

carbonsäure in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 284° erhalten. Sie sublimiert ohne Zersetzung und bildet ein kristallisiertes Natriumsalz,

0.1532 g Sbst.: 0.3049 g CO<sub>2</sub>, 0.0316 g H<sub>2</sub>O. — 0.1567 g Sbst.: 0.0892 g AgBr.  
C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 54.42, H 2.13, Br 24.15. Gef. C 54.28, H 2.31, Br 24.23.

#### β-Brom-anthrachinon.

Da es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, Kohlendioxyd aus der Brom-anthrachinon-carbonsäure abzuspalten, wurde sie in alkalischer Lösung mit Zinkstaub  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und die dunkelrote Flüssigkeit nach raschem Abkühlen in verd. Salzsäure hineinfltriert. Der dunkle Niederschlag wurde filtriert, im CO<sub>2</sub>-Strom getrocknet und im Reagensglas rasch erhitzt, wobei unter Aufschäumen Zersetzung und Sublimation erfolgte; durch Behandeln mit Natronlauge wurde zurückgebildete Brom-anthrachinon-carbonsäure in Lösung gebracht. Der Rückstand mehrerer Versuche wurde aus Amylalkohol wiederholt kristallisiert, wobei feine Nadeln erhalten wurden, welche bei 202–203° schmolzen und mit reinem β-Brom-anthrachinon vom Schmp. 206° keine Depression ergaben (α-Brom-anthrachinon schmilzt bei 188°).

### 104. Alfred Schaarschmidt, H. Balzerkiewicz und Julius Gante: Über ein neues Nitrierverfahren mit Hilfe von Stickoxyden aus Luft oder Ammoniak (II.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1925.)

Vor kurzem hat der eine von uns (Schaarschmidt<sup>1)</sup>) gezeigt, daß es gelingt, mit Hilfe von flüssigem Stickstofftetroxyd oder gasförmigem Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Nitro-benzol zu erhalten, wobei als Zwischenprodukt ein Komplex 2 AlCl<sub>3</sub>, 3 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gebildet wird. Die Reaktion ließ sich sehr glatt auch mit Chlor- und Brombenzol durchführen. Da die Einführung von neuen Substituenten im Benzolrest im allgemeinen abhängig ist von vorhandenen Substituenten, haben wir vergleichende Versuche angestellt mit Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzol und weiterhin auch *N*-Dimethyl-anilin, Pyridin und Thiophen in den Bereich der Untersuchung gezogen. Hierbei ließen wir in einer Versuchsreihe das Stickstofftetroxyd ohne Katalysator auf das Benzolderivat einwirken, während im anderen Falle bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gearbeitet wurde.

Es zeigte sich dabei, daß unter gleichen äußeren Umständen das Stickstofftetroxyd allein auf Fluorbenzol praktisch überhaupt nicht einwirkt, während bei Chlorbenzol eine Ausbeute von 7.3%, bei Brombenzol von 6.5% und bei Jodbenzol von 45% der Theorie erhalten wurde. Die bei den letzteren Kohlenwasserstoffen entstandenen Mischungen von *o*- und *p*-Nitrohalogenbenzol, die bei Chlorbenzol zusammengesetzt waren aus 78% *p*- und 22% *o*-Nitrochlorbenzol bestanden bei Brom- und Jodbenzol je aus ca. 95% *p*- und 5% *o*-Nitrobrombenzol bzw. -jodbenzol. Bei den Ansätzen wurde das Stickstofftetroxyd jeweils 72 Stdn. auf das Benzolderivat einwirken gelassen. Es zeigt sich also, daß die Angreifbarkeit der Halogenbenzole vom Fluor- bis zum Jodbenzol zunimmt.

<sup>1)</sup> vergl. die erste Abhandlung B. 57, 2065 [1924].

Noch leichter wie beim Jod-benzol wird von Stickstofftetroxyd *N*-Dimethyl-anilin angegriffen. Man erhält hier glatte Umsetzung zu *p*-Nitro-*N*-dimethyl-anilin. Die Versuche, Pyridin und Thiophen mit Stickstofftetroxyd zu nitrieren, sind nicht erfolgreich gewesen. Man erhält mit Pyridin lediglich das bereits bekannte Additionsprodukt von Stickstofftetroxyd an Pyridin, welches sich jedoch nicht in Nitro-pyridin umwandeln läßt, sondern beim Zersetzen mit Wasser seinen gesamten Gehalt an Stickstoffdioxid wieder abgibt. Mit Thiophen wurden lediglich schwer zu reinigende Einwirkungsprodukte erhalten.

Sehr glatte Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf die Halogen-benzole erreicht man dagegen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Mit Fluor-, Brom- und Jod-benzol bilden sich ganz analoge Komplexe, wie in der oben zitierten ersten Arbeit beim Chlor-benzol bereits nachgewiesen wurde. Zur Feststellung, in welchen stöchiometrischen Verhältnissen sich die drei Komponenten: Aluminiumchlorid, Stickstofftetroxyd und Halogen-benzol, vereinigen, wurden Versuche beim Brom-benzol angestellt, deren Ergebnisse aus folgender Zusammenstellung ersichtlich sind:

In Brom-benzol erhält man mit:

- a)  $\frac{1}{30}$  Mol.  $\text{AlCl}_3$  + 1 Mol.  $\text{N}_2\text{O}_4$  = 14.5 g Nitro-brom-benzol (Mol.-Gew. 202).  
 b)  $\frac{1}{2}$  „ „ + 1 „ „ = 144 „ „  
 c)  $\frac{2}{3}$  „ „ + 1 „ „ = 192 „ „  
 d) 1 „ „ + 1 „ „ = 190 „ „  
 e)  $\frac{2}{3}$  „ „ +  $\frac{1}{2}$  „ „ = 96 „ „  
 f)  $\frac{2}{3}$  „ „ + 2 „ „ = 191 „ „

Es zeigt sich also, daß auch in vorliegendem Fall der Komplex zusammengesetzt ist aus 2  $\text{AlCl}_3$ , 3  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 3  $\text{C}_6\text{H}_5$ .Br. Der Gehalt an *p*- und *o*-Verbindung in den Nitro-halogen-benzolen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{F})$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{Cl})$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{Br})$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{I})$
<i>para</i> -	91 %	78 %	94.75 %	95 %
<i>ortho</i> -	9 %	22 %	5.25 %	5 %

Der Einfluß der Temperatur auf die Entstehung von *o*- und *p*-Verbindung ist nur ein geringfügiger, wie wir dies bereits bei der Nitrierung von Chlor-benzol mit Hilfe von Stickstofftetroxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid feststellen konnten. Auffällig ist das Verhalten des Chlor-benzols. Während Fluor-, Brom- und Jod-benzol die *p*- und *o*-Verbindung in nahezu dem gleichen Verhältnis liefern, macht das Chlor-benzol eine Ausnahme insofern, als es bedeutend weniger *p*-Nitro-chlor-benzol liefert als die übrigen Halogen-benzole.

Die Versuche, das an Pyridin koordinativ angelagerte Stickstofftetroxyd durch Einwirkung von Aluminiumchlorid zur Kernsubstitution zu zwingen, haben bisher nicht zu dem gewünschten Erfolg geführt.

Da allgemein bei der Addition von Stickstofftetroxyd an Olefine nebenbei Pseudonitrosite gebildet werden unter gleichzeitiger Oxydationswirkung, prüften wir, ob ähnliche Körper auch bei der Bildung der Einwirkungsprodukte von Benzol, Stickstofftetroxyd und Aluminiumchlorid entstehen bzw. aus dem primär gebildeten Komplex beim Stehen gebildet werden. Es zeigte sich, daß eine Mischung von 160 g Benzol und 140 g Aluminiumchlorid, in die 46 g Stickstofftetroxyd eingerührt worden waren, nach 3-wöchigem Stehen unter Chlorcalcium-Verschluß sich nicht verändert hatte. Es wurde die zu erwartende Menge von Nitro-benzol, d. h. 120 g, erhalten.

**Beschreibung der Versuche.****1. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Halogen-benzole.**

a) 4.9 g Stickstofftetroxyd wurden in die Lösung von 5 g Fluor-benzol in 50 g Tetrachlorkohlenstoff eingetragen und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 72 Stdn. stehen gelassen. Beim Aufarbeiten wurde das Fluorbenzol unverändert zurückgewonnen. Nitroprodukte hatten sich nicht gebildet.

b) 46 g Stickstofftetroxyd wurden in Mischung mit 56 g Chlor-benzol 72 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung erhielt man 11.5 g Nitroprodukte, welche sich zerlegen ließen in 9.1 g (78%) *p*- und 2.3 g (22%) *o*-Nitro-chlor-benzol.

c) 31 g Stickstofftetroxyd wurden in Mischung mit 53 g Brom-benzol 72 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man erhielt beim Aufarbeiten 4.35 g Nitroprodukt = 6.5% d. Th. Die Mischung besteht aus 92% *p*- und 8% *o*-Verbindung.

d) 2.3 g Stickstofftetroxyd wurden in die Lösung von 5.1 g Jod-benzol in 25 g Tetrachlorkohlenstoff eingerührt und die Mischung 72 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Aufarbeiten wurden erhalten 2.8 g Nitro-jod-benzol = 45% d. Th. Das Nitroprodukt besteht aus 95% *p*- und 5% *o*-Nitro-jod-benzol.

e) 9.3 g Stickstofftetroxyd, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden zu 12.3 g *N*-Dimethyl-anilin, welches ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst war, unter starkem Rühren eingetragen. Es wurden insgesamt 14.5 g *p*-Mononitro-*N*-dimethyl-anilin erhalten. Entspricht einer Ausbeute von 86% d. Th.

**2. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Brom-benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.**

Feststellung der Mengenverhältnisse von Aluminiumchlorid: Die Versuche wurden mit den in der obigen Tabelle angegebenen Menge von Aluminiumchlorid und Stickstofftetroxyd durchgeführt. Das Aluminiumchlorid wurde in den angegebenen Mengen jeweils in etwa 3–5 Mol. Brom-benzol eingetragen und darauf die angegebene Menge von Stickstofftetroxyd unter Kühlung eingerührt. Die erhaltene Reaktionsmasse wurde auf Eis gegeben. Dieses wäßrige Gemisch wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das gebildete Nitroprodukt in dem überschüssigen Brom-benzol löste. Nach Abtrennen der wäßrigen Zersetzungslösung wurde die brombenzolische Lösung mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert. Die hierbei erhaltenen Ausbeuten von Nitro-brombenzol sind in der oben angegebenen Tabelle aufgeführt. Die Versuche zeigen, daß auch beim Brom-benzol, ebenso wie beim Chlor-benzol, auf 1 Mol. Stickstofftetroxyd mindestens  $\frac{2}{3}$  Mol. Aluminiumchlorid verwandt werden müssen.

**3. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Fluor-benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.**

3.3 g Stickstofftetroxyd, in Petroläther gelöst, werden zu 3.5 g Fluorbenzol + 3.2 g Aluminiumchlorid, die letzten beiden Agenzien ebenfalls in Petroläther verteilt, zugetropft. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes wurden 4.6 g Nitro-fluor-benzol = 88% d. Th. erhalten. Das Isomeren-Gemisch setzte sich zusammen aus 91% *p*- und 9% *o*-Nitro-fluorbenzol.

**4. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Jod-benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.**

Es wurden 4.7 g Stickstofftetroxyd, gelöst in 10 g Jod-benzol, zu 20.4 g Jod-benzol + 4.4 g Aluminiumchlorid unter Rühren bei einer Temperatur

von 0—5° zugesetzt. Insgesamt wurden erhalten 9,8 g = 79% d. Th. Nitro-jod-benzol. Die Menge der beiden Isomeren ergibt für *p*- 95% und für *o*- 5%.

#### 5. Untersuchung des Komplexes aus Brom-benzol, Aluminiumchlorid und Stickstofftetroxyd.

Angewandte Mengen: 46 g Stickstofftetroxyd, gelöst in Brom-benzol, wurden zufließen gelassen zu einer Mischung von 157 g Brom-benzol und 44 g Aluminiumchlorid. Nachdem das Stickstofftetroxyd bei 0—5° eingetragen war, erstarrte das Reaktionsgemisch sehr bald nach Abstellen des Rührwerkes bei einer Temperatur von 0°. Es wurde nun auf einmal eine größere Menge Petroläther in den Reaktionskolben gegeben und kräftig durchgeschüttelt. Auf einer Nutsche mit aufgeschliffenem Deckel und Chlorcalcium-Abschluß wurde abgesaugt. Bei vorsichtigem und schnellem Arbeiten wurden 155 g einer weißgelben, amorphen Masse erhalten, das sind 92% d. Th. (geringe Verluste waren bei dem schnellen Arbeiten nicht zu vermeiden). Zur näheren Untersuchung des Komplexes wurden der Gesamtmenge  $\frac{1}{3}$  = 52 g entnommen und durch Aufgeben auf Eis, wobei stürmische Gasentwicklung auftrat, zersetzt. Es wurden erhalten: 30,3 g Nitro-brom-benzol = 92% d. Th.

a) Aluminium-Bestimmung. Das Zersetzungswasser (+ Waschwässer) wurde auf 1500 ccm aufgefüllt und hiervon 150 ccm zur Bestimmung des Aluminiums benutzt. Durch Füllen mit Ammoniak wurden aus dieser Lösung durchschnittlich 0,521 g  $Al_2O_3$  = 0,275 g Aluminium erhalten, das macht, auf das gesamte von uns bei diesem Versuch erhaltene Zwischenprodukt berechnet, 8,25 g Aluminium = 92% d. Th.

b) Bestimmung des Chlor-Gehaltes. Das im Zersetzungswasser befindliche Chlor wurde in je 10 ccm nach der Volhardschen Methode mit  $n_{10}$ -Silbernitrat-Lösung titriert. Es waren erforderlich einmal 55 ccm, das andere Mal 57 ccm Silbernitrat-Lösung, das sind 91% bzw. 92% d. Th.

c) Bestimmung der salpetrigen Säure: 46 g Stickstofftetroxyd, in Brom-benzol gelöst, wurden unter Rühren zufließen lassen zu 157 g Brom-benzol + 44 g Aluminiumchlorid. Das Zwischenprodukt wurde in der beim vorangegangenen Versuch näher beschriebenen Weise isoliert. Erhalten wurden 157 g Zwischenprodukt.  $\frac{1}{3}$  dieser Menge, also 52,5 g, wurden durch Eintragen in verd. Kalilauge zersetzt. Die hierbei erhaltene Lösung wurde wiederum auf 1500 ccm aufgefüllt und eine bestimmte Menge zur Titration der salpetrigen Säure nach Lunge mit stark angesäuerter Kaliumpermanganat-Lösung benutzt. 50 ccm der heißen  $\frac{1}{1}$ -n. Kaliumpermanganat-Lösung benötigten zur Entfärbung ca. 7,4 ccm der Nitrat-Lösung. 30 ccm etwa 4,6 ccm. Das sind 90—91% der nach unserer Theorie berechneten Menge salpetriger Säure.

#### 6. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf *N*-Dimethyl-anilin.

9,3 g Stickstofftetroxyd wurden in Lösung von 20 g Tetrachlorkohlenstoff in eine Lösung von 12,3 g *N*-Dimethyl-anilin in 100 g Tetrachlorkohlenstoff allmählich unter Kühlung mit Hilfe von Eis-Kochsalz-Mischung eingerührt. Nach dem Eintragen wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. in der Kältemischung stehen gelassen. Darauf wurde in Wasser eingerührt, gewaschen, der organische Anteil mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende braune Masse erstarrte beim Erkalten zu gelben Nadeln, die bei der Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln von *p*-Mononitro-*N*-dimethyl-anilin lieferten. Es wurden insgesamt 14,5 g vom letzteren erhalten. Ausbeute 86 g der Theorie. Schmp. 162°.

0,176 g Sbst.: 0,3738 g  $CO_2$ , 0,1036 g  $H_2O$ . — 0,195 g Sbst.: 28,5 ccm N (15°, 745 mm). Ber. C 57,83, H 6,02, N 16,87. Gef. C 57,92, H 6,58, N 17,2.