

182. Ioan Tănăsescu und Ioan Nanu: Über Nitrone. Kondensation von Aryl-Nitrosoverbindungen mit Dinitro- und Trinitrotoluolen.

[Aus d. organ. chem. Laborat. d. Universität Cluj, Rumänien.]

(Eingegangen am 25. März 1939.)

Zahlreiche Forscher¹⁾ haben in letzter Zeit gezeigt, daß durch Einwirkung von Nitrosokörpern auf Substanzen mit aktivem Methylen sogenannte „Nitrone“ entstehen können, die durch die funktionelle Gruppe $R \cdot CH:N(:O) \cdot R'$ gekennzeichnet sind. Dieses Verhalten veranlaßte uns anzunehmen, daß auch durch aktive Methyle Stoffe von der Art der Nitrone entstehen können. Die Reaktivität aktiver Methyle gegenüber Nitrosokörpern wurde vor allem von F. Sachs und Mitarbeitern²⁾ untersucht. In allen Fällen jedoch, die von Sachs und zahlreichen späteren Forschern studiert worden waren, war man der Ansicht, daß ein Azomethinderivat $R \cdot CH:N \cdot R'$ entstehe. Da aber die Analysen meist zu wenig Kohlenstoff und entsprechend zu viel Sauerstoff ergaben, sind fast alle Forscher dieser Schwierigkeit aus dem Weg gegangen, indem sie noch ein Wassermolekül annahmen. Diese Beobachtungen bestärkten uns in der Ansicht, daß es sich in diesen Fällen nur um Nitrone handeln könne; wir begannen daher eine systematische Untersuchung dieser Verhältnisse.

Um die Nitrone zu erkennen, beschränkten wir uns nicht nur auf die Prüfung der analytischen Werte, sondern suchten auch nach einem charakteristischen Verhalten derselben. Tatsächlich haben bereits O. L. Brady und F. Dunn³⁾ gezeigt, daß die *N*-Methyl-Äther der Aldoxime ($R \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$), die funktionell mit den Nitronen identisch sind, durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid auf wenige Grade unter dessen Siedepunkt eine Beckmannsche Umlagerung erfahren, indem sie in die entsprechenden *N*-substituierten Amide übergehen: $R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Wir konnten uns überzeugen, daß man durch Verlängerung des Erhitzens oder durch Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat, direkt die *N*-Acetyl-Derivate der substituierten Amide erhält der Formel: $R \cdot CO \cdot N \begin{smallmatrix} R \\ \diagup \\ CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$.

Soll das substituierte Amid nicht acetyliert werden, so führen wir die Umlagerung nach den Angaben von Beckmann⁴⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid aus. Mit Hilfe dieser Reaktionen kann man vollständige Sicherheit über die Entstehung der Nitrone erlangen.

Unsere Versuche, durch direkte Kondensation von *o*-, *m*- und *p*-Nitrotoluol mit Nitroso- und *p*-Dimethyamino-nitroso-benzol Nitrone zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Wir erhielten immer die Ausgangssubstanzen. [2-Nitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron, $(o)O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_5$ (I), wurde nach den Angaben von E. Bamberger⁵⁾ und Beckmann⁶⁾ hergestellt. Wir haben gezeigt, daß es sich durch Einwirkung von Acetylchlorid oder durch Alkali in *o*-Nitro-benzanilid, $(o)O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (II), um-

¹⁾ A. Schönberg u. R. Michaelis, Journ. chem. Soc. London **1937**, 627; E. Bergman, Idem, **1937**, 1628; P. Pfeiffer u. E. Milz, B. **71**, 272 [1938]; F. Kröhnke, B. **71**, 2583 [1938]. ²⁾ F. Sachs u. R. Kempf, B. **35**, 1224 [1902] usw.

³⁾ O. L. Brady u. F. Dunn, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2411.

⁴⁾ B. **23**, 3331 [1890].

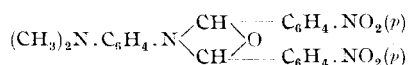
⁵⁾ B. **39**, 4254 [1906].

⁶⁾ A. **367**, 275 [1909].

lagert, identisch mit der von Pictet und Gonset⁷⁾ hergestellten Substanz. Man erhält durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Nitron I das *N*-Acetyl-*o*-nitro-benzanilid, (*o*) O₂N.C₆H₅.CO.N< $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (III). Verbindung III erhält man auch durch direkte Acetylierung des *o*-Nitrobenzanilids (II), das entweder durch Umlagerung des Nitrons I oder durch direkte Synthese bereitete worden ist. Durch Verseifung von III erhält man das *o*-Nitro-benzanilid (II). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Nitron I erhält man das Phenylhydrazon des *o*-Nitro-benzaldehyds.

Mit den entsprechenden *m*- und *p*-Nitro-Derivaten konnten dieselben Reaktionen durchgeführt werden (s. den Versuchsteil).

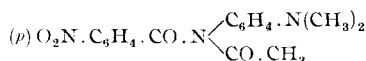
[4-Nitro-phenyl]-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron, (*p*) O₂N.C₆H₄.CH:N(:O).C₆H₄N.(CH₃)₂ (IV), ist schon lange bekannt. Es wurde zuerst von F. Sachs und Barschall⁸⁾ durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf *p*-Nitroso-dimethylanilin gewonnen. Die Verfasser fanden einen Schmp. von 212° und, auf die analytischen Daten, die nicht einem Anil entsprechen, gestützt, gaben sie ihr folgende Formel:



Später fanden F. Barrow und E. D. Griffiths⁹⁾ den Schmp. 201° und gaben dem Stoff die Formel IV eines Nitrons. E. Bergmann und J. Hervey¹⁰⁾ fanden den Schmp. 206° und hielten es für ein Anil, das mit dem durch Kondensation von *p*-Nitro-benzaldehyd mit *p*-Dimethyl-phenylen-diamin erhaltenen isomer ist. Vor kurzem fand F. Kröhnke¹¹⁾ den Schmp. 206°; er hält es für ein Nitron.

Wir wiederholten die Synthese von Bergmann und Hervey¹⁰⁾ und fanden dabei, daß die Substanz den von F. Sachs⁸⁾ angegebenen Schmp. 212° hat. Die direkte Kondensation des *p*-Nitro-toluols mit *p*-Nitroso-dimethylanilin gelang nicht.

Die Versuche, die Substanz entweder durch Einwirkung von Acetylchlorid oder durch PCl₅ umzulagern, führten zu keinem klaren Ergebnis. Wir konnten beobachten, daß hier ein ganz allgemeines Verhalten vorliegt, das heißt, daß alle Nitrone, welche ein *N*-Dimethylamino-phenyl-Radikal besitzen, sich nicht glatt in die entsprechenden Anilide umlagern lassen. Zweifellos findet aber die Umlagerung statt, weil das Nitron IV unter Einwirkung von Essigsäure-anhydrid das Acetylderivat des Benzanilids



(V), vom Schmp. 160° liefert.

[2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron, (O₂N)₂C₆H₃.CH:N(:O).C₆H₅ (VI), wurde von F. Barrow, E. Griffiths und E. Bloom¹²⁾ entweder durch Kondensation von 2,4-Dinitro-benzylchlorid mit Nitrosobenzol oder von

⁷⁾ C. 1897 I, 413.

⁸⁾ B. 35, 1238 [1902].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 119, 212 [1921].

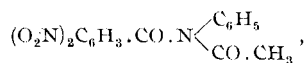
¹⁰⁾ B. 62, 893 [1929].

¹¹⁾ B. 71, 2593 [1938].

¹²⁾ F. Barrow u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London 121, 1713 [1922].

2,4-Dinitro-benzaldehyd mit β -Phenyl-hydroxylamin synthetisiert. Die Verfasser erhielten durch Hydrolyse mit Salzsäure 2,4-Dinitro-benzaldehyd, *p*-Chloranilin und 2,4-Dinitro-benzanilid. Dadurch erbrachten sie den Beweis, daß die Nitrone bei saurer Hydrolyse die entsprechenden Aryl-Aldehyde liefern und daß auch unter diesen Bedingungen eine Umlagerung in Anilid erfolgt. Die Bildung von *p*-Chloranilin beweist, daß die Nitrone sich analog den *N*-Oxyden verhalten, die unter Einwirkung von konz. Salzsäure Sauerstoff abgeben und kernhalogenierte Derivate ergeben.

Wir konnten uns überzeugen, daß man durch Kondensation von 2,4-Dinitro-toluol mit Nitroso-benzol, sowohl in Gegenwart von Na_2CO_3 als auch von Piperidin, dasselbe Nitron (IV) erhält und nicht das Anilderivat, wie man nach den Arbeiten von F. Sachs und Mitarbeitern annehmen müßte. Alle diese, entweder mit Hilfe unserer Methode oder durch diejenige von Barrow⁹⁾ gewonnenen Nitrone lagern sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid in die entsprechenden Anilide, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (VII), um. Zur Sicherstellung ihrer Identität wurde die Substanz VII direkt durch Kondensation von 2,4-Dinitro-benzoylchlorid mit Anilin dargestellt. Die Nitrone VI, die nach einer dieser Methoden erhalten wurden, bilden unter Einwirkung von Essigsäure-anhydrid das *N*-Acetyl-Derivat,



(VIII) des entsprechenden Anilids VII. Substanz VIII erhält man durch direkte Acetylierung des Benzanilids VII.

In ganz entsprechender Weise konnte das schon von Barrow¹²⁾ auf gewöhnlichem Wege synthetisierte [2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-tolyl-nitron, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (IX), dargestellt und umgelagert werden (s. Versuchsteil).

[2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XII), wurde zuerst von F. Barrow¹²⁾ beschrieben, der es durch Kondensation von 2,4-Dinitro-benzylchlorid mit *p*-Nitroso-dimethylanilin in roten Nadeln vom Schmp. 194° erhielt. Sie verglichen es aber nicht mit dem von Sachs und Kempf¹³⁾ aus 2,4-Dinitro-toluol und *p*-Nitroso-dimethylanilin erhaltenen Stoff vom Schmp. 193°, der von diesen für ein Anil + H_2O gehalten wurde. Nach Sachs haben alle Forscher¹⁴⁾, die die Kondensation von 2,4-Dinitro-toluol mit *p*-Nitroso-dimethylanilin untersucht haben, angenommen, daß sich dabei das entsprechende Anil + H_2O bildet.

Wir konnten uns aber überzeugen, daß tatsächlich das von Barrow¹²⁾ beschriebene Nitron entsteht. Durch Kondensation in Pyridin in Gegenwart von Jod (nach S. Secăreanu¹⁵⁾, oder sogar nach Sachs¹³⁾ (Na_2CO_3 , aber nur $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen und wiederholtes Umkrystallisieren) erhält man die gleiche Substanz wie nach der Methode von Barrow¹²⁾. Bei der Synthese von Sachs bildet sich zuerst das Nitron in vollkommener Übereinstimmung mit dessen Beobachtung, daß im ersten Augenblick eine braune Substanz entsteht. Sehr wahrscheinlich bildet sich neben dem Nitron, durch

¹³⁾ B. **35**, 1226 [1902].

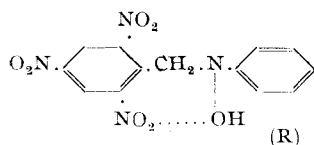
¹⁴⁾ Knoevenagel, Journ. prakt. Chem. [2], **89**, 49 [1914]; Al Lowy u. Bl. Westcott, Amer. chem. Journ. **42**, 849 [1920]; G. M. Bennett u. E. v. Bell, Organ. Syntheses **12**, 30 [1932] (C. **1933** I, 51).

¹⁵⁾ B. **64**, 834 und 837 [1931].

längeres Erhitzen mit Na_2CO_3 , auch das Anilid, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XIII), und zwar durch Umlagerung unter dem Einfluß von Soda. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß unter Einwirkung von Na_2CO_3 ein Teil des Nitron-Sauerstoffs unter Anilbildung $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XIV) entfernt wird. Wir haben das Anilid XIII direkt durch Kondensation von 2.4-Dinitro-benzoylchlorid¹⁶⁾ mit *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin erhalten. Wir haben aber auch das Anil XIV durch Kondensation von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin hergestellt. Die Substanz bildet dunkelviolette Nadeln, schmilzt bei 209.5^0 und unterscheidet sich vollkommen von der durch Kondensation nach Sachs erhaltenen, der die Verfasser die Formel XIV geben. Ihr Verhalten stimmt tatsächlich in diesem Fall mit der Struktur vollkommen überein, und die saure Hydrolyse führt quantitativ zu 2.4-Dinitro-benzaldehyd, zum Unterschied vom Sachsschen Produkt, wo die Ausbeute an 2.4-Dinitro-benzaldehyd ganz gering ist, und zwar ungefähr 24—32%. Gestützt auf die analytischen Daten der oben angegebenen Verfasser sowie auch auf unsere eigenen, kamen wir zu der Schlußfolgerung, daß sich bei unserer Synthese (Pyridin + Jod) ausschließlich das Nitron XII bildet, während bei der Synthese von Sachs (5-stdg. Kochen mit Na_2CO_3) neben dem Nitron noch andere Produkte, und zwar sehr wahrscheinlich das Anilid XIII durch Umlagerung des Nitrons XII unter Einwirkung von Alkalien sowie auch Anil XIV durch Entfernung des Nitron-Sauerstoffs entstehen. Dies stimmt mit der Beobachtung von Sachs, daß sich im ersten Augenblick eine braune Substanz bildet sowie auch mit unserer Beobachtung, daß man durch nur $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen ein fast reines Nitron vom Schmp. 194^0 erhält, vollkommen überein.

Da das Nitron XII die Gruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ enthält, lagert es sich unter Einwirkung von Acetylchlorid oder PCl_5 nicht glatt um. Wenn man aber, ganz gleich welches Nitron (sogar das von Sachs durch 5-stdg. Kochen mit Na_2CO_3 erhaltene Rohprodukt) 80 Minuten mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid behandelt, erhält man in allen Fällen das *N*-Acetyl-Derivat des Benzanilids $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (XV). Man erhält XV auch durch direkte Acetylierung des Anilids XIII. Das Acetyl-derivat XV regeneriert durch Verseifung das Anilid (XIII). Dadurch wurde endgültig bewiesen, daß man bei der klassischen Synthese von Sachs, also durch Kondensation von Polynitrotoluolen mit Nitrosokörpern tatsächlich Nitrone erhält.

Um uns von der Allgemeingültigkeit dieses Verhaltens zu überzeugen, studierten wir die Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Nitrosobenzol,



die zuerst von Dan Rădulescu und I. Petreanu¹⁷⁾ ausgeführt wurde. Die Verfasser glauben, daß bei dieser Kondensation ein innerer organischer

¹⁶⁾ Cohen u. Armes, Journ. chem. Soc. London **89**, 1480 [1906].

¹⁷⁾ I. Petreanu, Dissertat. Nr. 73. Chem. Institut d. Universität Cluj (Rumänien).

Komplex obenstehender Formel entsteht. Die Substanz ist verschieden von dem Azomethinderivat, das aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd + Anilin erhalten wird¹⁵⁾. Unsere unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuche lieferten regelmäßig das von D. Rădulescu und I. Petreanu¹⁷⁾ erhaltene Produkt, Schmp. 147—148° (unt. Explosion). Wir konnten aber mit Sicherheit beweisen, daß hier ein Nitron, $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{N}(\text{:O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (XVI), vorliegt, da durch Acetylchlorid Umlagerung ins Anilid, $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (XVII), erfolgt, was nach der obigen Formel unmöglich wäre. Das Anilid XVII wurde auch direkt durch Kondensation des Chlorids der Trinitrobenzoesäure mit Anilin erhalten.

Durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid geht das Nitron (XVI) in das *N*-Acetyl-Derivat $(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (XVIII) über, das mit dem durch direkte Acetylierung des Anilids XVIII erhaltenen Produkt identisch ist.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß man das Nitron XVI nicht durch direkte Kondensation des Trinitrobenzaldehyds mit β -Phenyl-hydroxylamin erhalten kann, obwohl dies die gebräuchlichste Methode zur Darstellung der Nitrone ist. Auch aus Trinitrobenzylchlorid und Nitrosobenzol erhält man Verb. XVI nicht, sondern nur durch Kondensation des Trinitrotoluols mit Nitrosobenzol. Dieses Verhalten steht in enger Beziehung mit dem Bildungsmechanismus der Nitrone. Auf diesen Mechanismus sowie auf die von D. Rădulescu und I. Petreanu¹⁷⁾ angestellten theoretischen Betrachtungen werden wir demnächst zurückkommen.

Beschreibung der Versuche.

[2.Nitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron (I).

Synthese nach Beckmann⁶⁾ und Bamberger⁵⁾. Schmp. 94°.

Umlagerung in *o*-Nitro-benzanilid:

a) Unter Einwirkung von Acetylchlorid. Man kocht 1 g Nitron I, suspendiert in 10 ccm Benzol 10 Min. mit 2 g Acetylchlorid. Beim Abkühlen scheidet sich *o*-Nitro-benzanilid aus (II)⁷⁾. Wenn man das Nitron ohne Zusatz eines Lösungsmittels mit Acetylchlorid behandelt, verläuft die Reaktion sehr heftig.

b) Unter Einwirkung von Alkalien. Man löst 0.5 g Nitron I in 8 ccm warmem 96-proz. Alkohol, behandelt mit einigen Tropfen 20-proz. Kalilauge und erwärmt leicht. Die Lösung färbt sich braun. Beim Einengen scheidet sich ein unreiner Stoff aus, der durch Kochen mit Tierkohle in 96-proz. Alkohol *o*-Nitro-benzanilid (II) ergibt. Schmp. 155°.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid: Man kocht 5 g Nitron I, 15 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreies Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade, gießt in Wasser, filtriert und kristallisiert aus Alkohol um. Man erhält reines *N*-Acetyl-*o*-nitro-benzanilid (III), Schmp. 112—113°.

5.954 mg Sbst.: 13.816 mg CO₂, 2.340 mg H₂O. — 5.748 mg Sbst.: 5.10 ccm N (19°, 725 mm).

C₁₅H₁₂O₄N₂. Ber. C 63.38, H 4.25, N 9.86. Gef. C 63.29, H 4.39, N 10.01.

Dasselbe Acetylderivat III erhält man bei direkter Acetylierung von *o*-Nitro-benzanilid (II) (durch direktes Erhitzen von *o*-Nitro-benzoesäurechlorid mit Anilin in Benzol dargestellt) durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade.

Die Verseifung des Acetylderivats III, sowohl in saurer Lösung (0.5 g in Alkohol gelöste Substanz + 4—5 Tropfen konz. HCl, 15 Min. Kochen) als auch in alkalischer (1 g Substanz, gelöst in 10 ccm Alkohol, + 3 ccm 20-proz. Kalilauge, 10 Min. Kochen) führt zu fast reinem *o*-Nitro-benzanilid (II).

Durch Kochen des Nitrons I mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht das Phenylhydrazon des *o*-Nitro-benzaldehyds. Schmp. 152°.

[3-Nitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron (I, (*m*) O_2N —.).

Synthese nach Plancher und Piccinini¹⁸); Schmp. 151°.

Die Umlagerung in *m*-Nitro-benzanilid mittels Acetylchlorids wird genau wie vorher durchgeführt. Das *m*-Nitro-benzanilid wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 153—154°. Es ist identisch mit dem von Schotten¹⁹) und Johnson²⁰) erhaltenen Stoff.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid führt unter den vorgenannten Bedingungen zu dem Acetylderivat des *m*-Nitro-benzanilids. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmp. 86.5°.

7.383 mg Sbst.: 6.770 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{15}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 9.86. Gef. N 9.93.

Die Verseifung (s. vorher) regeneriert *m*-Nitro-benzanilid. Durch Kochen des Nitrons mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht das Phenylhydrazon des *m*-Nitro-benzaldehyds. Schmp. 121°.

[4-Nitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron (I, (*p*) O_2N —.).

Synthese nach F. Barrow und E. D. Griffiths⁹); Schmp. 182°.

Die Umlagerung unter Einwirkung von Acetylchlorid erfolgt wie beschrieben. Man erhält *p*-Nitro-benzanilid, Schmp. 210—211°, das mit dem von Barsilowski²¹) erhaltenen identisch ist. Die auf übliche Weise ausgeführte Acetylierung des Nitrons mit Essigsäure-anhydrid liefert das *N*-Acetyl-Derivat des *p*-Nitro-benzanilids; aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 137—138°. Dieses kann auch durch direkte Acetylierung von *p*-Nitro-benzanilid erhalten werden.

5.965 mg Sbst.: 13.892 mg CO_2 , 2.234 mg H_2O . — 5.210 mg Sbst.: 4.606 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{15}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 63.38, H 4.25, N 9.86. Gef. C 63.51, H 4.19, N 9.83.

Das Nitron gibt auch Phenylhydrazin in siedendessigsaurer Lösung das Phenylhydrazon des *p*-Nitro-benzaldehyds. Schmp. 159°.

[4-Nitro-phenyl]-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron (IV).

Synthese nach der Methode von Bergmann und Hervey¹⁰).

Die direkte Acetylierung (0.3 g Sbst. + 10 ccm Essigsäure-anhydrid + 0.2 g wasserfreies Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt)

¹⁸) Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **14** II., 41 [1905] (C. **1905** II., 764)

¹⁹) B. **21**, 2245 [1888].

²⁰) Amer. chem. Journ. **28**, 1460 [1906].

²¹) C. **1892** I., 58.

führt zu *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-nitro-benzoyl]-*N'*-acetyl-*p*-phenylen-diamin (V). Schmp. 160°, aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist ziemlich schwer rein zu erhalten.

4.550 mg Sbst.: 5.600 mg N (23°, 722 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 12.86. Gef. N 13.19.

[2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron (VI).

Kondensation von 2,4-Dinitro-toluol mit Nitrosobenzol.

1) Man löst in der Wärme 3 g Dinitrotoluol und 1.8 g Nitrosobenzol in 20 ccm Alkohol und kocht $\frac{1}{2}$ Stde. Während des Kochens läßt man tropfenweise 2 ccm konz. Sodalösung zufließen. Die Lösung färbt sich intensiv braun. Man filtriert in der Wärme, um das Na_2CO_3 abzuscheiden. Die oft ölige Substanz, welche sich absetzt, krystallisiert durch Reiben allmählich. Man läßt 2—3 Stdn. stehen und filtriert. Das Rohprodukt besteht aus 3 Stoffen: 2,4-Dinitro-nitron VI, 2,4-Dinitro-benzanilid (VII) und nicht umgesetztes 2,4-Dinitro-toluol.

Zur Trennung behandelt man mit Chloroform in der Kälte; 2,4-Dinitro-benzanilid (VII) bleibt ungelöst. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 196°. Die Substanz ist mit der von Barrow¹⁹⁾ bei der Spaltung von Nitron VI mit HCl erhaltenen identisch.

Beim Einengen im Vak. und in der Kälte setzt sich gelbes 2,4-Dinitro-nitron VI ab; Schmp. 151° aus Alkohol. Im letzten Teil der Lösung befindet sich ein Gemisch von 2,4-Dinitro-nitron VI und 2,4-Dinitro-toluol. Man kann das Dinitrotoluol abscheiden, indem man das Nitron mit Hilfe von Phenylhydrazin als Hydrazon des 2,4-Dinitro-benzaldehyds abscheidet.

2) Man löst 3 g 2,4-Dinitro-toluol und 2.5 g Nitrosobenzol in siedendem Alkohol auf und gibt 10 Tropfen Piperidin zu. Nach 20 Min. langem Kochen wird filtriert. Das anfangs abgeschiedene Öl krystallisiert allmählich. Die Trennung der Krystalle vom öligen Teil geschieht durch Behandlung mit 3—5 ccm Alkohol, der das Öl löst. Die Krystalle werden aus Alkohol umgelöst, Schmp. 151°. Bei dieser Synthese bildet sich kein 2,4-Dinitro-benzanilid.

4.371 mg Sbst.: 8.694 mg CO_2 , 1.250 mg H_2O . — 4.250 mg Sbst.: 5.488 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{13}H_9O_5N_3$. Ber. C 54.35, H 3.16, N 14.64. Gef. C 54.25, H 3.20, N 14.58.

Umlagerung in Anilid mittels Acetylchlorids: Ungefähr 0.5 g Nitron VI werden direkt oder in 5 ccm Aceton suspendiert mit 5 ccm Acetylchlorid behandelt. Man kocht 3—4 Min. und gießt in Wasser. Gelblich-weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 196°, identisch mit dem Anilid, welches direkt aus 2,4-Dinitro-benzoyl-chlorid und Anilid erhalten wird.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid: 1 g Nitron VI kocht man 40 Min. in 10 ccm Essigsäure-anhydrid oder man fügt den genannten Mengen noch 0.6 g wasserfreies Natriumacetat zu und beläßt 1 Stde. auf dem Wasserbade. Dann gießt man in Wasser und krystallisiert aus Alkohol um: Farblos, Schmp. 182° (VIII).

4.553 mg Sbst.: 9.137 mg CO_2 , 1.432 mg H_2O . — 3.345 mg Sbst.: 3.90 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 54.70, H 3.36, N 12.77. Gef. 54.76, H 3.52, N 12.92.

Das aus dem Nitron erhaltene Acetylderivat VIII ist identisch mit aus 2,4-Dinitro-benzanilid und Essigsäure-anhydrid hergestellten.

Durch Verseifung des Acetylderivats VIII erhält man in allen Fällen ein vollkommen reines 2,4-Dinitro-benzanilid (VII).

[2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-tolyl-nitron (IX).

3 g Dinitrotoluol und 2 g *p*-Nitroso-toluol löst man in der Wärme in 20 ccm Alkohol, fügt 4 ccm gesätt. Sodalösung zu und kocht sofort 15 Min. Man filtriert, um das Carbonat abzutrennen. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Lösung ein Öl ab, das aber durch Reiben allmählich krystallisiert. Durch 2-maliges Behandeln des Rohprodukts mit kaltem Chloroform hinterbleibt ungelöstes 2,4-Dinitro-benzoesäure-*p*-toluidid (X), Schmp. 215°. Beim Einengen der filtrierten Lösung scheidet sich das Nitron IX aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 169° schmilzt.

4.692 mg Sbst.: 9.570 mg CO₂, 1.600 mg H₂O. — 6.340 mg Sbst.: 7.93 ccm N (23°, 729 mm).

C₁₄H₁₁O₅N₃. Ber. C 55.81, H 3.68, N 13.96. Gef. C 55.63, H 3.81, N 13.84.

Umlagerung in 2,4-Dinitro-benzoesäure-*p*-toluidid (X): Ungefähr 0.5 g Nitron IX werden in 5 ccm Aceton suspendiert. Man fügt 5 ccm Acetylchlorid zu, kocht 3 Min., gießt in Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Schwach gelbe Nadeln. Schmp. 215°. Identisch mit dem Toluidid, das aus 2,4-Dinitro-benzoylchlorid und *p*-Toluidin erhalten wird (X).

4.858 mg Sbst.: 9.968 mg CO₂, 1.602 mg H₂O.

C₁₄H₁₁O₅N₃. Ber. C 55.81, H 3.68. Gef. C 55.96, H 3.69.

2,4-Dinitro-benzoesäure-*N*-acetyl-*p*-toluidid (XI).

1 g [2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-tolyl-nitron (IX) löst man in 10—15 ccm Essigsäure-anhydrid auf und fügt 0.6 g wasserfreies Natriumacetat hinzu. Man läßt 1 Stde. auf dem Wasserbad stehen, gießt in Wasser und krystallisiert aus Alkohol um; nach Kochen mit Tierkohle erhält man feine, farblose Nadeln.

4.870 mg Sbst.: 5.44 ccm N (23°, 726 mm).

C₁₆H₁₃O₆N₃. Ber. N 12.25. Gef. N 12.31.

Kondensation von 2,4-Dinitro-toluol mit *p*-Nitroso-dimethylanilin.

1) Man löst äquimolekulare Mengen von Dinitrotoluol und *p*-Nitroso-dimethylanilin in möglichst wenig warmem Pyridin auf, fügt etwa 0.2 g Jod auf 4 g Dinitrotoluol und läßt im Dunkeln stehen. Nach 4—5 Tagen haben sich feine dunkel-rot-violette Nadeln abgeschieden. Aus Alkohol (sehr wenig löslich) erhält man braune, seidige Nadeln. Schmp. 194°. Die Analysenwertestimmen auf [2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron (XII).

5.015 mg Sbst.: 10.090 mg CO₂, 1.770 mg H₂O. — 5.795 mg Sbst.: 8.97 ccm N (24°, 722 mm).

C₁₅H₁₄O₆N₄. Ber. C 54.55, H 4.27, N 16.98. Gef. C 54.87, H 3.94, N 16.90.

2) Arbeitet man nach Sachs¹⁷⁾, erhitzt aber statt 5 Stdn. nur ½ Stde., so erhält man eine braune Masse, die nach wiederholtem Waschen mit heißem Wasser, um unverändertes Dinitrotoluol und *p*-Nitroso-dimethylanilin zu beseitigen, und wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton + Alkohol, Alkohol und endlich Benzol, dasselbe Nitron XII liefert.

5.182 mg Sbst.: 10.365 mg CO₂, 1.837 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₆N₄. Ber. C 54.55, H 4.27. Gef. C 54.53, H 3.96.

Die Umlagerung unter Einwirkung von Acetylchlorid geht nicht glatt vonstatten.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Nitron XII: Man kocht 10 g Nitron XII (Synthese nach Sachs¹³), 5 stdg. Kochen), nachdem man es einmal aus Alkohol umkrystallisiert und gut getrocknet hat, in 70 ccm Essigsäure und 6 g wasserfreiem Natriumacetat, 80 Min. auf dem Drahtnetz (Luftkühler). Man gießt dann in 400 ccm Wasser. Nach 12-stdg. Stehenlassen filtriert man und läßt den Niederschlag gut trocknen (braunschwarze Farbe). Man löst 5 g dieses rohen acetylierten Produktes in 50 ccm Benzol auf, fügt, ohne auf die ungelösten Teile zu achten, 2 g Tierkohle hinzu und kocht 15 Min. Die filtrierte Benzollösung versetzt man in der Kälte vorsichtig mit Benzin (Sdp. 100—120°). Es entsteht eine gallertartige Fällung. Wenn durch Zusatz von Benzin keine Fällung mehr entsteht, filtriert man. Durch vorsichtiges Abdunsten der Lösung bei 60—70° setzen sich Krystalldrusen in einer öligen Masse ab. Nach völliger Verflüchtigung behandelt man das Rohprodukt, das aus Krystallen und öligen Anteilen besteht, in der Kälte mit wenig Alkohol, der das Öl auflöst. Die krystallinische Masse liefert aus Alkohol schwach gelbe Krystalle; Schmp. 206°. Die analytischen Daten entsprechen dem *N*-Acetyl-Derivat XV.

3.965 mg Sbst.: 7.963 mg CO₂, 1.436 mg H₂O. — 4.212 mg Sbst.: 5.59 ccm N (21°, 728 mm).

C₁₇H₁₆O₆N₄. Ber. C 54.84, H 4.33, N 15.06. Gef. C 54.77, H 4.05, N 14.76.

N,N-Dimethyl-*N'*-[2.4-dinitro-benzoyl]-*p*-phenylendiamin (XIII).

Wird durch Kondensation von 2.4-Dinitro-benzoylchlorid¹⁶) mit *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin in Benzollösung, in der Kälte, erhalten. Es entsteht eine Fällung. Man krystallisiert aus Aceton um. Rotviolette Nadeln, Schmp. 240°.

4.518 mg Sbst.: 9.030 mg CO₂, 1.630 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₅N₄. Ber. C 54.55, H 4.27. Gef. C 54.52, H 4.03.

Acetylderivat der Verbindung XIII (XV).

0.5 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-[2.4-dinitro-benzoyl]-*p*-phenylendiamin werden mit 0.3 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Essigsäure-anhydrid 45 Min. gekocht. Krystalle aus Alkohol, Schmp. 206°.

4.615 mg Sbst.: 9.233 mg CO₂, 1.714 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₆N₄. Ber. C 54.84, H 4.33. Gef. C 54.56, H 4.15.

Die Verseifung des Acetylderivats XV geschieht durch Lösen von 0.1 g in warmem Alkohol, Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure und etwa 15 Min. langes Kochen. Nach Abkühlung neutralisiert man mit NH₄OH. Es scheidet sich das Benzanilid XIII in weichselroten Nadeln ab, Schmp. 240° Identisch mit den Aniliden, welche man durch die vorher beschriebenen Methoden erhält.

N,N-Dimethyl-*N'*-[2.4-dinitro-benzal]-*p*-phenylendiamin (XIV).

Durch Kondensation von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin in Benzollösung unter schwachem Erhitzen erhält man Verbindung XIV, die aus Pyridin + Alkohol dunkelviolette Nadeln bildet. Schmp. 209.5°.

3.292 mg Sbst.: 6.950 mg CO₂, 1.281 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₄N₄. Ber. C 57.32, H 4.49. Gef. 57.58, H 4.35.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron (XVI).

1) Zu einer kochenden Lösung von 4.5 g Trinitrotoluol + 2.5 g Nitrosobenzol in 25 ccm Alkohol fügt man langsam 2 ccm konz. Na_2CO_3 -Lösung. Nach 10 Min. langem Kochen filtriert man. Durch Abkühlen und Reiben setzen sich Krystalle ab. Ölig ausgeschiedene Anteile werden durch Behandeln mit Äther entfernt. Nach Umkrystallisation aus Aceton: Schmp. 147—148° unter stürmischer Zersetzung.

2) Zu einer siedenden Lösung von 2 g Trinitrotoluol und 1.5 g Nitrosobenzol in 15 ccm Alkohol fügt man 10 Tropfen Piperidin und kocht 2 Min. Die Lösung färbt sich intensiv rot und die Substanz setzt sich teilweise schon im Kolben ab. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Chloroform gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert: Schmp. 147—148°.

3) Man löst 2.3 g Trinitrotoluol und 1.6 g Nitrosobenzol in 8 ccm Pyridin und fügt 0.1 g Jod hinzu. Nach etwa 3 Stdn. beginnen sich Krystalle abzusetzen. Nach 10—12 Stdn. filtriert man, wäscht mit wenig Chloroform und krystallisiert aus Aceton um.

4.240 mg Sbst.: 7.297 mg CO_2 , 0.790 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 46.99, H 2.42. Gef. C 46.94, H 2.08.

Bemerkung. Die Analyse ist wegen der Explosivität der Substanz sehr schwierig. Man verfährt wie folgt: Man bringt zwischen die Substanz und das vordere Ende des Rohres (Mikromethode von Pregl) drei Stopfen aus Silberwolle, erhitzt in üblicher Weise das Rohr allmählich bis in die Nähe der Substanz und bewirkt mit einer kleinen Flamme die Explosion der Substanz. Dann beginnt man wieder mit der Verbrennung des Rohrendes (Sbst. 3—4 mg).

Umlagerung in Trinitrobenzanilid (XVII): Man suspendiert 0.3 g Nitron XVI in 5 ccm Aceton und fügt 3 ccm Acetylchlorid zu. Man erhitzt 5 Min. und gießt dann ins Wasser. Schwachgelbe, seidige Nadeln aus Alkohol. Schmp. 229—230° (dunkelrote Schmelze).

Direkt synthetisch wird das Anilid XVII durch Kondensation des Chlorids der Trinitrobenzoesäure mit Anilin in Benzol in der Kälte hergestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 229—230°.

5.321 mg Sbst.: 9.224 mg CO_2 , 1.027 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 46.99, H 2.42. Gef. C 47.28, H 2.16.

Das Acetylderivat des Trinitrobenzanilids XVIII kann man auf direktem Wege durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Trinitronitron XVI nicht erhalten, weil dieses durch Erhitzen in wasserfreiem Medium Stickoxyd verliert. Wir sind stufenweise vorgegangen: Man suspendiert 1 g Nitron XVI in 20 ccm Aceton und kocht 5 Min. mit 15 ccm Acetylchlorid. Alsdann fügt man 20 ccm Essigsäure-anhydrid zu und läßt auf dem Wasserbade stehen, und zwar in einem Gefäß mit Luftkühler, der die Verflüchtigung des Acetons nicht verhindert. Das Rohprodukt gießt man ins Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Weiße Nadeln. Schmp. 206—207°.

5.792 mg Sbst.: 10.300 mg CO_2 , 1.420 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$. Ber. C 48.13, H 2.69. Gef. C 48.50, H 2.74.

Man erhält immer das gleiche *N*-Acetyl-Derivat, gleichgültig ob man von einem durch Umlagerung des Nitrons oder durch direkte Synthese erhaltenen Trinitrobenzanilid XVIII ausgeht.