

undurchsichtig braun. Die Aufarbeitung nach 40-stdg. Stehen bei 10° ergab 1.9 g eines rotgelben Sirups.

$[\alpha]_D^{19} = -1.1^\circ$  (Chloroform).

Gef. Br 22.8 (ber. für Acetobrom-*l*-idose Br 19.5). Gef. OCH<sub>3</sub> 3.3.

Mit Silberacetat in Eisessig ließ sich nur ein Teil des Broms durch Acetyl ersetzen. Der Brom-Gehalt des Umsetzungsproduktes war 6.3%. Das Präparat wurde in üblicher Weise nach Zemplén verseift und die wäßrige Lösung des Verseifungsproduktes mit Phenyl-hydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das Idosazon zunächst unrein als rotes Öl abschied. Durch Umfällen aus 50-proz. Alkohol wurde erst nach wiederholtem Umkrystallisieren das Idosazon rein erhalten. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 167°. Ausbeute nur 8 mg.

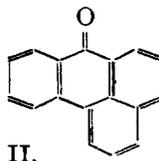
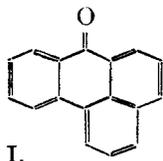
Die beiden vorliegenden Untersuchungen sind von der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin als Dissertations-Arbeit von cand. phil. Fritz Neumann angenommen worden.

#### 274. Karl Lauer und Kei-ichi Atarashi: Die Nitrierung des 1.9-Benzanthrons mittels Stickstoffdioxyds und die Formulierung des 1.9-Benzanthrons.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kioto.]

(Eingegangen am 21. Juni 1935.)

Auf Grund optischer Untersuchungen kamen E. C. C. Baly und R. Scholl<sup>1)</sup> für Benzanthron zur Formulierung I, nach der ein System von drei aromatischen Ringen vorliegt, von denen einer ein Benzolring, die beiden anderen ein Naphthalinring sein sollen.



Diese Formulierung verlangt eine Umlagerung der Doppelbindungen des Anthrachinons bei der Entstehung des Benzanthrons, die aber nicht notwendig ist, wenn man die zweite, mögliche Formel (II) des Benzanthrons annimmt. In dieser zweiten Formel sind wieder ein Benzolkern und ein Naphthalinkern enthalten, zwischen denen jedoch ein *p*-chinoides System die Verbindung herstellt, während bei Formel I die Verbindung durch eine Diphenyl-Bindung und eine Carbonylgruppe hergestellt wird.

E. Clar<sup>2)</sup> hat dann auf Grund eingehender spektrographischer Messungen an mehrkernigen Kohlenwasserstoffen eine neue Formel des Benzanthrons aufgestellt, in der er die schematische Formulierung II beibehält, daneben aber das Benzanthron, ebenso wie andere hochkondensierte Systeme, in Radikal-Form (III) existieren läßt.

<sup>1)</sup> B. 44, 1666 [1911].

<sup>2)</sup> B. 65, 1425 [1932].

Die Clarsche Formulierung hochkondensierter, aromatischer Systeme als Radikale ist aus vielen Gründen unwahrscheinlich, auf die hier nicht besonders eingegangen werden soll. Andererseits ist auch die Formulierung I nicht geeignet, die Eigenschaften des Benzanthrone befriedigend wiederzugeben. Es schien daher notwendig, durch eine geeignete Methode die Frage nach der Formulierung des 1.9-Benzanthrone zu klären.

Die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf aromatische Substanzen wurde erstmals von R. Deninger<sup>3)</sup> untersucht, der aus Salicylsäure auf diesem Wege die Nitro-salicylsäure herstellte. Dann hat H. E. Armstrong mit G. Rositter<sup>4)</sup> das Naphthol und R. Stoermer<sup>5)</sup> eine Reihe von sekundären und tertiären Aminen und cyclischen Stickstoffbasen mit Stickstoffdioxid nitriert. H. Wieland<sup>6)</sup> schließlich hat die Einwirkung von reinem Stickstoffdioxid auf eine Anzahl aromatischer Verbindungen studiert. Hierbei wurde festgestellt, daß sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen das Benzol unter milden Bedingungen mit Stickstoffdioxid überhaupt nicht umsetzt, das Naphthalin in Lösungsmitteln nicht reagiert, dagegen in fester Form nitriert wird, während schon früher von J. Meisenheimer<sup>7)</sup> das Anthracen in 9.10-Dinitro-anthracen übergeführt worden war.

Die Nitrierung mittels Stickstoffdioxids verläuft nach den bekannten Tatsachen als Anlagerungs-Reaktion. Meisenheimer hat als Zwischenprodukt das 9.10-Anthracen-Dinitrür isoliert. Wieland hat das Benzol im Bombenrohr unter Druck mit Stickstoffdioxid behandelt und dabei unter gleichzeitigem starkem Abbau als Nitrierungsprodukte das 1.3.5-Trinitrobenzol und Pikrinsäure erhalten. Nitrobenzol reagiert aber unter diesen Bedingungen überhaupt nicht, so daß die Pikrinsäure und das Trinitrobenzol nur über das Hexanitrür entstanden sein können.

Diese Anlagerung des Stickstoffdioxids an die genannten aromatischen Verbindungen verläuft demnach analog der Anlagerung an die Äthylen-Bindung<sup>8)</sup>. Des weiteren ist aus den bisherigen Feststellungen zu erkennen, daß außer den Kohlenwasserstoffen nur diejenigen aromatischen Verbindungen leicht mit Stickstoffdioxid reagieren, deren Substituenten nach *o*, *p*- dirigieren.

Zur Bestätigung dieser Regel haben wir vergeblich versucht, das Anthrachinon mit Stickstoffdioxid zum Umsatz zu bringen. In keinem Falle konnten Nitroverbindungen festgestellt werden. Weder in fester Form, noch in Lösung reagiert das Anthrachinon mit dem Stickstoffdioxid, im Bombenrohr erfolgt Zerstörung des Anthrachinons, aber keine Nitrierung.

Das Anthrachinon war bereits früher als ein System erkannt worden, in dem zwei Benzolkerne durch die beiden Carbonylgruppen in *o*-Stellung zusammengehalten werden<sup>9)</sup>. Das Benzantron nach Formel I stellt nun ebenfalls ein solches System dar, in dem die Verbindung des Benzolkerns mit dem Naphthalinkern durch nur eine Carbonylgruppe erfolgt. Auch für das Benzantron nach dieser Formulierung wäre daher sehr schwierige Nitrierung durch Stickstoffdioxid zu erwarten gewesen. Diese Annahme erwies sich erwartungsgemäß als falsch. Das Benzantron wird in fester und gelöster Form selbst bei niedriger Temperatur leicht durch Stickstoffdioxid nitriert. Als einziges Reaktionsprodukt entsteht das *Bz*-1-Nitro-

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 555 [1888].

<sup>4)</sup> B. **24**, Ref. 720 [1891].

<sup>5)</sup> B. **31**, 2524 [1898].

<sup>6)</sup> B. **54**, 1777 [1921].

<sup>7)</sup> A. **330**, 147 [1904].

<sup>8)</sup> H. Wieland, A. **424**, 77 [1921].

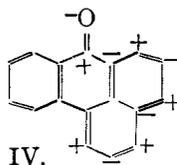
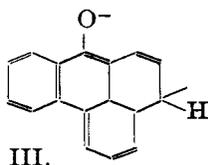
<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 161 [1933].

benzanthron. Daneben wurde in sehr geringer Menge ein hochmolekularer Körper erhalten, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Die gefundenen Tatsachen sprechen aber dafür, daß es sich um ein Dioxy-dibenzanthronyl oder Dioxy-dibenzanthron handelt, so daß also neben der nitrierenden Wirkung des Stickstoffdioxyds auch eine sehr geringe oxydierende zu beobachten ist.

Infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit muß man dem Benzanthron die Formel II zuteilen. Die radikalische Natur des Benzanthrons wurde bereits abgelehnt, vor allem, weil sie den Tatsachen widerspricht, die bei der Substitution des Benzanthrons beobachtet wurden, sowie aus grundsätzlichen Bedenken gegen radikalische Formulierungen. Auch für das Benzanthron sind daher zwei Benzolkerne anzunehmen, die einmal durch die Carbonylgruppe und dann durch die chinoide Gruppierung in *p*-Stellung zu dieser zusammengehalten werden. Der Benzkerne stellt demnach kein aromatisches System dar, sondern ein aliphatisch-ungesättigtes. Das Benzanthron reagiert mit Stickstoffdioxyd soviel leichter als selbst Anthracen, daß man beinahe von einer Äthylen-Bindung sprechen kann.

Damit in Übereinstimmung steht auch, daß bei einer schematischen Formulierung (IV) des Benzanthrons nach D. Vorländer die besonders reaktionsfähige *Bz*-1-Stellung positiv-polar oder kationoid erscheint, also nicht reaktionsfähig sein sollte. Dagegen ist die 2-Stellung des Moleküls, in der die Kondensation zum Dibenzanthronyl erfolgt, ebenfalls kationoid, jedoch für Oxydation und Kondensation besonders bereit.

Daß die Kondensation in der 2-Stellung, die Substitution jedoch in der *Bz*-1-Stellung erfolgt, zwingt zum Schluß, daß der Benzkerne des Benzanthrons weder eine radikalische Form darstellt, noch einen Teil eines Naphthalin-Ringes, sondern ein ungesättigtes System, das in seinen Eigenschaften einem aliphatischen System nahesteht.



Die Substitution des Benzanthrons erfolgt demnach an der aliphatischen Doppelbindung des Benzkerne in Stellung 1, die Kondensation zum Dibenzanthronyl, eine Oxydation, an der kationoiden 2-Stellung. Erst wenn diese Bindung erfolgt ist, kann die zweite Bindung zum Violanthron in der *Bz*-1-Stellung erfolgen, da die räumliche Anordnung eine große Annäherung dieser Stellungen mit sich bringt.

### Beschreibung der Versuche.

Nitrierung des Benzanthrons in fester Form: 10 g 1.9-Benzanthron wurden durch Umfällen aus Schwefelsäure in möglichst feingewirkte Form gebracht und auf einem Uhrglase in dünner Schicht ausgebreitet. Das Uhrglas wurde in einen Exsiccator gestellt, dessen tubulierter Deckel ein Einleitungsrohr für Stickstoffdioxyd und ein Ableitungsrohr besaß, das an eine Vakuum-Pumpe angeschlossen war. Der Exsiccator

wurde bei der gewünschten Reaktions-Temperatur mit Stickstoffdioxyd gefüllt und 24 Stdn. stehen gelassen. Das Stickstoffdioxyd wurde für alle Versuche in der von H. Wieland angegebenen Weise aus Bleinitrat hergestellt.

Versuche wurden bei 19<sup>o</sup>, 60<sup>o</sup> und 95<sup>o</sup> ausgeführt; das Ergebnis war in allen Fällen das gleiche. Nach beendeter Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgewaschen oder im Vakuum von anhaftendem Stickstoffdioxyd befreit. Ausbeute: 11.5—11.8 g, entspr. 96—98% d. Th. Schmp. 200—210<sup>o</sup>. Durch Umkrystallisieren aus Chlor-benzol oder Xylol wurde das reine *Bz*-1-Nitro-benzanthron in einer Ausbeute von etwa 95% d. Th. gewonnen. Schmp. 244—245<sup>o</sup>. Durch Reduktion wird das *Bz*-1-Amino-benzanthron erhalten. Schmp. 242—243<sup>o</sup>.

30.1 mg Sbst. (nach Kjeldahl): 32.64 ccm  $n_{100}^{\circ}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 5.10. Gef. N 5.14.

Nitrierung des Benzanthrone in Lösung: Benzanthron wurde in Benzol oder Äther gelöst und in die Lösung einige Stunden bei der gewünschten Reaktions-Temperatur ein langsamer Strom von Stickstoffdioxyd eingeleitet. Versuche wurden bei 22<sup>o</sup> und 50<sup>o</sup> ausgeführt, das Ergebnis war dasselbe. Nach beendeter Einwirkung wurde das Lösungsmittel abgedampft und durch Auskochen mit Alkali und Umkrystallisieren gereinigt. Ausbeute: etwa 90—95% d. Th. *Bz*-1-Nitro-benzanthron, Schmp. 244—245<sup>o</sup>.

#### Isolierung eines Oxydationsproduktes.

Beim Auskochen der rohen Nitrierungsprodukte mit Alkali geht eine geringe Menge (etwa 1%) einer Oxyverbindung mit braunroter Farbe in Lösung. Durch Ansäuern erhält man braune Flocken, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Durch Lösen in kochendem Trichlor-benzol kann man den Körper reinigen, der aus der heißen Lösung sehr rasch wieder in Flocken ausfällt. Der Schmp. der Oxyverbindung liegt über 360<sup>o</sup>. Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. Die alkalische Lösung wird auf Zusatz von Natriumhydrosulfit röter, und aus der erhaltenen Küpe wird Baumwolle alkali-unecht rotbraun angefärbt.

Eine Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung ergab ein Molekulargewicht von etwa 470—490 (Dioxy-dibenzanthronyl 488, Dioxy-dibenzanthron 486).

3.340 mg Sbst.: 10.108 mg CO<sub>2</sub>, 1.009 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 83.61, H 3.28.  
Gef. „ 82.53, „ 3.38.

In diesem Körper liegt demnach wahrscheinlich ein Dioxy-dibenzanthronyl vor.