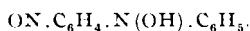


95. Ioan Tănăsescu und Ioan Nanu: Über Nitrone, II. Mitteil.: Kondensation von Aryl-nitrosoverbindungen mit Dinitrotoluol.

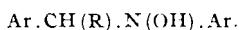
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Cluj, Rumänien.]
(Eingegangen am 7. März 1942.)

In einer früheren¹⁾ Mitteilung ist gezeigt worden, daß man durch Kondensation von Polynitrotoluolen mit Aryl-nitrosoverbindungen in den meisten Fällen Nitrone und keine Azomethinderivate erhält, wie alle Autoren bisher behaupten.

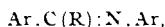
Was den Mechanismus der Nitronbildung durch Kondensation von Stoffen mit aktiven Methyl- oder Methylengruppen und Nitrosoverbindungen anbetrifft, so hängt dieser nach unserer Ansicht mit der großen Aktivität der Doppelbindung zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom der Nitrosogruppe — N:O zusammen. Bekanntlich kondensiert sich Nitrosobenzol dank dieser Neigung zur Reaktion bei Einwirkung von Schwefelsäure mit sich selbst und liefert eine Verbindung vom β-Hydroxylamin-Typus²⁾:



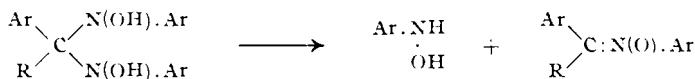
In Gegenwart von Stoffen mit aktivem Wasserstoff bildet sich durch Anlagerung an die heterogene Doppelbindung der Nitrosogruppe als Zwischenprodukt immer ein Stoff vom β-Hydroxylamin-Typ:



Ausgehend von dieser Verbindung sind zwei Reaktionen möglich: a) Entweder sie spaltet ein Mol. Wasser ab und gibt eine Verbindung vom Azomethin-Typ,

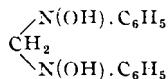


oder b) sie reagiert mit einem weiteren Mol. der Nitrosoverbindung und gibt zunächst eine unbeständige Bis-β-hydroxylaminverbindung, welche 1 Mol. β-Aryl-hydroxylamin abspaltet und das betreffende Nitron liefert.



Die Entstehung von β-Hydroxylaminen unter diesen Bedingungen ist in zahlreichen, in der Literatur angegebenen Fällen indirekt sichergestellt durch die sekundäre Bildung von Azoxyderivaten aus dem Hydroxylamin und dem im Reaktionsgemisch vorhandenen Überschuß an Nitrosoverbindung.

Die Bildung von Derivaten des Bis-β-hydroxylamin-Typs scheint ursachlich den Angaben der Literatur und unseren vorläufigen Versuchen erwiesen. Tatsächlich hat E. Bamberger³⁾ durch Kondensation von Formaldehyd mit β-Phenyl-hydroxylamin Methylen-N,N-bis-β-phenyl-hydroxylamin



erhalten, eine sehr unbeständige Verbindung, welche sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu nicht definierten Stoffen zersetzt. Hieraus folgt, daß

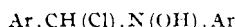
¹⁾ I. Tănăsescu u. I. Nanu, B. **72**, 1083 [1939].

²⁾ Bamberger, Büsdorf u. Sand, B. **31**, 1513 [1898].

³⁾ B. **33**, 947 [1900].

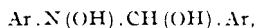
das Vorkommen von Verbindungen dieses Typs möglich ist, daß diese aber sehr unbeständig sind. Die Synthese von Produkten analoger Konstitution, die sich von aromatischen Aldehyden herleiten, ist im Gange.

Bei der Darstellung von Nitronen durch Kondensation von Benzylchloriden mit Nitrosoverbindungen⁴⁾ kann man — auch hier durch Anlagerung an die Doppelbindung —N : O — die Bildung eines Zwischenprodukts des Typs



annehmen, aus dem durch Abspaltung von HCl das betreffende Nitron entsteht.

Im Falle der Nitron-Bildung durch Kondensation der Aldehyde mit Hydroxylaminen⁵⁾ handelt es sich immer um eine Anlagerung an die heterogene Doppelbindung der Carbonylgruppe. Es entsteht als Zwischenprodukt sozusagen ein Hydrat des Nitrons



welches durch Wasserabspaltung das Nitron liefert. In gewissen Fällen hat man derartige Hydrate⁶⁾ isolieren und durch Dehydratation die betreffenden Nitrone erhalten können.

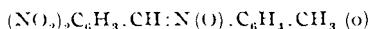
Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Nitrone sich sehr leicht in Anilide umlagern¹⁾, kann man bei der Kondensation von Stoffen, welche aktive Methyl- oder Methylengruppen enthalten, mit Nitrosoderivaten die gleichzeitige Bildung von 3 Verbindungen, nämlich des entsprechenden Azomethins, Nitrons und Anilids erwarten. Dies tritt auch tatsächlich bei der Kondensation des Dinitrotoluols mit *o*-Nitroso-toluol ein. Man erhält durch Kondensation von Dinitrotoluol mit *o*-Nitroso-toluol beim Kochen in alkohol. Lösung in Gegenwart von Piperidin als Hauptprodukt [2.4-Dinitro-benzyliden]-*o*-toluidin (I)



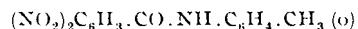
I.

welches völlig identisch mit der von Sachs und Kempf⁷⁾ durch direkte Kondensation von 2.4-Dinitrobenzaldehyd mit *o*-Toluidin erhaltenen Verbindung (Schnip. 153.5°) ist.

Findet die Kondensation in Gegenwart von Natriumcarbonat oder Dinatriumphosphat in kochendem Alkohol statt, so werden zwei Stoffe gebildet: 1) Das Azomethin I und 2) eine blaßgelbe bei 227° schmelzende Verbindung. Diese ist identisch mit der von Griffits und Bloom⁸⁾ durch Kondensation von *o*-Nitroso-toluol mit 2.4-Dinitro-benzylchlorid erhaltenen Verbindung, welcher diese Autoren die Konstitution II eines [2.4-Dinitro-phenyl]-*N*-*o*-tolylnitrons



II.



III.

zuerteilt haben.

⁴⁾ F. Barrow u. E. D. Griffits, Journ. chem. Soc. London **119**, 212 [1921].

⁵⁾ E. Beckmann, B. **22**, 438 [1889]; E. Bamberger, B. **27**, 1556 [1894]; A. Wohl, B. **27**, 1434 [1894].

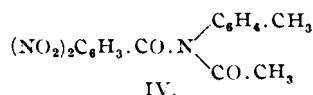
⁶⁾ F. Kröhnke u. E. Börner, B. **69**, 2006 [1936].

⁷⁾ B. **35**, 2708 [1902].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1713 [1923].

Wir haben festgestellt, daß dieser Verbindung die Konstitution III des 2,4-Dinitrobenzoyl-*o*-toluidids zukommt, denn sie gibt in konz. H_2SO_4 bei Zusatz von einigen Körnchen Kaliumbichromat eine tiefviolette Färbung, eine charakteristische Reaktion von Aniliden⁹⁾.

Andererseits haben wir die Verbindung III durch Kondensation des 2,4-Dinitrobenzoylchlorids mit *o*-Toluidin dargestellt und auf diese Weise die Identität der beiden Verbindungen nachgewiesen. Außerdem gibt die erhaltene Verbindung, sei es durch die Kondensation von Griffits und Bloom⁸⁾, sei es durch unsere Synthese bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid, das gleiche Acetyl derivat IV:



Daraus folgt, daß Barrow und Mitarbeiter nicht, wie sie angenommen hatten, das Nitron II sondern das Toluidid III synthetisiert haben.

Wir haben die Synthese von Barrow wiederholt und festgestellt, daß man unter den von den Autoren angegebenen Versuchsbedingungen ausschließlich Toluidid III erhält.

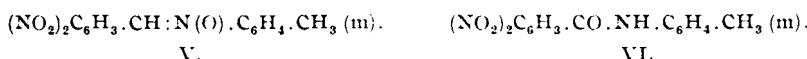
Bei Anwendung verdünnterer alkoholischer Kalilauge und bei niedrigerer Reaktionstemperatur konnten wir einen citronengelben Stoff erhalten, welcher bei 99.5° schmilzt und alle charakteristischen Reaktionen eines Nitrons der Formel II zeigt.

Diese Verbindung (Schmp. 99.5°) lagert sich bei Einwirkung von Acetylchlorid in das Toluidid III um, welches bei 227° schmilzt und welches Barrow und Mitarb. für das Nitron II gehalten hatten. Diese Umlagerung wird auch sehr leicht durch Erhitzen mit alkohol. Alkali bewirkt, ein Verhalten, welches die Bildung des Toluidids III statt des Nitrons II bei der Synthese nach Barrow erklärt.

Das Nitron II liefert bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid das gleiche Acetyl derivat (IV) wie das Toluidid III. Offenbar lagert sich in diesem Falle das Nitron II zuerst in das Toluidid III um und dieses liefert das Acetyl derivat IV.

Das Nitron II ist explosiv, ein für Nitrone charakteristisches Verhalten; mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazon des 2,4-Dinitro-benzaldehyds. Die Verbindung ist am Sonnenlicht verhältnismäßig beständig.

Durch Kondensation des 2,4-Dinitro-toluols mit dem *m*-Nitroso-toluol in Gegenwart von alkohol. Na_2CO_3 bei der Siedetemperatur erhält man 2 Verbindungen: [2,4-Dinitro-phenyl]-*m*-tolyl-nitron (V) und [2,4-Dinitro-benz]-*m*-toluidid (VI).



Das Toluidid VI entsteht bei dieser Synthese durch Umlagerung des Nitrons V. Die Konstitution des Anilids VI wurde durch die direkte Synthese, ausgehend vom Chlorid der 2,4-Dinitro-benzoësäure und dem *m*-Toluidin bewiesen. Findet die Kondensation des 2,4-Dinitro-toluols mit dem *m*-Nitroso-

⁸⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. 28, 1225 [1907].

toluol unter der Einwirkung von Piperidin statt, so erhält man ausschließlich das Nitron V ohne eine Spur Toluidid (VI).

Bei Einwirkung von Acetylchlorid lagert sich das Nitron V in das Toluidid VI um. In Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhält man das [2.4-Dinitro-benz]-N-acetyl-m-toluidid (VII) mit einer der Verbindung IV entsprechenden Struktur.

Die Kondensation des *p*-Nitroso-toluols mit 2.4-Dinitro-toluol ist in der früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben worden.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von 2.4-Dinitro-toluol mit *o*-Nitroso-toluol.

a) In Gegenwart von Piperidin: 20 ccm einer alkohol. (96-proz.) Lösung von 2 g Dinitrotoluol und 1.6 g *o*-Nitroso-toluol werden auf dem Wasserbad zum Kochen erhitzt; man gibt 5—6 Tropfen Piperidin hinzu und kocht 15 Minuten. Beim Abkühlen der Lösung und Reiben mit einem Glasstab setzen sich nadelförmige gelbe Krystalle von [2.4-Dinitro-benzyliden]-*o*-toluidin (I) ab. Aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert, Schmp. 153°.

5.294 mg Sbst.: 0.713 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_4$. Ber. N 14.75. Gef. N 15.02.

b) In Gegenwart von Na_2CO_3 oder Na_2HPO_4 : 2 g Dinitrotoluol und 1.6 g *o*-Nitroso-toluol werden heiß in 20 ccm 96-proz. Alkohol gelöst. Sobald die Lösung zu kochen beginnt (Wasserbad), gibt man 1 ccm einer gesättigten Lösung von Na_2CO_3 oder Na_2HPO_4 hinzu, kocht dann noch 4 Min. und filtriert. Aus der abgekühlten Lösung scheiden sich spontan oder beim Reiben mit einem Glasstab Krystalle ab, welche man abfiltriert und dann kalt mit Chloroform behandelt. Es bleibt ein weißer, schwach gelbstichiger Stoff im Chloroform ungelöst, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 227° schmilzt: [2.4-Dinitrobenz]-*o*-toluidid (III).

5.295 mg Sbst.: 0.675 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_5$. Ber. N 13.96. Gef. N 14.22.

Aus dem zum Auswaschen der Krystalle (s. oben) verwendeten Chloroform lässt sich durch Konzentrieren und Abkühlen das [2.4-Dinitro-benzyliden]-*o*-toluidin (I) abscheiden. Schmp. 153°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-N-*o*-tolyl-nitron (II).

Man löst in 40 ccm 96-proz. Äethylalkohol 1 g *o*-Nitroso-toluol und 1.8 g 2.4-Dinitro-benzylchlorid und fügt unter andauerndem Schütteln und bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur tropfenweise 5 ccm einer methylalkohol. Kalilauge (enthaltend 0.45 g KOH) zu. Es scheidet sich sofort ein krystalliner zitronengelber Stoff ab, welcher aus Äethylalkohol in Nadeln krystallisiert. Schmp. 99.5°.

4.603 mg Sbst.: 9.466 mg CO_2 , 1.550 mg H_2O . — 4.560 mg Sbst.: 0.588 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_5$. Ber. C 55.81, H 3.68, N 13.96. Gef. C 56.09, H 3.76, N 14.20.

Bei 24-stdg. Stehenlassen des Filtrats des Nitrons II bildet sich etwas Toluidid III, welches vermutlich durch Umlagerung des Nitrons II entstanden ist.

[2.4-Dinitro-benz]-*o*-toluidid (III).

Eine Benzol-Lösung von 2.4-Dinitro-benzoylchlorid wird einige Minuten mit der berechneten äquimolekularen Menge *o*-Toluidin erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich eine krystalline Masse aus. Blaßgelbe glänzende Blättchen aus Äethylalkohol. Schmp. 227°.

6.068 mg Sbst.: 0.765 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_5$. Ber. N 13.96. Gef. N 14.13.

Umlagerung von [2.4-Dinitro-phenyl]-*N*-*o*-tolyl-nitron (II).

a) Durch Einwirkung von Alkali: 0.5 g Nitron II werden heiß in 15 ccm Äethylalkohol gelöst. Die Lösung wird dann abgekühlt und 2 ccm einer 10-proz. alkohol. Kalilauge zugegeben. Man läßt 5 Min. stehen und fällt mit Wasser das [2.4-Dinitro-benz]-*o*-toluidid (III). Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Äethylalkohol 227°.

b) Durch Einwirkung von Acetylchlorid: 1 g Nitron II wird in 15 ccm Aceton suspendiert, mit 10 ccm Acetylchlorid 3 Min. gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 227° (III).

[*N*-Acetyl-2.4-dinitro-benz]-*o*-toluidid (IV).

a) 1.5 g Nitron II werden heiß in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Man gibt 1 g wasserfreies Natriumacetat hinzu und erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad. Die Lösung färbt sich rotviolett. Man gießt in Wasser und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um. Schmp. 218°.

5.206 mg Sbst.: 10.675 mg CO₂, 1.925 mg H₂O. — 5.056 mg Sbst.: 0.569 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{16}H_{13}N_3O_6$. Ber. C 55.98, H 3.82, N 12.25. Gef. C 55.91, H 4.13, N 12.54.

b) 2 g Toluidid III werden heiß in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Man gießt dann in Wasser und krystallisiert den entstandenen Niederschlag aus Alkohol um. Schmp. 218°.

5.625 mg Sbst.: 0.622 ccm N (20°, 731 mm).

$C_{16}H_{13}N_3O_6$. Ber. N 12.25. Gef. N 12.39.

[2.4-Dinitro-phenyl]-*N*-*m*-tolyl-nitron (V).

Kondensation von 2.4-Dinitro-toluol mit *m*-Nitrosotoluol.

a) 3 g Dinitro-toluol und 2 g *m*-Nitroso-toluol werden in 20 ccm Äethylalkohol gelöst und mit 3 ccm einer konz. Na₂CO₃-Lösung 10 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle werden getrocknet und mit kaltem Chloroform gewaschen. Es bleibt das [2.4-Dinitro-benz]-*m*-toluidid (VI) zurück, welches, aus

Alkohol umkristallisiert, bei 178° schmilzt. Die Chloroform-Lösung wird eingeeengt und scheidet hierbei [2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-*m*-tolyl-nitron (V) ab. Gelbe Krystalle aus Äthylalkohol. Schmp. 161° .

4.390 mg Sbst.: 8.950 mg CO_2 , 1.485 mg H_2O . — 4.844 mg Sbst.: 0.612 ccm N (20° , 732 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. C 55.81, H 3.68, N 13.96. Gef. C 55.60, H 3.78, N 14.17.

b) Wird die Kondensation statt mit Na_2CO_3 in Gegenwart von Piperidin, jedoch sonst unter den gleichen Bedingungen, durchgeführt, so erhält man ausschließlich das Nitron V.

[2,4-Dinitro-benz]-*m*-toluidid (VI).

Man kocht äquimolekulare Mengen 2,4-Dinitro-benzoylchlorid und *m*-Toluidin in Benzol einige Minuten auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheidet sich das Toluidid VI aus (u. U. muß man die Benzol-Lösung einengen oder Benzin zufügen). Fast farblose Nadeln aus Äthylalkohol, Schmp. 178° .

6.216 mg Sbst.: 0.780 ccm N (21° , 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. N 13.96. Gef. N 14.00.

Umlagerung des [2,4-Dinitro-phenyl]-*N*-*m*-tolyl-nitrons (V).

Man fügt zu 1 g Nitron V in 10 ccm Aceton 7—8 g Acetylchlorid, kocht die Lösung einige Minuten und gießt in Wasser. Das ausgeschiedene 2,4-Dinitro-benz-*m*-toluidid (VI) schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 178° .

5.030 mg Sbst.: 0.632 ccm N (20° , 732 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. N 13.96. Gef. N 14.10.

[2,4-Dinitro-benz]-*N*-acetyl-*m*-toluidid (VII).

a) 2 g Toluidid VI werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, 2 g wasserfreies Natriumacetat zugegeben und 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht. Man gießt in Wasser und krystallisiert den entstandenen Niederschlag aus Äthylalkohol um. Weiße, nadelförmige Substanz. Schmp. 158.5° . Durch Hydrolyse mit alkohol. Chlorwasserstoff bildet sich das Toluidid VI zurück.

4.675 mg Sbst.: 0.525 ccm N (21° , 731 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. N 12.25. Gef. N 12.52.

b) Zu 3 g Nitron V in 15 ccm Essigsäureanhydrid gibt man 2 g wasserfreies Natriumacetat und kocht 1 Stde. auf dem Wasserbad. Man gießt in Wasser und krystallisiert die entstandene Fällung aus Äthylalkohol um. Schmp. 158.5° .

3.995 mg Sbst.: 8.165 mg CO_2 , 1.325 mg H_2O . — 5.035 mg Sbst.: 0.567 ccm N (21° , 729 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. C 55.98, H 3.82, N 12.25. Gef. C 55.74, H 3.71, N 12.54.