

KARL DIMROTH, GEORG BRÄUNINGER und GERALD NEUBAUER

## Über Reaktionen mit Pyryliumsalzen, I

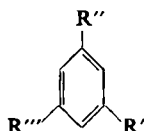
DIE NITRIERUNG VON *symm.* TRIPHENYLBENZOL

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 23. April 1957)

Durch eine bisher unbekannte Synthese aromatischer Nitroverbindungen aus Pyryliumsalzen mit Nitromethan wird nachgewiesen, daß das von VORLÄNDER<sup>1)</sup> als 1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzol (II) beschriebene Mononitroprodukt aus *symm.* Triphenylbenzol in Wirklichkeit 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol (VII) ist. Diese für zahlreiche Synthesen wichtige Schlüsselsubstanz ist damit leicht zugänglich geworden.

D. VORLÄNDER und Mitarbb.<sup>1)</sup> haben durch Nitrieren von *symm.* Triphenylbenzol (I) neben schon länger bekannten höheren Nitrierungsprodukten<sup>2)</sup> in etwa 70-proz. Ausbeute ein Mononitro-Derivat  $C_{24}H_{17}NO_2$  vom Schmp. 142–143° und hieraus ein Amin  $C_{24}H_{17}NH_2$  erhalten, für das sie zuerst<sup>1a)</sup> einen Schmp. von 121°, später<sup>1b)</sup> von 138.5° angegeben haben. Da beim oxydativen Abbau der Nitroverbindung mit Chromsäure neben Benzoesäure in etwa 14-proz. Ausbeute *p*-Nitrobenzoesäure entstand, schrieben sie der Nitroverbindung die Formel II zu: Wegen der starken sterischen Hinderung durch die Benzolringe sollte die Nitrogruppe also nicht in den mittleren, dreifach substituierten Benzolring, sondern in die *p*-Stellung einer der in der Peripherie stehenden Ringe eingetreten sein. Dem bei der Reduktion entstehenden Amin konnte dann nur die Formel III zukommen.



- I:  $R' = R'' = R''' = C_6H_5$   
 II:  $R' = (p)\text{-O}_2\text{N}\cdot C_6H_4$ ;  $R'' = R''' = C_6H_5$   
 III:  $R' = (p)\text{-H}_2\text{N}\cdot C_6H_4$ ;  $R'' = R''' = C_6H_5$   
 IV:  $R' = (p)\text{-O}_2\text{N}\cdot C_6H_4$ ;  $R'' = C_6H_5$ ;  $R''' = CO_2H$   
 V:  $R' = (p)\text{-O}_2\text{N}\cdot C_6H_4$ ;  $R'' = R''' = CO_2H$

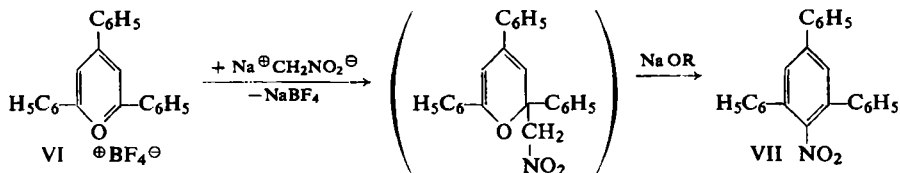
Da wir uns für Verbindungen interessierten, welche im mittleren, bereits dreifach arylierten Benzolring noch eine funktionelle Gruppe tragen, und solche Verbindungen am leichtesten über die Nitro-Derivate zugänglich sind, suchten wir nach einer Synthese für das 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol (VII). Verbindungen, welche sich hiervon ableiten und an Stelle der  $NO_2$ -Gruppe geeignete Substituenten tragen, sollten nämlich sowohl wegen der besonderen sterischen Verhältnisse, als auch wegen ihrer ausgeprägten Mesomeriemöglichkeiten mancherlei Neues bieten. Tatsächlich gelang es uns, wie wir bereits kurz mitgeteilt haben<sup>3)</sup>, in Verfolgung dieses Gedankens zum erstenmal ein gegen Sauerstoff völlig stabiles Sauerstoffradikal herzustellen, das sich von VII dadurch ableitet, daß die  $NO_2$ -Gruppe durch ein O-Radikal ersetzt ist.

1) a) D. VORLÄNDER, Z. physik. Chem. **105**, 245 [1923]; b) D. VORLÄNDER, E. FISCHER und H. WILLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2836 [1929].

2) E. MELLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2533 [1890].

3) K. DIMROTH und G. NEUBAUER, Angew. Chem. **69**, 95 [1957].

Die Schlüsselsubstanz VII für diese Untersuchungen stellten wir uns nach einem bisher nicht bekannten Reaktionsweg aus dem leicht zugänglichen Triphenyl-pyrylium-fluoroborat durch Umsetzung mit Nitromethan-natrium in Alkohol dar<sup>4)</sup>:



Diese Reaktion schließt sich im Prinzip an schon lange bekannte Umsetzungen von Pyryliumsalzen mit nucleophilen Reagenzien an, wie z. B. ihre Umwandlung in Pyridinderivate mit Ammoniak<sup>5)</sup>, in Pyridiniumverbindungen mit Anilin, Phenylhydrazin oder Benzylamin<sup>6,7)</sup>, in Thiopyryliumsalze mit Sulfiden<sup>8)</sup>. Für die präparative Darstellung von schwer zugänglichen Benzolderivaten scheint diese Reaktion aber bisher noch nicht benutzt worden zu sein. Wir konnten inzwischen zeigen, daß sie sich auch über das Nitromethan hinaus hierfür ausgezeichnet eignet<sup>9)</sup>.

Die Reaktion läßt sich in verschiedenen Varianten ausführen. Am einfachsten löst man das Pyryliumsalz in Nitromethan und setzt dann 2 Äquivv. Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol zu; dadurch läßt sich die Isolierung des nicht ganz harmlosen Nitromethan-natriums<sup>10)</sup> vermeiden. Man erhält aber auch dann gute Ausbeuten, wenn man nur die stöchiometrische Menge Nitromethan einsetzt und in einer Suspension von tert.-Butanol arbeitet, zu der man allmählich 2 Äquivv. des Kalium-tert.-butylates zutropfen läßt. Das 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol bildet sich bei allen diesen Verfahren mit einer zwischen 80–95% liegenden Ausbeute. Daß die Reaktion tatsächlich in dem durch die Formeln VI und VII angedeuteten Sinn verläuft, beweist u. a. auch die Umsetzung von 2,4,6-Trimethyl-pyryliumperchlorat mit Nitromethan unter den oben angegebenen Bedingungen. Hier erhält man Nitromesitylen, das auch durch direkte Nitrierung von Mesitylen erhältlich ist. Die auf den verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen sind identisch.

Zu unserer Überraschung erwies sich aber auch das von uns über die Pyryliumsalze hergestellte 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol (VII) als identisch mit dem von VORLÄNDER durch direkte Nitrierung von I erhaltenen Nitro-Derivat, dem er die Formel II zuerteilte. Da auf Grund unserer Synthese kein Zweifel an der Richtigkeit der von uns angegebenen Konstitution bestehen kann, sind sämtliche von VORLÄNDER angegebenen Konstitutionsformeln II–V zu revidieren.

Es soll erwähnt werden, daß auch wir bei der Reduktion unserer Nitroverbindung VII zum Amin, ganz analog wie VORLÄNDER, zunächst eine tiefer schmelzende Verbindung (Schmp.

4) Vorläufige Mitteil.: K. DIMROTH und G. BRÄUNIGER, *Angew. Chem.* **68**, 519 [1956].

5) A. BAEYER und J. PICCARD, *Liebigs Ann. Chem.* **384**, 208 [1911]; **407**, 332 [1915].

6) W. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **438**, 115 [1924]; W. SCHNEIDER und K. WEISS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 2445 [1928]; W. SCHNEIDER und W. RIEDEL, *ebenda* **74**, 1252 [1941].

7) K. DIMROTH, *S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg* **76**, 3. Heft [1953]; K. DIMROTH, G. ARNOLDY, S. V. EICKEN und G. SCHIFFLER, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 221 [1957].

8) R. WIZINGER und P. ULRICH, *Helv. chim. Acta* **39**, 207, 217 [1956].

9) K. DIMROTH und G. NEUBAUER, *Angew. Chem.* **69**, 95 [1957].

10) V. MEYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **27**, 1600 [1894]; N. ZELINSKY, *ebenda* **27**, 3406 [1894].

123–124.5°) erhalten haben, jedoch nur so lange, bis die offenbar stabilere Modifikation vom Schmp. 136–137° bei uns auftrat.

Nicht ganz geklärt ist, wieso VORLÄNDER bei der Oxydation von VII *p*-Nitrobenzoesäure erhalten konnte. Man muß annehmen, daß durch Oxydation der beiden in *o*-Stellung zur NO<sub>2</sub>-Gruppe stehenden Benzolringe zwischendurch die 4-Phenyl-nitrobenzol-dicarbonsäure-(2.6) entstanden ist, und daß diese unter den Reaktionsbedingungen die beiden *o*-ständigen Carboxylgruppen abgespalten hat. Vielleicht stellt die von ihm isolierte Dicarbonsäure vom Schmp. 300° bereits dieses Zwischenprodukt dar. Durch den Einsatz geeignet substituierter Pyryliumsalze in unsere Nitromethan-Reaktion dürfte es jedenfalls kaum Schwierigkeiten bereiten, die Konstitution der Oxydationsprodukte IV und V aufzuklären und damit einen Einblick in den Mechanismus der Bildung der *p*-Nitrobenzoesäure zu gewinnen. Untersuchungen hierüber sind im Gang.

Da Triphenylbenzol aus Acetophenon leicht zugänglich ist<sup>11)</sup>, und, wie jetzt nachgewiesen werden konnte, die Nitrierung nicht an einem der außenstehenden, sondern am zentralen Benzolkern einsetzt, ist das 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol als wichtigstes Zwischenprodukt für die Gewinnung des 2.4.6-Triphenyl-anilins, des 2.4.6-Triphenyl-phenols<sup>3)</sup> sowie weiterer Kernsubstitutionsprodukte des *symm.* Triphenylbenzols leicht zugänglich. Die Nitromethan-Reaktion mit Pyryliumsalzen hat zu dieser Erkenntnis nur indirekt beigetragen; für die präparative Gewinnung von 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol ist sie jetzt kaum mehr von Bedeutung. Sehr wertvolle Dienste dagegen leistet sie, wie in der folgenden Mitteilung gezeigt wird, für die Gewinnung zahlreicher anderer arylierter oder partiell arylierter Nitrobenzol-Derivate, die durch direkte Nitrierung nicht zugänglich sind.

Dem FONDS DER CHEMIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Bereitstellung von Mitteln. Unser besonderer Dank gilt der SPINNFASER A.G. in Kassel für eine finanzielle Beihilfe, ohne die wir diese Arbeit nicht hätten fortsetzen können.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol* (VII): a) Zu einer filtrierten Lösung von 10.7 g *Triphenyl-pyryliumfluoroborat*, das aus dem Tetrachloroferrat<sup>12)</sup> durch Füllen mit Borfluorwasserstoffsäure und Umkristallisieren aus Essigsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 247–248° gewonnen wird, in 1 l heißem absol. Äthanol gibt man eine Suspension von 2.6 g noch alkoholfeuchten, aus Nitromethan und Natriumalkoholat hergestellten 85-proz. *Nitromethan-natriums* in 30 ccm absol. Alkohol. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot. Man gibt nun nochmals die gleiche Menge Nitromethan-Na in Alkohol zu und erhitzt 15 Min. auf dem Wasserbad, bis wieder klare Lösung eingetreten ist. Durch Zusatz von Wasser werden schließlich 7 g *2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol* abgeschieden. Man kristallisiert aus Eisessig oder aus Isopropylalkohol um; Schmp. 144–145°.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (351.4) Ber. C 82.03 H 4.88 N 3.99 Gef. C 82.17 H 4.99 N 3.98, 3.93

b) In einen mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben läßt man zu einer Lösung aus 32 g *2.4.6-Triphenyl-pyryliumfluoroborat* in 200 ccm *Nitromethan* eine heiße Lösung von 6.3 g Kalium in 320 ccm absol. tert.-Butanol tropfen. Der Kolbeninhalt färbt

<sup>11)</sup> C. ENGLER und H. E. BERTHOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1123 [1874]; beziehbar durch Rütgerswerke, Castrop-Rauxel.

<sup>12)</sup> W. DILTHEY und H. DIERICH, J. prakt. Chem. 144, 13 [1935].

sich zunächst tiefrot; allmählich scheidet sich dann das Kaliumborfluorid in Flocken ab. Man erhitzt noch 45 Min. unter Rückfluß, saugt aus der bräunlichen Lösung das Kaliumborfluorid ab und versetzt mit etwas heißem Wasser, bis eine schwache milchige Trübung bleibt. *VII* scheidet sich dann beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln ab, die aus 30 ccm Eisessig umkristallisiert werden. Ausb. 24 g (85 % d. Th.).

c) Ein Ansatz mit der stöchiometrischen Menge Nitromethan ist in der folgenden Arbeit<sup>13)</sup> bei der Darstellung von 2,4-Diphenyl-6-[4-brom-phenyl]-nitrobenzol beschrieben. Er wird hier ganz analog ausgeführt.

2. 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol (*VII*) aus symm. Triphenylbenzol: 50 g symm. Triphenylbenzol werden in 500 ccm Eisessig durch kurzes Aufkochen gelöst, auf 75° abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 15 Min. mit 125 ccm rauch. Salpetersäure (*d* 1.52) versetzt. Man rührt noch 20 Min. bei 75°, filtriert heiß ab und läßt *VII* kristallisieren. Ausb. 40 g (70 % d. Th.).

3. 2,4,6-Triphenyl-anilin: In einem 3-l-Dreihalskolben, der mit einem bis auf den Boden reichenden Einleitungsrohr, KPG-Rührer und Rückflußkühler versehen ist, werden 20 g nach 1. oder 2. gewonnenes 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol unter Erwärmen in 300 ccm Eisessig gelöst und mit einer Suspension von 270 g SnCl<sub>2</sub> in 400 ccm Eisessig versetzt, nachdem man diese mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt hat. Zum Reaktionsgemisch gibt man noch einige Stückchen granuliertes Zinn und 55 ccm konz. Salzsäure. Wenn man 3 Stdn. unter Rühren und Einleiten von Chlorwasserstoff unter Rückfluß gekocht hat, saugt man ab und gießt das Filtrat in 3 l kaltes Wasser. Das ausgefallene Amin wird abgesaugt, in 140 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit so viel Wasser versetzt, daß sich der entstehende Niederschlag gerade noch löst. Beim Erkalten kristallisiert das Triphenylanilin in schönen weißen Blättchen vom Schmp. 136–137° aus: 12–14 g (65–75 % d. Th.).

4. Nitromesitylen aus Trimethyl-pyryliumperchlorat: 22 g 2,4,6-Trimethyl-pyryliumperchlorat<sup>14)</sup> werden heiß in 100 ccm Nitromethan gelöst und portionsweise mit einer noch warmen Lösung von 8.5 g NaOH in 300 ccm absol. Alkohol versetzt. Gegen Ende der Reaktion fällt ein feinkrist. Niederschlag aus. Man erwärmt dann noch kurz auf dem Wasserbad, gießt in viel Wasser, extrahiert mit Petroläther, schüttelt den Extrakt mit 20-proz. Natronlauge durch, trocknet und engt i. Vak. ein. Das Nitromesitylen vom Schmp. 41–42° hinterbleibt in etwa 80-proz. Ausbeute. Dieses, sowie sein Reduktionsprodukt, das Mesidin, und dessen Acetat und Benzoat wurden mit einem durch Nitrieren von Mesitylen hergestellten Präparat<sup>15)</sup> verglichen. Alle Präparate sind identisch.

<sup>13)</sup> K. DIMROTH, G. NEUBAUER, H. MÖLLENKAMP und G. OOSTERLOO, Chem. Ber. **90**, 1668 [1957].

<sup>14)</sup> O. DIELS und K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 716 [1927].

<sup>15)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 449.