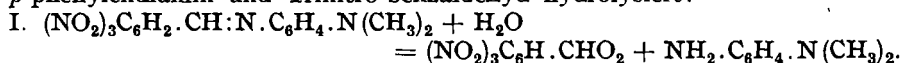


124. Stefan Secareanu: Beiträge zur Kenntnis des 2.4.6-Trinitro-benzaldehyds.

(Eingegangen am 26. Januar 1931.)

Bequeme Darstellung des Trinitro-benzaldehyds.

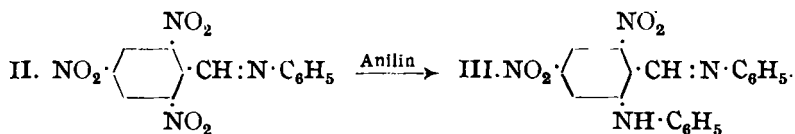
In der voranstehenden Arbeit wurde gezeigt, daß Trinitro-toluol glatt und in quantitativer Ausbeute in *N'*-Trinitrobenzyliden-*N*-dimethyl-*p*-phenylendiamin (I) übergeführt werden kann. Bei gelindem Erwärmen mit konz. Salzsäure wird letzteres ebenso leicht und glatt zu *N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Trinitro-benzaldehyd hydrolysiert:



Beim Erkalten der Lösung scheidet sich direkt fast reiner krystallinischer Trinitro-benzaldehyd in einer Ausbeute von ca. 80% aus, der nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Hierzu ist zu bemerken, daß bei den früheren Darstellungsmethoden, wegen der Unreinheit des Ausgangsmaterials und der Nebenreaktionen¹⁾, ein schmieriges Rohprodukt erhalten wird, das schwer zu reinigen ist, so daß die Ausbeute an reinem Produkt viel zu wünschen übrig läßt. Die hier empfohlene Methode ist die bequemste und zugleich ergiebigste Darstellung des Trinitro-benzaldehyds.

Darstellung und Umsetzungen des *N*-Trinitrobenzyliden-anilins: Das eigenartige Verhalten des Azomethin-Derivates (I), die merkwürdige Lockerung der Nitrogruppe darin und seine, im Verhältnis zum Trinitro-toluol erhöhte Explosivität, ließen weitere Beweise für die Konstitution der Substanz umso nötiger erscheinen, als, wegen der Explosivität und der schwierigen Reinigung, eine vollständige, einwandfreie Analyse der Substanz noch nicht vorliegt.

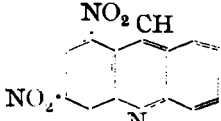
Es schien daher nötig zu untersuchen, ob auch andere, analog aufgebaute Abkömmlinge des Trinitro-benzaldehyds eine ähnliche Auflockerung der Nitrogruppen aufweisen. Dies ist in der Tat der Fall. Auch bei der Stammsubstanz der Verbindung (I), beim *N*-Trinitrobenzyliden-anilin (II), erweisen sich die Nitrogruppen als auffallend beweglich und aufgelockert. Das Trinitrobenzyliden-anilin (II) ist von Sachs durch Umsetzung von Anilin und Trinitro-benzaldehyd für sich oder in alkohol. Lösung gewonnen worden²⁾. Die von ihm beschriebene, rotgelbe Substanz vom Schmp. 162° war jedoch nicht rein, enthielt vielmehr ein gleich zu besprechendes Umwandlungsprodukt. Die völlig reine Substanz ist nur schwach gelb gefärbt und schmilzt erst bei 170° (unkorr.); daß sie tatsächlich die Konstitution II besitzt, ließ sich durch die Analyse, sowie durch die leichte und glatte Hydrolyse zu Trinitro-benzaldehyd und Anilin-Chlorhydrat beweisen. Auch in dieser Substanz ist die Bindung der NO₂-Gruppe aufgelockert. Kocht man nämlich die alkohol. Lösung mit Anilin, so wird in glatter Reaktion eine *ortho*-ständige Nitrogruppe durch einen Anilinrest ersetzt, entsprechend dem Schema:



¹⁾ Sachs u. Everding, B. **36**, 959 [1903].

²⁾ Sachs, B. **39**, 2671 [1906], **36**, 959 [1903].

Die neue Substanz ist ziegelrot und schmilzt bei 177°; sie verunreinigte das rohe Trinitrobenzyliden-anilin von Sachs und bedingte dessen rotgelbe Färbung. Daß der Anilinrest eine *ortho*-ständige NO₂-Gruppe ersetzt hat, läßt sich durch folgende Umsetzung der Substanz beweisen: Kocht man

IV.  sie nämlich mit alkohol. Salzsäure oder besser mit Essigsäure, so entsteht in glatter Reaktion unter Abspaltung von Anilin das 1,3-Dinitro-acridin (IV).

Allgemeine Auflockerung aller Atomgruppen in den Nitro-aldehyden und deren Abkömmlingen. Eine merkwürdige Reaktion des Trinitro-benzaldehyds.

Es läßt sich experimentell beweisen, daß nicht nur die Nitrogruppen, sondern durchweg alle am nitrierten Benzolkern haftenden Atome und Atomgruppen in den Nitro-benzaldehyden und deren Abkömmlingen stark aufgelockert und beweglich sind. Auf photochemischem Wege hat bereits Tanasescu³⁾ gezeigt, daß die *o*-Nitro-aldehyde und ihre Derivate ein bewegliches Wasserstoffatom enthalten; dies läßt sich auch noch auf einem anderen Wege dartun: Löst man *o*-Nitro-benzaldehyd, 2,4-Dinitro- oder 2,4,6-Trinitro-benzaldehyd in reinem Benzoylchlorid auf, so entwickelt sich beim Kochen reichlich Salzsäure (zwischen 1¹/₂ und 2 Mol. pro Molgewicht Aldehyd); daneben treten Stickoxyde auf. Das *N'*-Trinitrobenzyliden-*N*-dimethyl-*p*-phenylendiamin (I) entwickelt dabei ca. 3 Mol. Chlorwasserstoff. Ebenso verhält sich *N*-Trinitrobenzyliden-anilin. In Gegensatz hierzu erweisen sich unter denselben Bedingungen: Nitro-benzol, Trinitro-toluol, Trinitro-stilben, *o*-Nitro-acetophenon, *o*-Nitro-triphenylmethan und *m*-Nitro-benzaldehyd als völlig beständig und lassen keine Entwicklung von Stickoxyden oder HCl erkennen.

Die unerquicklichen Eigenschaften der Reaktionsprodukte (harzige-klebrige Schmierer) ließen aber einen Einblick in die Struktur derselben nicht zu. Dagegen verläuft eine andere überraschende und merkwürdige Austausch-Reaktion äußerst glatt: Löst man Trinitro-benzaldehyd unter Erwärmen in einem Überschuß von Anilin, so entsteht in glatter Reaktion der Komplex (V) [2C₆H₃(NO₂)₃], C₆H₅.NH.C₆H₂(NO₂)₂.CH:N.C₆H₅; ziegelrote Krystalle vom Schmp. 110°. Durch einfaches Lösen in Alkohol wird dieser Komplex in 2 Mol. Trinitro-benzol und 1 Mol. von dem schon oben beschriebenen Produkt III disproportioniert. Es erweist sich also hier sogar die Carbonylgruppe des Aldehydes so stark aufgelockert, daß sie durch einfache „Anilinolyse“ glatt herausgedrängt wird, ein in der Literatur einzig dastehender Fall. Selbst die Azomethingruppe des Benzyliden-anilins (II) scheint dieser Anilinolyse zu unterliegen, denn auch beim Erhitzen dieser Schiff'schen Base mit Anilin wurden kleine Mengen Trinitro-benzol erhalten.

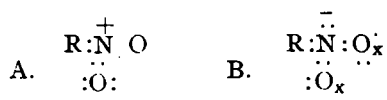
Deutung und Erklärung obiger Reaktionen.

Die vielen unerwarteten und abnormen, hier beschriebenen Reaktionen scheinen beim ersten Blick fast unerklärlich, ja befremdend, zu sein. Alle

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 39, 1443 [1926].

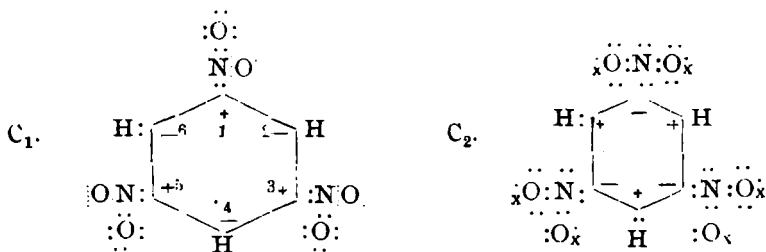
diese Anomalien werden aber leicht verständlich und ungezwungen erklärt auf Grund der neuesten Theorie der Elektromerie der Nitrogruppe und der abwechselnden Polarität im Benzolkern, wie sie vor kurzem von Dan Radulescu und V. Alexa⁴⁾ dargestellt wurde. Diese Autoren haben als erste den experimentellen Beweis erbracht, daß die NO₂-Gruppe in zwei elektromeren Formen auftreten kann, und daß diese Formen physikalisch und chemisch grundverschiedene Eigenschaften aufweisen. Ich zitiere wörtlich einen Teil der knappen Ausführungen der Verfasser, soweit es absolut notwendig für das Verständnis der hier zu erörternden Tatsachen erscheint; die Erklärung aller obigen Reaktionen und Eigenschaften ergibt sich dann als einfache und logische Folgerung:

„Die Nitrogruppe kann in zwei elektromeren Formen A und B auftreten:



Das Elektromere A ist farblos und hat ein schwach polarpositives N-Atom. Das Elektromere B ist dagegen tief farbig und weist ein stark polar negatives N-Atom auf. Es ist einleuchtend, daß das Elektromere B eine an Energie viel reichere Form darstellt, und daß das Entstehen dieser Form einer Zufuhr von Strahlungs- oder chemischer Energie bedarf.

Betrachten wir jetzt das Trinitro-benzol. Es kann in zwei elektromeren Formen C₁ und C₂ auftreten:

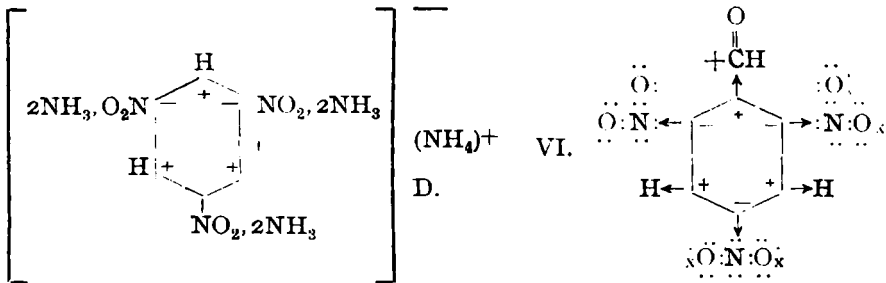


Über die Eigenschaften der Elektromeren C₁ und C₂ können wir manche sehr bestimmte Voraussagen machen: a) In der farblosen Form C₁ sind, wegen der positiven N-Atome der Nitrogruppe, sämtliche C-Atome des Benzolkerns polarisiert, nämlich: 2, 4 und 6 schwach polar negativ; 1, 3 und 5 schwach polar positiv; dagegen induzieren in der farbigen Form C₂ die N-Atome der Nitrogruppe eine starke und der vorigen entgegengesetzte Polarität, wodurch ebensowohl die H-Atome, wie die NO₂-Gruppen stark aufgelockert werden. b) Wegen der ungesättigten Oktetts des Sauerstoffs muß die farbige Form energie-reicher, viel labiler und viel explosiver sein als die farblose. c) Als stabilisierende, die farbige Form begünstigende Komplex-Bildner wirken nur Substanzen mit negativer Polarität, weil es den O-Atomen an Elektronen fehlt. Als solche fungieren Ammoniak- und Wasser-Abkömmlinge.

Tritt an Stelle der Wasserstoffatome in 2, 4 und 6 ein Substituent mit polarpositiver Gruppe, eine Carboxylgruppe z. B., ein, so ist ihre Wirkung diesmal der farbigen Form günstig und erleichtert ihr Auftreten. Dabei haften positive und negative Gruppen immer weniger fest an dem Kern, so daß schließlich die H-Atome sogar iono-

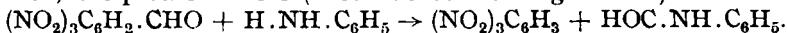
⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 382—402: Beiträge zur Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Verbindungen.

genen Charakter annehmen können und mit den verschiedenen Komplex-Bildern stark farbige Ammoniumsalze wie D geben“.



Dieser knappe Auszug genügt, um unseren Fall gänzlich aufzuklären. Betrachten wir im Lichte dieser Theorie den Trinitro-benzaldehyd; Bekanntlich ist der Kohlenstoff in der Carbonylgruppe der Aldehyde ausgesprochen polarpositiv (er orientiert glatt nach *meta*). Die Verteilung der Polarität im Kern wird im Schema VI ersichtlich. Es wird also schon mit den schwächsten Aminen, also auch mit Anilin, farbige Komplexe vom Typus VI geben, wo x ein Anilin-Molekül bedeutet.

Wie man sieht, sind alle am Benzolkern haftenden Gruppen stark aufgelockert. Die ausgesprochen polarpositive CHO-Gruppe des Trinitro-benzaldehyds haftet auch weniger fest an dem entsprechenden polarpositiven Kern-Kohlenstoffatom. Die leichte „Anilinolyse“ wird daher leicht verständlich, entsprechend dem (unter Vorbehalt aufgestellten) Schema:



Damit die Reaktion stattfinden kann, erscheint ein großer Überschuß an Anilin, mindestens 4–5 Mol., notwendig, was auch tatsächlich dem experimentellen Befund entspricht.

Weitere theoretische Erörterungen erscheinen nach obigem entbehrlich. Alle abnormen Erscheinungen: Auflockerung der Nitrogruppen, der H-Atome (Benzoylchlorid-Reaktionen), Explosivität, usw. werden also äußerst leicht verständlich und ergeben sich als natürliche Folgerungen der allgemeinen Polaritäts-Theorie.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2.4.6-Trinitro-benzaldehyds.

Es wird zuerst *N'*-Trinitrobenzyliden-*N*-dimethyl-*p*-phenylen-diamin aus Trinitro-toluol und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin nach dem schon angegebenen Verfahren dargestellt. Hierzu ist jedoch folgendes zu bemerken: Wenn größere Mengen in Arbeit genommen werden, muß man die Reaktion durch äußere Kühlung und durch Rühren mäßigen. Nach 24 Stdn. wird filtriert und mit kaltem Aceton gewaschen. Es ist dabei nicht notwendig, einen Überschuß an Nitroso-dimethyl-anilin anzuwenden, wie dies beim quantitativen Arbeiten der Fall ist. Bei äquimolekularen Mengen der beiden Komponenten fällt die Ausbeute etwas kleiner aus, doch bleibt das Verfahren deshalb nicht weniger vorteilhaft.

50 g von dem so erhaltenen Azomethin-Derivat werden in einem Becherglas mit einem Überschuß an konz. Salzsäure übergossen und 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann läßt man 1 Stde. erkalten, saugt den

krystallinischen Niederschlag ab, wäscht mit konz. Salzsäure, bis diese nur noch schwach rosa abtropft, dann mit verd. Salzsäure und schließlich mit Wasser. Man erhält so 27.5 g (also 80% d. Th.) trocknen, schön krystallisierten Trinitro-benzaldehyd, der nach einer einzigen Krystallisation aus Alkohol den richtigen Schmp. 119° zeigt. Die Substanz ist noch schwach rosa gefärbt; diese Färbung kann aber durch Umkrystallisieren unter Zusatz von wenig Tierkohle leicht entfernt werden.

N-2.4.6-Trinitrobenzyliden-anilin: 5 g Trinitro-benzaldehyd und 5 ccm Anilin werden in 50 ccm Alkohol 35 Min. zum Sieden erhitzt. Man läßt dann erkalten und filtriert nach 1/2 Stde. das schön krystallisierte, rote Rohprodukt, das 5.5 g wiegt, ab. Kocht man diese Substanz 15 Min. mit 500 ccm Benzin (Sdp. 70—100°), so wird das *N*-[2-Anilino-4.6-dinitrobenzyliden]-anilin (III) fast vollkommen entfernt. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzin erhält man die Substanz als schwach gelbe Nadeln, die bei 170° schmelzen.

0.00736 g Sbst. (im Vakuum über Paraffin nach Abderhalden bei 112° getrocknet): 1.2 ccm N (22°, 736 mm). — Ber. N 17.72. Gef. N 17.54.

Durch Kochen mit alkohol. Salzsäure wird das Anil glatt zu Trinitrobenzaldehyd hydrolysiert.

In ähnlicher Weise kann man auch den 2.4-Dinitro-benzaldehyd herstellen. Die Reaktion verlangt zwar längere Zeit, führt aber direkt zu einem reinen Produkt.

Die Kondensationen der Nitroverbindungen mit Substanzen, die aktive Methylene enthalten, ist allgemeiner Anwendung fähig. So wurde Trinitro-toluol mit Nitroso-benzol und Dinitroso-resorcin, ferner α, γ -Indandion, Desoxy-benzoin, Dimedon und Phenyl-methylpyrazolon mit Nitroso-dimethyl-anilin nach demselben Verfahren kondensiert. Darauf werde ich in einer späteren Mitteilung zurückkommen.

N-[2-Anilino-4.6-dinitrobenzyliden]-anilin: 1 g *N*-Trinitrobenzyliden-anilin wird mit 1 ccm Anilin versetzt und 75 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Am nächsten Tag setzt man 2 ccm Benzol hinzu und filtriert die roten Krystalle ab. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man schöne, rote Nadeln vom Schmp. 177°.

0.0972 g Sbst.: 0.2260 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.00694 g Sbst.: 1.2 ccm N (18°, 725 mm). C₁₉H₁₄N₄O₄. Ber. C 62.98, H 3.87, N 15.47. Gef. C 63.34, H 3.87, N 15.78.

1.3-Dinitro-acridin: 1 g *N*-[2-Anilino-4.6-dinitrobenzyliden]-anilin werden in 20 ccm Eisessig 15 Min. gekocht. Man versetzt mit wenig Wasser und filtriert. Der krystallinische, gelbe Niederschlag (0.7 g) wird durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 218°.

0.0150 g Sbst.: 0.2181 g CO₂, 0.0251 g H₂O. — 0.00779 g Sbst.: 1.112 ccm N (23°, 739 mm).

C₁₃H₇N₃O₄. Ber. C 57.98, H 2.60, N 15.6. Gef. C 56.64, H 2.65, N 15.54.

In den essigsauren Mutterlaugen wurde Anilin nachgewiesen.

1.3.5-Trinitro-benzol aus 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd: 12 g Trinitro-benzaldehyd und 15 g Anilin werden 3 1/2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Am nächsten Tage setzt man kleine Mengen Benzol hinzu, filtriert und wäscht mit wenig Benzol nach. Man erhält so 8.7 g luft-trocknes, carminrotes Rohprodukt, das aus 400 ccm Benzin (Sdp. 70—100°) umgelöst wird. Carminrote Krystalle vom Schmp. 110°, die nach 5-stdg. Erhitzen

im Vakuum über Paraffin annähernd der Formel $[2C_6H_3(NO_2)_3]$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ entsprechen.

0.1007 g Sbst.: 0.1810 g CO_2 , 0.0258 g H_2O . — 0.00804 g Sbst.: 1.313 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{31}H_{20}N_{10}O_{18}$. Ber. C 47.21, H 2.54, N 17.77. Gef. C 49.01, H 2.84, N 17.75.

Durch Kochen mit Alkohol wird die Substanz wie folgt vollständig disproportioniert: 5 g des Komplexes vom Schmp. 110° wurden in 600 cm Alkohol durch Kochen gelöst und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich dann *N*-[2-Anilino-4,6-dinitro-benzyliden]-anilin (1.4 g) schön krystallinisch aus (Schmp. 177°, Mischprobe). Die alkohol. Mutterlauge wird auf 25 ccm eingeeengt. Beim Erkalten setzt sie 3 g *symm.* Trinitrobenzol in langen, schwach rosafarbigem Nadeln ab. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man es ganz rein. Schmp. 122° (Mischprobe mit 1.3.5-Trinitrobenzol: 122°).

0.1096 g Sbst.: 0.1376 g CO_2 , 0.0131 g H_2O . — 0.00766 g Sbst.: 1.39 ccm N (19.5°, 737 mm).

$C_8H_3O_4N_3$. Ber. C 33.80, H 1.4, N 19.71. Gef. C 34.24, H 1.33, N 20.03.

Organ.-chem. Laboratorium d. Universität Cluj, Rumänien.

125. Endre Berner: *Über Inulin. (Zweite Mitteilung über die vermeintliche Depolymerisation des Inulins.)*

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondhjem.]
(Eingegangen am 4. Februar 1931.)

Voriges Jahr habe ich in diesen Berichten¹⁾ gezeigt, wie die von H. Vogel und A. Pictet²⁾, sowie von H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan³⁾, und endlich von H. Vogel⁴⁾ allein beobachteten Erscheinungen, die sie als eine Depolymerisation des Inulins deuten, sich in befriedigender Weise durch einen physikalisch-chemischen Vorgang erklären lassen. Ich fand, daß die nach den Verfahren der genannten Forscher hergestellten Präparate nur durch Adsorption der verschiedenen Lösungsmittel verunreinigtes Inulin darstellten, und daß diese Verunreinigungen die Ursache der beobachteten, großen Gefrierpunkts-Depressionen waren. In einem bestimmten Falle konnte ich sogar zeigen, wie die Mengen der Verunreinigungen zusammen mit dem Inulin quantitativ die beobachtete Gefrierpunkts-Depression erklärten. Später habe ich dargetan⁵⁾, daß auch die von J. Reilly, H. Pringsheim und P. P. Donovan⁶⁾ angenommene Depolymerisation des Glykogens sich in gleicher Weise erklären läßt.

Gegen meine Auffassung haben sich vor kurzem H. H. Schlubach und H. Elsner (denen sich H. Vogel und A. Pictet anschlossen)⁷⁾, sowie H. Pringsheim und J. Reilly⁸⁾ gewandt. Die beiden letztgenannten Forscher haben in einer späteren Abhandlung⁹⁾ ihre Auffassung bezüglich einer Depolymerisation des Glykogens festgehalten. Ich sehe mich daher gezwungen, noch einmal auf die Frage der Depolymerisation einzugehen, und

1) B. 63, 1356 [1930].

2) Helv. chim. Acta 11, 215 [1928].

3) B. 62, 2378 [1929].

4) B. 62, 2980 [1929].

5) B. 63, 2760 [1930].

6) B. 63, 1093 [1930].

7) B. 63, 2302 [1930].

8) B. 63, 2636 [1930].

9) B. 63, 3210 [1930].