

MARIA IONESCU, HORST MANTSCH und ILEANA GOIA

N-[*o*-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure als Umwandlungsprodukt von *o*-Nitro-benzaldehyd

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik, Cluj

(Eingegangen am 25. April 1960)

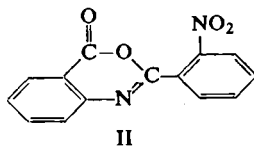
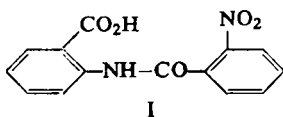
o-Nitro-benzaldehyd kann sich unter dem Einfluß von Polyphosphorsäure und in Gegenwart von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu *N*-[*o*-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure (I) autokondensieren. Die Ausbeute an I ist von dem verwendeten aromatischen Kohlenwasserstoff abhängig; sie ist am höchsten mit Anthracen, das dabei zum Teil zu Anthrachinon oxydiert wird.

Bei der Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von 84-proz. Polyphosphorsäure (PPS)¹⁾ erhielten wir neben den entsprechenden Acridonen auch ein Produkt, das wegen seines hohen Stickstoffgehalts auf ein Umwandlungsprodukt des *o*-Nitro-benzaldehyds schließen ließ.

Bekannt ist die Bildung von *o,o'*-Azoxy-benzoesäure aus 2 Moll. *o*-Nitro-benzaldehyd unter dem Einfluß von Kaliumcyanid^{2,3,4)}.

Das von uns erhaltene Umwandlungsprodukt besitzt einen ähnlichen Schmelzpunkt (239°), das gleiche Molekulargewicht und die gleiche Bruttoformel; es ist aber keine *o,o'*-Azoxy-benzoesäure, da die bekannte Überführung in das entsprechende Hydrazo- und Azoderivat nicht gelang. Auch enthält es nach der Titration in 50-proz. Äthanol mit n_{10} NaOH nur eine Carboxylgruppe, und der Misch-Schmelzpunkt mit *o,o'*-Azoxy-benzoesäure (Schmp. 246°) zeigt eine beträchtliche Depression.

Wir nahmen deshalb an, daß *N*-[*o*-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure (I) entstanden war, ein Isomeres der *o,o'*-Azoxy-benzoesäure.



Eine solche Autokondensation des *o*-Nitro-benzaldehyds ist unseres Wissens noch nicht beschrieben. Man erhält I als einziges Reaktionsprodukt, wenn man als Kondensationsmittel PPS in Gegenwart von Anthracen verwendet. Ersetzt man die PPS durch konz. Schwefelsäure, so kann man I in keinem Falle isolieren. Die Identität unseres Produktes mit *N*-[*o*-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure erwiesen wir auf mehreren Wegen. Wir synthetisierten I aus 2-Nitro-benzoylchlorid und anthranilsäurem Kalium^{5,6)}. Der Misch-Schmelzpunkt ist ohne Depression.

1) I. TANASESCU, M. IONESCU, I. GOIA und H. MANTSCH, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 698.

2) B. HOMOLKA, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 1903 [1884].

3) E. BAMBERGER und E. DEMUTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 375 [1903].

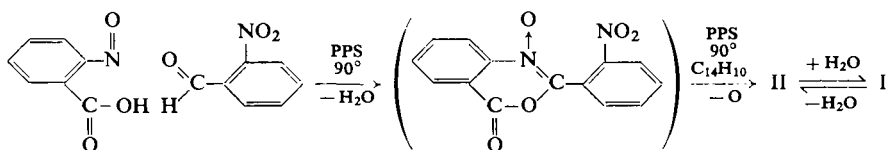
4) S. EKECRANTZ und A. AHLQVIST, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 879 [1908].

5) G. SCHROETER und O. EISLEB, Liebigs Ann. Chem. **367**, 128 [1909].

6) H. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **351**, 273 [1907].

Reduktion mit TiCl_3 in heißem Äthanol ergab *N*-[*o*-Amino-benzoyl]-anthranilsäure^{5,6)}. Durch Digerieren mit Thionylchlorid bei gelinder Wärme geht I in Anhydro-[*N*-(*o*-nitro-benzoyl)-anthranilsäure] (II)⁵⁾ über. Diese Wasserabspaltung zu II erfolgte auch mit wasserfreiem Natriumacetat/Acetanhydrid. Durch Alkalihydrolyse und Ansäuern mit Salzsäure wird II zur Säure I zurückverwandelt.

Für die Bildung von *N*-[*o*-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure aus *o*-Nitro-benzaldehyd nehmen wir folgenden Reaktionsmechanismus an: Ein Teil des *o*-Nitro-benzaldehyds unterliegt bei Gegenwart von PPS einer intramolekularen Oxydo-Reduktion und geht in *o*-Nitroso-benzoesäure über, die sich weiterhin mit unverändertem *o*-Nitro-benzaldehyd kondensiert.



Unter den Reaktionsbedingungen in Gegenwart von PPS und Anthracen bei 90° findet die Abspaltung des N-Oxyd-Sauerstoffs statt. Daß das Anthracen am Reaktionsgeschehen beteiligt ist, geht daraus hervor, daß wir beträchtliche Mengen von Anthrachinon isolieren konnten. Bei Abwesenheit von Anthracen war lediglich *o*-Nitroso-benzoesäure als Umwandlungsprodukt von *o*-Nitro-benzaldehyd zu isolieren. Bei Verwendung von Benzol oder Naphthalin anstatt Anthracen erhielten wir neben den Kondensationsprodukten des *o*-Nitro-benzaldehyds mit Benzol und Naphthalin (wie Acridon, Benzacridon und Naphthisoxazol¹⁾) auch kleinere Mengen I als Umwandlungsprodukt des *o*-Nitro-benzaldehyds. Mit Phenanthren verläuft die Reaktion wie mit Anthracen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmp. wurden mit dem Mikro-Schmelzpunktsapparat „Boëtius“ bestimmt, sind also korrigiert. Die Analysen wurden in unserem Laboratorium für Mikroanalysen unter der Leitung von Herrn Gh. RUSU ausgeführt.

N-[*o*-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure (I): Ein Gemisch von 5 g *o*-Nitro-benzaldehyd und 5 g Anthracen wird in einem verschlossenen Kolben mit 84-proz. Polyphosphorsäure (hergestellt aus 30 g P₂O₅ und 15 ccm H₃PO₄ ($d = 1.75$) (ungefähr 10 Gew.-Tle. PPS für 1 Tl. *o*-Nitro-benzaldehyd) 4 Std. im Trockenschrank bei 90° gehalten und zeitweise gut durchgeschüttelt. Es bildet sich eine zähe schwarze Masse, die nach dem Erkalten gut mit Wasser ausgewaschen wird. Die saure Lösung wird abfiltriert und der schwarze Niederschlag so lange mit *n* NaOH extrahiert, bis der Auszug sich mit Salzsäure nicht mehr trübt. Die rote Alkalilösung wird unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure schwach angesäuert, wobei ein reichlicher rötlich-weißer Niederschlag ausfällt (2.8 g). Aus wäßr. Äthanol (Tierkohle) Blättchen vom Schmp. 239°. Ausb. 59% d. Th.

C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₅ (286.2)	Ber. C 58.74 H 3.52 N 9.79 COOH 1.00
	Gef. C 58.86 H 3.78 N 9.95 COOH 0.99
	Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 279.1

*Anhydro-[N-(o-nitro-benzoyl)-anthranilsäure] (II)*a) Mit Thionylchlorid: Aus I nach l.c.⁵⁾.b) Mit Acetanhydrid: 0.5 g I werden mit 5 ccm Acetanhydrid und 0.25 g wasserfreiem Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Man gießt in Eiswasser und filtriert, nachdem sich das überschüss. Acetanhydrid zersetzt hat. Lange farblose Spieße vom Schmp. 196° (aus viel Äthanol). $C_{14}H_8N_2O_4$ (268.2) Ber. C 62.69 H 3.00 N 10.45 Gef. C 62.76 H 3.06 N 10.53*Hydrolyse von II:* Die Suspension von 0.2 g II in 10 ccm Äthanol wird mit 2 ccm 20-proz. Natronlauge einige Minuten bis zur vollständigen Lösung gekocht. Durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt I quantitativ aus.ERNST OTTO FISCHER, FRIEDRICH SCHERER und
HANS OTMAR STAHLÜber Aromatenkomplexe von Metallen, XXXVIII ¹⁾

Di-benzol-wolfram(0)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 23. April 1960)

Durch Umsetzung des Systems $WCl_6/AlCl_3/Al/C_6H_6$ im Bombenrohr und alkalisch hydrolytische Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen wurde in organischen Medien lösliches, grünes, unter starken Verlusten bei 60° i. Hochvak. sublimierbares Di-benzol-wolfram(0), $W(C_6H_6)_2$, in geringer Ausbeute erhalten. Der diamagnetische, dipollose Durchdringungskomplex weist Doppelkegelstruktur auf und läßt sich mit J_2 zu orangegelbem, paramagnetischem $[W(C_6H_6)_2]^{\oplus}$ -Kation umsetzen. $Mo(C_6H_6)_2$, für welches eine verbesserte Darstellung angegeben wird, ergibt ganz entsprechendes $[Mo(C_6H_6)_2]^{\oplus}$. Beide Kationen disproportionieren in alkalischem Medium nach:



Nach der erstmaligen Darstellung von $Cr(C_6H_6)_2$ ²⁾, $Mo(C_6H_6)_2$ ³⁾ und $V(C_6H_6)_2$ ⁴⁾ trat die Frage nach der Existenz eines ungeladenen Di-benzol-wolfram(0), $W(C_6H_6)_2$, in den Vordergrund. Obwohl man auf Grund komplexchemischer Erfahrungen erwarten konnte, daß Molybdän und Wolfram als homologe Metalle mit nahezu

¹⁾ XXXVII. Mitteil.: E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 93, 1156 [1960].²⁾ E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955]; E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. anorg. allg. Chem. 286, 146 [1956].³⁾ E. O. FISCHER und H. O. STAHL, Chem. Ber. 89, 1805 [1956].⁴⁾ E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, Chem. Ber. 90, 250 [1957].