

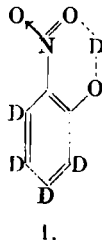
23. Herbert Hoyer: Synthese des *pan*-Deutero-*o*-nitro-phenols\*).

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 19. Juli 1948.)

*pan*-Deutero-benzol ( $C_6D_6$ ) wird mit Distickstoffpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff zu schwerem Nitrobenzol nitriert, dieses mit KOD-Pulver in das Kaliumsalz des schweren *o*-Nitro-phenols übergeführt, daraus mit  $D_2SO_4$  das *pan*-Deutero-*o*-nitro-phenol und durch Austausch des phenolischen D dieser Verbindung gegen H das nur in der Hydroxylgruppe leichte *o*-Nitro-phenol ( $C_6D_4(NO_2) \cdot OH$ ) gewonnen. Die Ausführung dieser Reaktionen und die Darstellung größerer Mengen von schwerer Kalilauge, KOD-Pulver und schwerer Schwefelsäure wird beschrieben.

Die Beobachtung der Ultrarot-Absorption von Hydroxylgruppen, welche an der Bildung eines innermolekularen Wasserstoffbrückensechsrings beteiligt sind, wird bei der Untersuchung üblicher organischer Moleküle im Gebiet der Oberschwingungen immer dadurch unmöglich gemacht, daß die CH-Gruppen dieser Moleküle an den gleichen Stellen des Spektrums absorbieren wie die Hydroxylgruppen. Da beim Ersatz der CH-Bindungen durch CD-Bindungen in einem geeigneten Molekül die Hydroxylvalenzschwingung und ihre Obertöne überlagerungsfrei beobachtbar sein müssen, wurde über das *pan*-Deutero-*o*-nitro-phenol (I) durch Austausch des Deuteriumatoms der OD-Gruppe gegen ein leichtes Wasserstoffatom die Verbindung  $C_6D_4(NO_2) \cdot OH$  dargestellt, die sich erwartungsgemäß für die überlagerungsfreie Beobachtung der Hydroxylabsorption eignete<sup>1)</sup>.



Folgende Reaktionen führten zum *pan*-Deutero-*o*-nitro-phenol:

- 1)  $C_6D_6 + N_2O_5 = C_6D_5 \cdot NO_2 + DNO_3$
- 2)  $C_6D_5 \cdot NO_2 + KOD \text{ (Pulver)} \rightarrow o\text{-}C_6D_4(NO_2) \cdot OK^2)$

Das Kaliumsalz des *pan*-Deutero-*o*-nitro-phenols wurde schließlich mit schwerer Schwefelsäure zersetzt.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese standen schweres Benzol (25 g) und schweres Wasser zur Verfügung. Um unerwünschte Austauschreaktionen auszuschließen, wurde es vermieden, die schweren Stoffe mit leichten Partnern reagieren zu lassen. Für die Nitrierung des schweren Benzols mit  $N_2O_5$  in Tetrachlorkohlenstoff wurde aus diesem Grunde ein Distickstoffpentoxyd präpariert, das möglichst salpetersäurefrei sein sollte, obwohl die leichte Salpetersäure während der Nitrierung vermutlich nur eine sehr langsame Austauschreaktion veranlaßt hätte<sup>3)</sup>. Da Benzol durch  $N_2O_4$  zu Oxalsäure abgebaut

\*) Teil der Habilitationsschrift, Leipzig 1945. Es wird vorgeschlagen, Verbindungen, in denen sämtliche leichten Wasserstoffatome durch schwere ersetzt sind, durch Voranstellung von „*pan*-Deutero-“ vor den üblichen Verbindungsamen zu kennzeichnen.

<sup>1)</sup> H. Hoyer, *Fiat-Rep.* „Physics of the Electron Shells“, Ultrarotspektrum, S. 28 (Dieterichsche Verlagsbuchhandl., Wiesbaden 1948).

<sup>2)</sup> Für diese Reaktion wird keine Gleichung geschrieben, weil der gegenwärtige Stand der Kenntnisse über sie dies als ungerechtfertigt erscheinen läßt.

<sup>3)</sup> C. K. Ingold, C. G. Raisin u. C. L. Wilson, *Journ. chem. Soc. London* **1936**, 1637.

wird, wurde die Abscheidung dieses unerwünschten Oxyds durch Zuleiten von Ozon während der Präparation des  $N_2O_5$  verhindert (s. Abbild. 1, S. 133). Die Nitrierung mit  $N_2O_5$  hat überdies außer der Verringerung des  $D_2O$ -Einsatzes gegenüber der üblichen Arbeitsweise mit Nitriersäure den Vorteil, daß sie nur das Mononitrobenzol liefert<sup>4)</sup>, das für die weitere Arbeit allein interessiert. Über die Bildung von *o*-Nitro-phenol bei der Reaktion zwischen Nitrobenzol und Pulver von Kaliumhydroxyd in bemerkenswerter *o*-Substitution existieren nur die Angaben von Wohl<sup>5)</sup>.

Sorgfältige Vorversuche waren gerade bei dieser Reaktion erforderlich, da – wie schon Wohl beobachtete – bereits bei verhältnismäßig niedrigen Anfangstemperaturen die Gefahr besteht, daß das organische Material verkohlt. Nach den bestehenden Angaben war zu vermuten, daß ein möglichst geringer Wassergehalt für die Durchführung der Reaktion wichtig ist. Da außerdem ein weitgehend entwässertes Kaliumhydroxyd leichter in reproduzierbarer Weise hergestellt werden kann, als ein solches mit definiertem Wassergehalt, wurde die Reaktion stets mit möglichst wasserarmem Hydroxyd angesetzt. Für die Vorversuche kam u. a. ein Produkt zur Anwendung, das in Kupfer- oder noch besser Nickel-tiegeln<sup>6)</sup> entwässert und dann gemahlen worden war. Die Vorversuche zeigten, daß sich die Reaktion auch mit solchem Kaliumhydroxyd durchführen ließ, das mit elementarem Kupfer und Nickel bzw. Verbindungen dieser Elemente verunreinigt war, daß ferner bereits bei einer Außentemperatur des Reaktionsgefäßes von 56° die organische Substanz verkohlen kann. Nach Wohls Beobachtungen hatte sich dieser Prozeß erst bei Außentemperaturen von 90–100° abgespielt. Über die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches zwischen schwerem Nitrobenzol bzw. seinen Reaktionsprodukten und Pulver von leichtem Kaliumhydroxyd ist nichts bekannt. Deshalb mußte die Synthese des *pan-Deutero-o-nitro-phenols* mit KOD-Pulver durchgeführt werden, um die Austauschmöglichkeit von vornherein auszuschließen.

KOD-Pulver wurde durch Auftropfen von schwerem Wasser auf etwa 70 g Kalium und anschließendes Entwässern der schweren Kalilauge gewonnen.

Der Reaktion zwischen Kalium und schwerem Wasser wurde ihre Gefährlichkeit dadurch genommen, daß sie in einem vorher evakuierten Quarzgefäß durchgeführt wurde, aus dem das entstehende Deuterium (etwa 20 l) durch Absorption an Aktivkohle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs entfernt wurde. Es ist wichtig, daß sich auf dem Boden des Reaktionsgefäßes keine zu dicke Kaliumschicht befindet. Das Kalium kann nämlich durch eine Hydroxydschicht vor der über ihm lagernden gesättigten Lauge vorübergehend geschützt werden. Wenn dann die Reaktion wieder einsetzt, ist es unmöglich, die Kontrolle über sie zu behalten. Deshalb muß das Kalium an der Wand des Reaktionsgefäßes verteilt werden und das eintropfende schwere Wasser bzw. die gebildete Lauge, von der man keine größeren Mengen neben nicht umgesetztem Kalium duldet, durch Neigen des Quarzgefäßes nach allen Teilen der Wand gelenkt werden.

Auf die Charakterisierung der neugewonnenen schweren Stoffe durch die üblichen Konstanten, die nur Wert besitzt, wenn sehr genaue Daten angegeben werden können<sup>7)</sup>, wurde verzichtet, da die Reinigung für solchen Zweck mit zu großen Substanzverlusten verbunden gewesen wäre.

Es sei bemerkt, daß der Deuteriumverlust bei der gesamten Präparation sehr klein gehalten werden kann. Nur bei dem Isotopenaustausch in der Hydroxylgruppe des *o*-Nitro-phenols geht zwangsläufig ein wenig Deuterium verloren.

<sup>4)</sup> L. B. Haines u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1419 [1925].

<sup>5)</sup> A. Wohl, B. **32**, 3489 [1899]; A. Wohl u. W. Aue, B. **34**, 2444 [1901]; A. Wohl, C. **1901**, 149.

<sup>6)</sup> M. Le Blanc u. O. Weyl, B. **45**, 2300 [1912]; M. Le Blanc u. L. Bergmann, B. **42**, 4728 [1909]. <sup>7)</sup> K. Clusius, Ztschr. Elektrochem. **44**, 21 [1938].

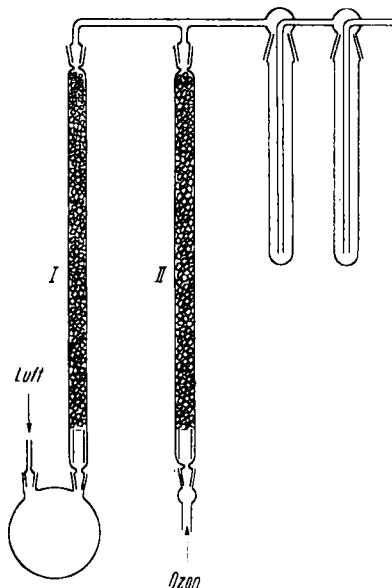
Hrn. Prof. Dr. Bonhoeffer, dem ehemaligen Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig, danke ich herzlich für die Ermöglichung der Arbeit und für die Überlassung von Institutsmitteln, Hrn. Prof. Dr. J. Eggert für die Gastfreundschaft in der Filmfabrik Wolfen, Frl. Susanne Nens für die zuverlässige Hilfe bei der experimentellen Arbeit.

### Beschreibung der Versuche.

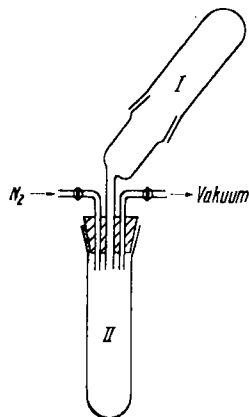
#### Distickstoffpentoxyd-Darstellung (Abbild. 1).

Zu 500 ccm konz. Salpetersäure, die durch Destillation in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entwässert worden war, wurden in einem Zweihalskolben unter Kühlung 1500 g Diphosphorpentoxyd gegeben. Durch die teigige Mischung ging ein Preßluftstrom, der das  $N_2O_5$ , welches sich bei der Heizung des Kolbens auf  $70^\circ$  (Wasserbad) entwickelte, durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr in einen Ozonstrom führte. Der Ozonstrom wurde so dosiert, daß die Braunfärbung des Preßluftstroms verschwand. In zwei mit einer Kältemischung aus Kohlensäure und Aceton auf  $-80^\circ$  gekühlten Fallen schieden sich in 2 Stdn. 123 g

weiße  $N_2O_5$ -Krystalle ab. Nur im oberen Teil der zweiten Falle befand sich schwach grünliches Produkt. Durch Einpipettieren von Tetrachlorkohlenstoff wurde das  $N_2O_5$  sofort gelöst, wobei trotz niedriger Temperatur teilweise Zersetzung unter Braunfärbung erfolgte.



Abbild. 1. Distickstoffpentoxyd-Darstellung; I, II mit  $P_2O_5$  und Raschig-Ringen beschickte Rohre.



Abbild. 2. Kaliumreinigung.

#### Nitrierung des schweren Benzols.

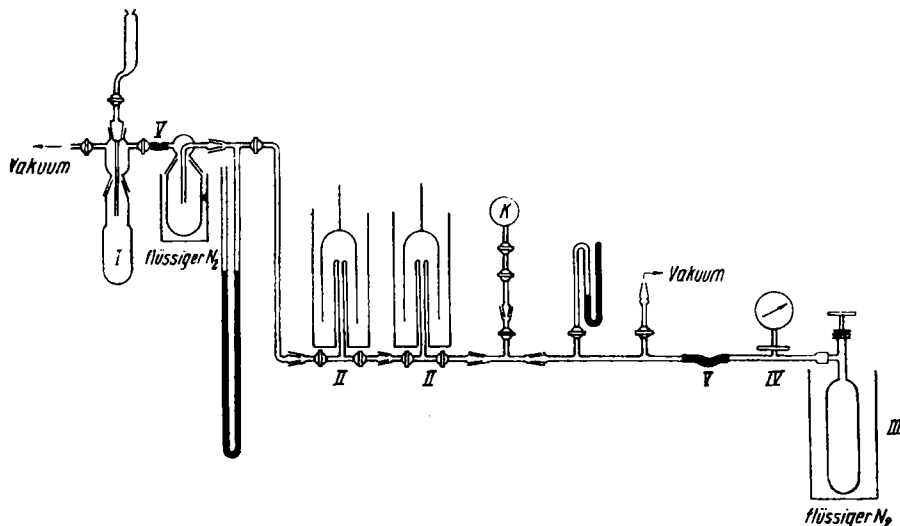
Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurden zu 23.9 g  $C_6D_6$  in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter dauerndem Rühren (Rührwerk) und gleichzeitigem Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung 100 ccm einer  $N_2O_5$ -Lösung getropft. Die Temperatur des Kühlbads lag zwischen  $-8^\circ$  und  $-10^\circ$ , die Dauer der Nitrierung betrug 75 Minuten. Danach wurde die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zweimal mit etwa 150 ccm leichtem Wasser ausgeschüttelt, der Tetrachlorkohlenstoff unter normalem Druck abdestilliert und anschließend das schwere Nitrobenzol i. Vak. und in einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Vorlage aufgefangen. Ausb. nach zweimaliger Destillation 20 g *pan*-Deutero-*o*-nitro-benzol (60 % d.Th.).

#### Präparation des KOD-Pulvers.

1.) Reinigung des Kaliums: Das Kalium wurde durch dreimaliges Umschmelzen in dem in der Abbild. 2 dargestellten Gerät gereinigt. Es wurden in üblicher Weise

vorgereinigte Kaliumeier in das Gefäß I gefüllt und unter Stickstoff geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr I mit dem Kalium in die gezeichnete Stellung gebracht und das Kalium unter Stickstoff mit einer Flamme in das Gefäß II heruntorgeschmolzen; dies wurde dreimal wiederholt. Verunreinigungen blieben auf dem Oxydsack sitzen, der das Metall vor dem Ausfließen umhüllt.

2.) Die Reaktion zwischen Kalium und schwerem Wasser (Abbild. 3): 67 g gereinigtes Kalium wurden unter Stickstoff aus dem Rohr II der Apparatur (Abbild. 2) umgeschmolzen und durch Drehen des Reaktionsgefäßes während des Erstarrens in dünner

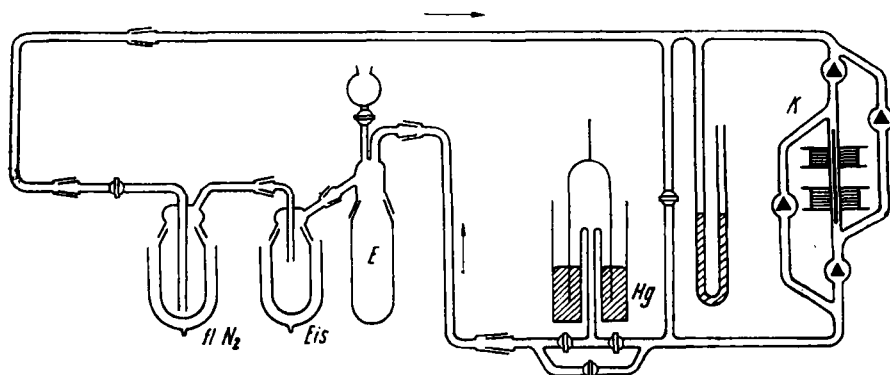


Abbild. 3. Apparatur zur Durchführung der Reaktion zwischen Kalium und schwerem Wasser. I = Reaktionsgefäß (Quarz), II = Gasometer, III = Bombe mit Aktivkohlefüllung, IV = Manometer, V = Vakuumschlauch.

Schicht gleichmäßig über die Quarzwand verteilt. Daraufhin wurde das Reaktionsgefäß an die übrige Apparatur angefügt, der Stickstoff evakuiert und schweres Wasser aus dem Tropftrichter langsam zutropfen lassen. Wenn das Manometer einen Druck anzeigte, der etwas über einer Atmosphäre lag, wurde das entwickelte Deuterium in die Gasometer abgelassen. Es wurde stets so gearbeitet, daß für den Fall plötzlicher Gasentwicklung immer ein Gasometer leer war. Aus den Gasometern wird das Deuterium in einer Bombe (III) aus einem Spezialstahl, der tiefe Temperaturen verträgt, bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs an Aktivkohle absorbiert. Durch Neigen des Teiles der Apparatur, der mit einem langen Gummischlauch bewegbar gehalten wird, muß das eintropfende schwere Wasser oder die entstandene Lauge an alle Teile der kaliumüberzogenen Gefäßwand gelenkt werden. Die ersten Deuteriumanteile waren etwas stickstoffhaltig, da sich die Gasometer nicht restlos auspumpen ließen. Dieses verunreinigte Deuterium wurde in auswechselbaren Kölbchen K aufgefangen.

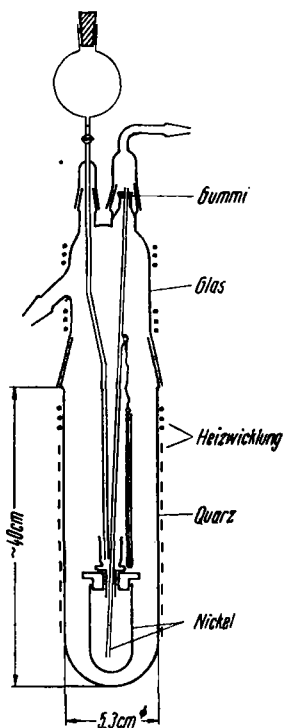
Nach Beendigung der Umsetzung zwischen Kalium und  $D_2O$  wurde noch so viel schweres Wasser hinzugetropft, daß das beim Abkühlen der heißen Lauge auskristallisierte Kaliumdeuteroxyddeuterat wieder in Lösung ging.

3.) Das Entwässern der schweren Kalilauge (Abbild. 4 u. 5): Die Entwässerung der schweren Lauge wurde in einer geschlossenen Apparatur mit Lampenstickstoff als zirkulierendem Trägergas vorgenommen. Durch den Tropftrichter (Abbild. 5) ließ man die Lauge bei mäßigem Heizen allmählich einlaufen, schließlich die Temperatur des



Abbild. 4. Apparat zum Entwässern des Kaliumdeuteroxyds. K = elektromagn. Kolbenpumpe, E = heizbarer Teil der Entwässerungsapparatur.

Quarzteil des Entwässerungsapparatur auf  $420^{\circ}$  ansteigen und während  $2\frac{1}{2}$  Std. das Gas bei dieser Temperatur durch die KOD-Schmelze strömen. Das Sprengen der Schliffverbindungen beim Erhitzen wurde durch den Gasometer vermieden, dessen Glocke beim

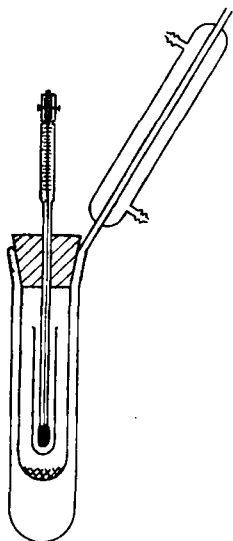


Abbild. 5. Heizbarer Teil der Entwässerungsapparatur.

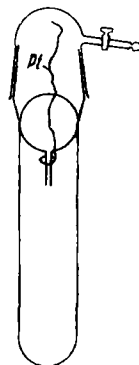
Heizen stieg. Die Glaskappe des heizbaren Teils der Entwässerungsapparatur wurde zur Vermeidung von  $D_2O$ -Kondensation auf etwa  $110^{\circ}$  gehalten. Vakuumfett konnte so noch als Dichtungsmittel für den Schliff benutzt werden.

Die Umsetzung zwischen *pan*-Deutero-*o*-nitro-benzol und KOD-Pulver.

Die Reaktion wurde zweimal in der Anordnung der Abbild. 6 mit je 19 g KOD-Pulver und 4 ccm Deutero-nitrobenzol durchgeführt. Siedender Schwefelkohlenstoff hielt die Außentemperatur des eigentlichen Reaktionsgefäßes (dickwandiges Reagenzglas) auf 46°.



Abbild. 6. Gerät für die Reaktion zwischen KOD-Pulver und  $C_6D_5NO_2$ .



Abbild. 7. Sublimation des  $SO_3$ .

Das Kontaktthermometer, welches in das Reagenzglas ragte, sollte bei Überschreiten von 49.5° eine Alarmklingel betätigen. Nach einer Reaktionsdauer von 9 Stdn. wurde das Reaktionsgut mit  $D_2O$  unter Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung herausgelöst, durch eine Wasserdampfdestillation mit  $D_2O$  unverbrauchtes Nitrobenzol und nach Ansäuern mit konz.  $D_2SO_4$  durch erneute Wasserdampfdestillation mit  $D_2O$  das *pan*-Deutero-*o*-nitrophenol übergetrieben. 2.8 g schweres Nitrobenzol wurden bei jedem Versuch zurück-erhalten.

#### Präparation konzentrierter schwerer Schwefelsäure.

In der Anordnung der Abbild. 7 wurde  $SO_3$  pro analysi aus einer Ampulle durch Erwärmen heraussublimiert, während der untere Teil des Rohres stark gekühlt wurde. Nach Auswechseln der Schliffkappe gegen einen Tropftrichter mit Schliff wurde unter Kühlung mit flüssiger Luft langsam  $D_2O$  eingetroppt.

#### Isotopenaustausch in der phenolischen Gruppe des *pan*-Deutero-*o*-nitro-phenols.

*pan*-Deutero-*o*-nitro-phenol wurde mit leichtem Wasserdampf destilliert; Ausb. 3.7 g  $C_6D_4(NO_2) \cdot OH$ .