte, wodurch die Identität meines Tetranitroderivates mit dem von Borsche und Scholten erhaltenen 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl erwiesen war. Als weiterer Beweis für diese Identität muß die Überführung meines sowohl durch Nitrierung von Biphenol mit Äthylnitrat, als auch durch Entalkylierung der Dimethoxyverbindung erhaltenen Tetranitroproduktes in ein Tetranitro-diphenylenoxyd angesehen werden, das in seinen Eigenschaften mit dem 1.3.6.8-Tetranitro-diphenylenoxyd von Borsche und Scholten übereinstimmt.

Zur Identifizierung meines Tetranitro-carbazols wurde die nunmehr als 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl identifizierte Substanz mit alkoholischem Ammoniak bei 140—150° in 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol umgesetzt, das, wie der Misch-Schmelzpunkt zeigte, mit dem einen, durch direkte Nitrierung von Carbazol mit Äthylnitrat erhaltenen Produkt identisch war.

Als Diphenylenoxyd der Einwirkung von Äthylnitrat unterworfen wurde, gelangte ich nicht zu der zu erwartenden Tetranitroverbindung, sondern, wie im Falle des Diphenyls, zu einem unbekannten Trinitro-diphenylenoxyd.

Wie H. Meyer¹³⁾ zeigte, wird in Thionylchlorid-Lösung die Nitrogruppe leicht beweglich und durch dieses Reagens dann vollkommen glatt gegen Chlor ausgetauscht. Nach dieser Methode stellte ich noch das entsprechende Trichlorderivat des Diphenyls bzw. Tetrachlorderivat des Carbazols her. Infolge der geringen Mengen, die mir zur Verfügung standen, konnten jedoch mit diesen Substanzen keine weiteren Untersuchungen angestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

(Mit Hans Böhm.)

Nitrierung des Diphenyls mittels Äthylnitrats: Trinitro-diphenyl.

100 g gekühlter, reiner, konz. Schwefelsäure wurden mit einem Witschen Zentrifugalührer in Bewegung erhalten und 25 g Diphenyl langsam eingetragen. Nachdem die Temperatur auf —5° gesunken war, ließ man 45 g Äthylnitrat in dünnem Strahle zufließen. Die Temperatur mußte während der ganzen Operation tiefgehalten werden. 2 Stdn. nach dem Eintragen des Äthylnitrats wurde das Reaktionsprodukt unter Rühren auf zerkleinertes Eis gegossen. Alsbald bildete sich ein dichter Niederschlag, der abfiltriert und mit heißem Alkohol digeriert wurde, um ihn von unverändertem Diphenyl zu befreien. Das Unlösliche wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, wobei sich lichtbraune, glänzende, monokline Tafeln bildeten, die bei 175.5° (unkorr.) schmolzen. Keine charakteristische Färbung mit Natronlauge oder konz. Schwefelsäure.

¹²⁾ B. 41, 322 [1908].

¹³⁾ Monatsh. Chem. 36, 723 [1915].

6.423 mg Sbst.: 11.654 mg CO₂, 1.475 mg H₂O. — 4.991 mg Sbst.: 0.640 ccm N (20°, 736 mm).



Das Reduktionsprodukt bildete Schmieren, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

1.3.6.8-Tetranitro-carbazol.

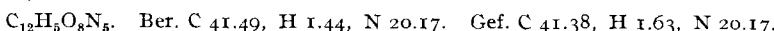
14 g Carbazol wurden in 400 ccm reiner konz. Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Lösung auf -5° abgekühlt worden war, ließ man unter ständigem Röhren 35 g Äthynitrat zufüßen, wobei darauf geachtet werden mußte, daß die Temperatur 0° nicht überstieg. Die Lösung, die ursprünglich gelb bzw. rot gefärbt war, wurde später grün, um nach beendeter Reaktion in pfaublau überzugehen, ohne auf weiteren Zusatz von Äthynitrat die Farbe zu ändern. Die Operation dauerte ca. 2 Stdn. Beim systematischen Studium dieser Reaktion zeigte sich, daß zu ihrem Gelingen das angeführte Mengenverhältnis von Carbazol und konz. Schwefelsäure am günstigsten war. Die Anwendung eines Überschusses an Äthynitrat hatte keine Verbesserung der Ausbeute zur Folge.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde auf 2-3 kg Eisstücke gegossen, worauf sich ein dunkelgrüner, feinpulvriges Niederschlag bildete, der abfiltriert, bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Das trockne Reaktionsprodukt wurde im Soxleth-Apparat 10 Stdn. mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt schied sich nach einiger Zeit ein hellgelber, nicht einheitlich aussehender Körper ab, der aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Entfärbungspulver so lange (8-mal) umkristallisiert wurde, bis sich ein goldgelber Körper in Form feiner, glänzender Nadeln abschied.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man rascher zu einem schön krystallisierenden Produkt gelangt, wenn man das Filtrat der heißgesättigten Eisessig-Lösung, die während des Filtrierens in der untergestellten Krystallisationschale bereits zu krystallisieren begann, zur Wiederauflösung der Krystalle nochmals aufkochte und langsam bei Zimmer-Temperatur abkühlten ließ. Auf diese Weise konnte man bereits nach dreimaligem Umkristallisieren bis 7 mm lange Nadeln von völliger Reinheit gewinnen.

Die Substanz färbt sich oberhalb 200° rotbraun und schmolz bei 289° (unkorr.). Mit Natronlauge trat in der Kälte langsam Orange-, später Ziegelrot- und schließlich Carminrotfärbung der Krystalle ein. Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure färbte sie sich saftgrün. In alkohol. Kalilauge löste sie sich mit gelber Farbe.

0.1951 g Sbst.: 0.2960 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 5.663 mg Sbst.: 1.045 ccm N (20°, 731 mm).



Die auf die Hälfte eingeengten Eisessig-Mutterlaugen, die bis zum Auftreten einer starken Trübung mit Wasser versetzt wurden, schieden, nachdem sie bis zur völligen Klarheit erhitzt wurden, beim Erkalten einen braunen, amorphen Körper ab, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol gelbe, strauchartig verzweigte Gebilde lieferte. Zers.-Pkt. oberhalb 200°. Mit Natronlauge tritt sofortige Carminrotfärbung der Krystalle ein. Die Analyse stimmte auf ein Tetranitro-carbazol.

3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl.

10 g 2.2'-Dimethoxy-diphenyl wurden in 400 ccm reiner konz. Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Lösung auf -5° abgekühlt war, ließ man unter Röhren 30 g Äthylnitrat zufließen, wobei zu beachten war, daß die Temperatur 0° nicht überstieg. Die Lösung, die nach beendeter Reaktion rotbraun war, wurde auf zerkleinertes Eis gegossen, wodurch eine lehmblaue, flockige Masse ausgefällt wurde. Abfiltriert und gewaschen, wurde sie in kochendem Eisessig gelöst, aus dem sie in langen Nadeln ausfiel. Nach mehrmaligem Umkristallisieren mit Tierkohle gelangte man zu hellbraunen, feinen Nadeln bei raschem, zu langen, dicken Prismen bei langsamem Erkalten. Schmp. 187° (unkorr.).

0.1816 g Sbst.: 23.5 ccm N (20° , 742 mm). — $C_{14}H_{10}O_{10}N_4$. Ber. N 14.22. Gef. N 14.36.

Entalkylierung des Tetranitro-dimethoxy-diphenyls.

1 g dieses Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyls wurde in der Hitze mit Eisessig in Lösung gebracht und hierauf mit so viel Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) versetzt, daß keine Fällung eintrat. Nach 1-stdg. Erhitzen schied sich ein fein krystallinischer Körper ab, worauf das Erhitzen unterbrochen wurde. Eine entnommene Probe gab mit Kalilauge ein rotes Salz. Da das Biphenol in warmem Eisessig schwerer löslich ist als die Dimethoxyverbindung, konnte das Ende der Reaktion an dem nahezu quantitativ abgeschiedenen Bodenkörper festgestellt werden. Aus verd. Essigsäure krystallisierte die Substanz in grünlich gelben Nadeln. Schmp. 248—249°.

3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl.

10 g *o,o'*-Biphenol wurden in bekannter Weise in 300 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 25 g Äthylnitrat behandelt. Nach 3-stdg. Röhren wurde das Reaktionsprodukt auf zerkleinertes Eis gegossen, der gelbbraune Niederschlag abfiltriert und 3-mal aus Eisessig unter Zusatz von Entfärbungspulver umkristallisiert, wodurch sich undeutlich geformte Krystalle bildeten. Die Substanz wurde jedoch aus verd. Essigsäure in feinen, grüngelben Nadeln erhalten. Schmp. 248—249°.

8.053 mg Sbst.: 1.116 ccm N (20° , 740 mm). — $C_{12}H_6O_{10}N_4$. Ber. N 15.3. Gef. N 15.2.

Das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl wurde nach Borsche und Scholten mit Toluol-*p*-sulfochlorid und Dimethyl-anilin in das 3.3'.5.5'-Tetranitro-diphenylenoxyd überführt. Schwach braunstichige Nadeln. Schmp. 252—253°. Die Überführung von 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl in 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol wurde ebenfalls nach Borsche und Scholten ausgeführt. Der Mischungs-Schmelzpunkt des durch Nitrierung von Carbazol mit Äthylnitrat erhaltenen Tetranitro-carbazols mit dem synthetischen 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol lag bei 289° , woraus auf ihre Identität geschlossen werden kann.

Trinitro-diphenylenoxyd.

10 g Diphenylenoxyd wurden in 300 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter denselben Bedingungen wie in den vorhergehenden Fällen langsam mit 25 g Äthylnitrat versetzt. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktions-

produkt auf zerkleinertes Eis gegossen; der abfiltrierte, hellbraune Niederschlag wurde mehrmals aus Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert. Zur Erzielung gut ausgebildeter Krystalle wurde die Substanz nochmals in Eisessig gelöst, der nachher mit 50-proz. Essigsäure verdünnt wurde. Die Substanz fiel in feinen Blättchen aus. Auch aus sehr wenig Aceton, in welchem sich die Substanz leicht löst, schieden sich beim Zufügen eines Überschusses an Alkohol bei langsamem Erkalten lange, feine, zu Drusen vereinigte Nadeln ab. Schmp. 228° (unkorr.).

4.436 mg Sbst.: 0.564 ccm N (22°, 740 mm). — $C_{12}H_5O_7N_3$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.94.

Trichlor-diphenyl.

2—3 g Trinitro-diphenyl wurden mit 10 ccm Thionylchlorid im Einschlüßrohr 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen; nach längerem Stehen bildete sich ein amorpher Körper, der in verd. Alkohol gelöst wurde, aus dem er sich als lichtbrauner, kristallinischer Niederschlag abschied. Aus Eisessig wurde die Substanz in feinen, farblosen Nadeln erhalten, die auf dem Filter ein asbest-ähnliches Aussehen hatten. Schmp. 55° (unkorr.).

0.1611 mg Sbst.: 0.2688 mg AgCl.
 $C_{12}H_7Cl_3$. Ber. Cl 41.24. Gef. Cl 41.28.

1.3.6.8-Tetrachlor-carbazol.

0.5 g reines Tetranitro-carbazol wurden mit 10 ccm Thionylchlorid im Einschlüßrohr 9 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, worauf sich ein hellgefärberter, amorpher Körper abschied, der, 2-mal aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, farblose, mikroskopisch feine Nadeln lieferte, die bei 168° sinterten und bei 180° schmolzen. Eine Spur Salpetersäure bewirkte in einer Suspension der Substanz in konz. Schwefelsäure eine Violett-, später Rotbraunfärbung.

3.584 mg Sbst.: 0.139 ccm N (12°, 740 mm). — 0.1130 g Sbst.: 0.2134 g AgCl.
 $C_{12}H_5NCl_4$. Ber. N 4.59, Cl 46.58. Gef. N 4.46, Cl 46.73.

130. Harry Raudnitz: Über die Einwirkung von Phosphor-, Arsen- und Antimontrichlorid auf *N*-Dimethyl-anilin.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Wie Michaelis und Schenk¹⁾ gezeigt haben, wirkt Phosphortrichlorid auf Dimethyl-anilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht ein, indem sich die primäre und tertiäre Substitutionsverbindung, das [Dimethylamino-phenyl]-phosphinchlorid, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$, bzw. Tris-[dimethylamino-phenyl]-phosphin, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3P$, bildet. Ihre Trennung konnten sie durch konz. Natronlauge bewirken.

Michaelis und Rabinerson²⁾ haben nun die entsprechende Einwirkung des Arsentrichlorids auf Dimethyl-anilin untersucht und gefunden, daß dieses Chlorid bei weitem leichter einwirkt, so daß weder ein

¹⁾ A 260, 1 [1890].

²⁾ A. 270, 139 [1892].