

Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 1 g wasser-freiem Natriumacetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. acetyliert, dann in Wasser gegossen. Das getrocknete Rohprodukt (0.7 g) wird aus 2.5 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Erhalten 0.56 g feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 153.5—154.5°.

5.430 mg Sbst.: 2.090 mg AgJ = 5.09% Methoxyl; ber. für  $C_{25}H_{36}O_{16}$  (592.29) 5.24%.  
 $[\alpha]_D^{24} = -0.32^\circ \times 10/0.1268 = -25.24^\circ$  (in Chloroform).

Die Arbeit wurde mit materieller Hilfe der „Rockefeller-Foundation“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

#### 406. K. H. Slotta und K.-H. Soremba: Jodierung und Nitrierung des Diphenyläther-aldehyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1935.)

Der *p*-Phenoxy-benzaldehyd (I) ist bereits von Gattermann<sup>1)</sup> bei der Ausarbeitung der nach ihm benannten Synthese dargestellt und beschrieben worden. Er gewinnt neuerdings an Interesse, seitdem sich der Diphenyläther als aromatischer Kern des Thyroxins herausgestellt hat<sup>2)</sup>. Bei synthetischen Versuchen in dieser Reihe, die, vom Diphenyläther ausgehend, unter Vermeidung der sonst üblichen Kupplung, zu thyroxin-ähnlichen Substanzen führten, wurden insbesondere die Darstellung, die Jodierung und die Nitrierung des Diphenyläther-aldehyds (I) untersucht.

Die Gewinnung des Aldehyds nach der Vorschrift von Gattermann<sup>1)</sup> ergab bei kleinen Ansätzen Ausbeuten von 30—50% d. Th.; sie war aber nicht für größere, insbesondere Molansätze, zu gebrauchen, da dann infolge von Schmierbildung die Ausbeute auf 20% sank. Es zeigte sich, daß der große Überschuß an Blausäure (auf 1 Mol Diphenyläther wurden nach Gattermann 5 Mol Blausäure angewandt) diese Verschmierung hervorrief und entbehrlich war. Nach unseren Erfahrungen genügen auf 1 Mol Diphenyläther 1.3—1.5 Mol Blausäure, um eine Ausbeute von 70—80% an Diphenyläther-aldehyd zu erhalten<sup>3)</sup>. Danach ist eine Reinigung des Aldehyds über die Bisulfit-Verbindung überflüssig, und es genügt die Destillation bei Unterdruck.

Die Einführung von Jod in den Diphenyläther-aldehyd mußte mit Mitteln erfolgen, bei denen die Aldehydgruppe nicht verändert wird. Es wurden mehrere Verfahren versucht, von denen jedoch nur die Jodierung mit Jodchlorid und Jodsäure Erfolg hatte. Wir erhielten so in guter Ausbeute den *p*-[4'-Jod-phenoxy]-benzaldehyd (II), dessen Konstitution durch Oxydation zu der entsprechenden Benzoessäure (III)<sup>4)</sup> bewiesen wurde. Die Zugabe von Jodsäure scheint spezifisch zu sein, da ohne diese keine Jodierung oder nur geringe Ausbeuten erzielt werden konnten. Bemerkens-

<sup>1)</sup> L. Gattermann, A. **357**, 363 [1907].

<sup>2)</sup> Ch. R. Harington, Biochem. Journ. **21**, 169—181 und vorhergehend. Arbeit.

<sup>3)</sup> Diese Darstellung des Aldehydes ist zum Patent angemeldet.

<sup>4)</sup> R. Q. Brewster u. Fr. Strain, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 117 [1934].

wernerweise hat Strain<sup>4)</sup> die *p*-[4'-Jod-phenoxy]-benzoesäure nicht durch Jodieren der *p*-Phenoxy-benzoesäure, sondern aus der *p*-[4'-Aminophenoxy]-benzoesäure durch Diazotierung und Umsetzen mit Kaliumjodid erhalten. Daß er den Umweg wählte, läßt darauf schließen, daß die *p*-Phenoxy-benzoesäure der direkten Jodierung unzugänglich ist und nur die Stufe des Aldehydes eine solche ermöglicht. Der umgekehrte Weg, zunächst Jod und dann die Aldehydgruppe in den Diphenyläther einzuführen, war erfolglos. Bei der mit dem 4-Jod-diphenyläther<sup>4)</sup> durchgeführten Gattermann-Synthese wurde durch das Aluminiumchlorid das Jod herausgespalten und der jod-freie Diphenyläther-aldehyd erhalten. Versuche, mehr Jodatome in den Diphenyläther-aldehyd einzuführen, z. B. durch Erhöhung der Jodchlorid-Konzentration, scheiterten.

Von den Nitroderivaten des Diphenyläther-aldehydes waren der 4'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther (IV)<sup>5)</sup>, der 2'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther (V)<sup>5)</sup> und der 2',4'-Dinitro-4-aldehydo-diphenyläther (VII)<sup>6)</sup> durch Kuppelung dargestellt worden; von ihnen interessierte uns hauptsächlich der erstgenannte. Zu seiner Gewinnung aus Diphenyläther-aldehyd versuchten wir verschiedene Methoden, von denen jedoch nur die erfolgreichste Nitrierung angeführt werden soll: Läßt man Diphenyläther-aldehyd bei 15—20° auf konz. Salpetersäure tropfen, so geht er bei starkem Rühren allmählich in Lösung, und man erhält ein Gemisch von Mono-nitro-aldehyden. Neben 4'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther (IV), der in einer Ausbeute von etwa 50% entsteht, konnte 2'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther nachgewiesen werden. Die auf diesem Wege hergestellten Nitro-aldehyde krystallisieren sehr gut und zeigen etwas höhere Schmelzpunkte, als in der Literatur dafür angegeben sind<sup>7)</sup> (s. Versuchs-Teil).

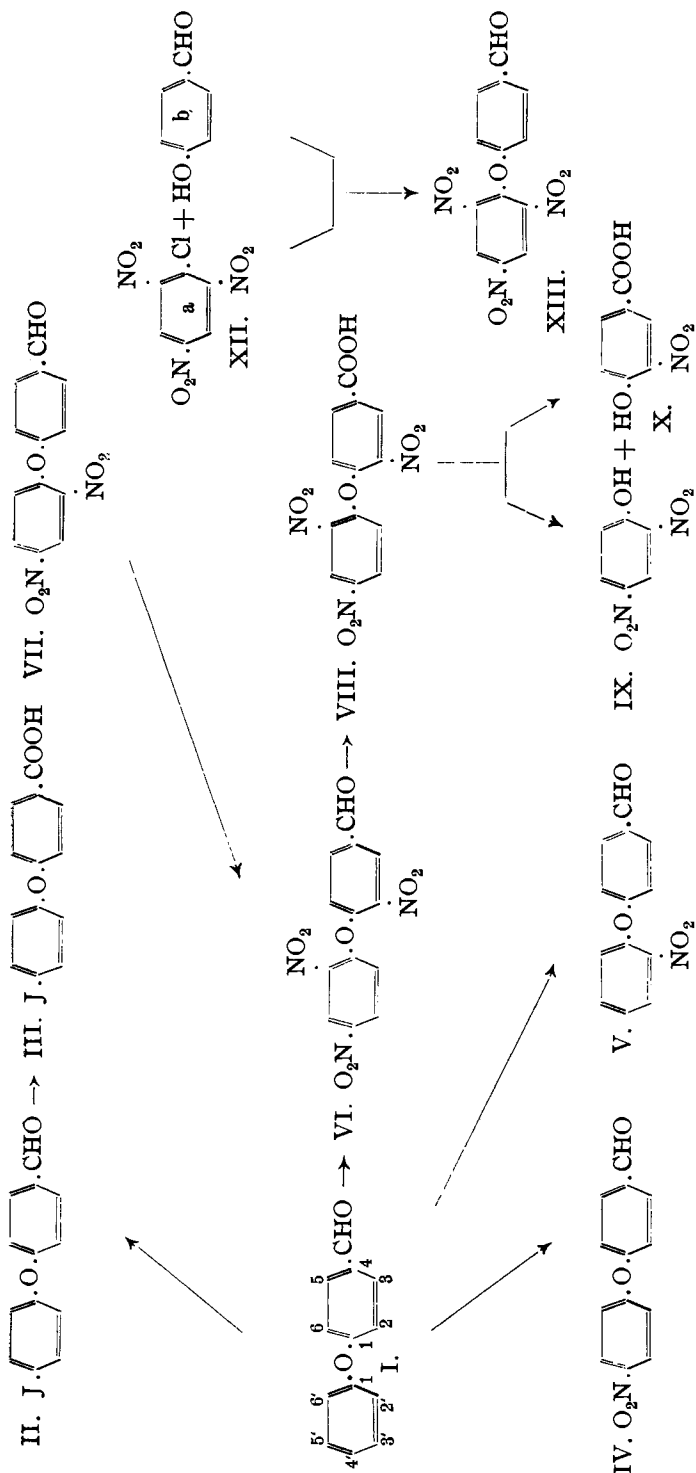
Die Nitrierung des Diphenyläther-aldehydes mit Nitriersäure führte zu einem Trinitro-Derivat, dessen Konstitution als 2',4' 2-Trinitro-4-aldehydo-diphenyläther (VI) durch Synthese und Spaltung bewiesen wurde.

Von der Arbeits-Hypothese ausgehend, daß die beiden zuerst eintretenden Nitrogruppen in 2' und 4' eintreten, wurde der 2',4'-Dinitro-4-aldehydo-diphenyläther (VII) aus 2,4-Dinitro-chlor-benzol und *p*-Oxy-benzaldehyd dargestellt<sup>6)</sup> und unter denselben Bedingungen mit Nitriersäure nitriert, wie sie bei der Nitrierung des Diphenyläther-aldehydes (I) angewandt worden waren. Dabei erhielten wir eine Substanz, die sich im Aussehen, Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, Phenyl-hydrason und dessen Schmelzpunkt identisch erwies mit dem aus Diphenyläther-aldehyd dargestellten Trinitro-aldehyd. Damit war die Stellung zweier Nitrogruppen in 2' und 4' (I) bewiesen. Für die dritte Nitrogruppe kommt entweder 6' oder 2 bzw. 6 in Frage; den beiden Möglichkeiten würden die Trinitro-aldehyde (XIII) und (VI) entsprechen. Zur Entscheidung wurde der eine von beiden, und zwar der als Pikrinsäure-Derivat leichter zugängliche 2',4',6'-Trinitro-4-aldehydo-diphenyläther (XIII), aus Pikrylchlorid (XIIa) und *p*-Oxy-benzaldehyd

<sup>5)</sup> C. M. Suter u. Oberg, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1566 [1931].

<sup>6)</sup> O. L. Brady u. W. H. Bodgar, Journ. chem. Soc. London **1932**, 952.

<sup>7)</sup> Nach unseren Erfahrungen entstehen bei der hohen Temperatur, die für die Kondensation benötigt wird, braune Nebenprodukte, die nur äußerst schwierig zu entfernen sind und die für die kleinen Unterschiede im Schmelzpunkt verantwortlich zu machen sind.



(XIIb) dargestellt; dabei gelingt die Kondensation mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade. Dieser Trinitro-aldehyd ist von dem durch direkte Nitrierung des Diphenyläther-aldehydes erhaltenen im Schmelzpunkt, Aussehen und Phenyl-hydrason verschieden. Dadurch ist die Stellung 6' für die dritte Nitrogruppe ausgeschaltet, und es bleibt also für die Konstitution des fraglichen Trinitro-aldehydes die Formel des 2'.4'.2-Trinitro-4-aldehydodiphenyläthers (VI).

Erhärtert wurden diese Ergebnisse durch die Spaltung der entsprechenden Säure, die durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig aus dem Aldehyd erhalten wurde. Anderen Oxydationsmitteln gegenüber, z. B. Natriumhypobromit oder Wasserstoffsperoxyd, war der Trinitro-diphenyläther-aldehyd beständig, während mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung keine einheitlichen Produkte gefaßt wurden.

Beim Kochen der 3-Nitro-4-[2'.4'-dinitro-phenoxy]-benzoesäure (VIII) mit verd. Alkalien wurde die Äther-Brücke, deren Haftfestigkeit durch die beiden orthoständigen Nitrogruppen offenbar sehr herabgesetzt ist, gesprengt; als Spaltprodukte wurden 2.4-Dinitro-phenol (IX) und 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (X) gefaßt, die einen weiteren Beweis für die angegebene Konstitution des Trinitro-diphenyläther-aldehyds (VI) darstellen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Darstellung des *p*-Phenoxy-benzaldehyds (I) aus Diphenyläther.

In einen mit Eiswasser gekühlten 1-l-Normal-schliffkolben mit Rückfluß-Kühler, Gasabdichtung, Einleitungsrohr und Tropftrichter wurden unter energischem Rühren 250 g (= 300 ccm) mit Chlorcalcium getrocknetes Benzol und 260 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Dazu wurden 170 g Diphenyläther gegeben und unter fortdauernder Kühlung 1 Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wurden 60 ccm wasser-freie Blausäure<sup>8)</sup> langsam zugetropft und nach  $\frac{1}{2}$  Stde. das Wasser im Außengefäß auf 40—50° erwärmt; bei dieser Temperatur wurde noch 3 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet und dann das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurden 400 ccm Benzol zugegeben und auf eine Mischung von Eis mit konz. Salzsäure gegossen, dann 2 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die benzolische Lösung abgetrennt und die wäßrige Phase 3-mal mit je 120 ccm Benzol ausgeschüttelt. Nach sorgfältigem Waschen mit Sodalösung und Wasser wurde die gesamte benzolische Aldehyd-Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Bei 14 mm Druck kam zwischen 125—130° unveränderter Diphenyläther. Der *p*-Phenoxy-benzaldehyd (I) ging als hellgelbes, nach wiederholtem Destillieren als farbloses Öl über bei 174—176°/12 mm, 179—182°/14 mm, 183—185°/18 mm, 191—193°/22 mm. Ausbeute 160 g (80% d. Th.) Diphenyläther-aldehyd. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt man die *p*-Phenoxy-benzoesäure vom Schmp. 159—160° aus Chloroform.

#### 2) *p*-[4'-Jod-phenoxy]-benzaldehyd (II).

Zur Lösung von 50 g (= 0.25 Mol) Diphenyläther-aldehyd in 250 ccm Eisessig wurde unter Rühren eine auf 50° angewärmte Lösung von 50 g

<sup>8)</sup> K. H. Slotta, B. 67, 1058 [1934].

(= 0.25 Mol mit einem kleinen Überschuß) Jodchlorid in 150 ccm Eisessig langsam zugegeben. Dann wurde im Ölbade langsam erwärmt und 20 Stdn. auf 110—120° erhitzt, währenddessen wurde von Stunde zu Stunde etwas äußerst fein gepulverte Jodsäure, im ganzen ungefähr 5 g, zugefügt. Nach Beendigung der Jodierung wurde die tief braune Lösung von Schmieren abgossen und bei Unterdruck der Eisessig und ein großer Teil des Jods abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde mit Bisulfit-Lauge behandelt; die dabei entstandene Bisulfit-Verbindung wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und mit halbkonz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen und Durchsaugen von Luft zersetzt. Der jodierte Aldehyd wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol bei Unterdruck verjagt. Der Rückstand, ein dunkelrotes Öl, wurde nach einiger Zeit unter Aufhellung der Farbe fest. In Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Petroläther wenig löslich. Aus Äther-Petroläther hellgelbe, derbe Krystalle, die bei vorsichtigem Arbeiten in Sternen-Form erscheinen, an der Krystallisationsstelle tritt Braunfärbung auf. Schmp. 65—67°. Ausbeute 65 g (81 % d. Th.) *p*-[4'-Jod-phenoxy]-benzaldehyd.

12.4 mg Sbst.: 11.55 ccm 0.02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (log Tit. 99500)<sup>9)</sup>. — 10.2 mg Sbst.: 9.48 ccm 0.02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (log Tit. 99500).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{J}$ . Ber. J 39.18. Gef. J 38.96, 38.87.

Das Phenyl-hydrizon wurde aus dem Jod-aldehyd mit Phenyl-hydrazin durch Erwärmen mit Eisessig dargestellt. Gelblichweiße Blättchen. Schmp. 150°.

3.887 mg Sbst.: 0.231 ccm N (18°, 763 mm). — 11.5 mg Sbst.: 8.58 ccm 0.02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (log Tit. 99500).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{J}$ . Ber. N 6.76, J 30.66. Gef. N 7.00, J 30.94.

### 3) *p*-[4'-Jod-phenoxy]-benzoesäure (III).

3.5 g *p*-[4'-Jod-phenoxy]-benzaldehyd wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g Chromtrioxyd in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbade oxydiert. Der beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Niederschlag wurde mit Sodalösung ausgezogen; beim Ansäuern wurde etwa 1 g Säure erhalten. Schmp. 215° aus Benzol (Literatur-Angabe<sup>4)</sup>: 217°).

Dieselbe Säure wurde bei der Oxydation des Aldehydes mit Natriumbichromat und Schwefelsäure erhalten, wobei ein in Alkalien unlösliches, jod-haltiges Nebenprodukt entstand, dessen Schmp. über 310° liegt. Aus Äthanol krystallisiert es in feinen, weißen Nadeln.

### 4) Versuche einer Jodierung des Diphenyläther-aldehyds mit Jod und Jodsäure.

Zur Lösung von 10 g Diphenyläther-aldehyd in 100 ccm Äthanol wurden 30 ccm Wasser, sowie 13 g Jod und 2 g Jodsäure zugefügt. Nach 6-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die dunkelbraune Reaktions-Lösung in Bisulfit-Lauge gegossen und wie oben angegeben aufgearbeitet. Es wurde nur Ausgangsmaterial zurückerhalten.

### 5) Aldehyd-Synthese mit 4-Jod-diphenyläther.

8 g 4-Jod-diphenyläther wurden in 30 ccm Benzol gelöst und unter Rühren 3 g Aluminiumchlorid eingetragen, dabei trat bald Jod-Färbung auf, die im Laufe der Reaktion immer stärker wurde. Dann wurde mit Chlorwasserstoff und Blausäure, wie in Versuch 1) beschrieben, behandelt. Bei der Aufarbeitung wurden nur Diphenyläther und Diphenyläther-aldehyd, jedoch kein jodiertes Derivat erhalten.

<sup>9)</sup> K. H. Slotta u. Joh. Müller, Chem. Fabrik 7, 830 [1934].

6) Nitrierung des Diphenyläther-aldehyds (I) in konz. Schwefelsäure mit molaren Mengen konz. Salpetersäure.

20 g Diphenyläther-aldehyd wurden in 200 ccm konz. Schwefelsäure kalt gelöst, dann wurde langsam eine Mischung von 10 g Salpetersäure ( $d = 1.410$ ) mit 80 ccm Schwefelsäure eingetropt. Es wurde auf Eis gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Umlösen aus Äthanol in drei Fraktionen zerlegt: 1) Schmp. 95—102°; 2) 100—107°; 3) 120—125°; eine weitere Identifizierung wurde bisher nicht vorgenommen.

7) Nitrierung des Diphenyläther-aldehyds mit konz. Salpetersäure.

40 g (= 0.2 Mol) Diphenyläther-aldehyd wurden in 400 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.410$ ) von 15° langsam eingetropt; dabei stieg die Temperatur der energisch gerührten Lösung auf 25°. Die Salpetersäure verfärbte sich bald rotbraun, während der Aldehyd in Lösung ging. Das Zugeben des Aldehyds muß tropfenweise geschehen, da sonst nitrose Gase entstehen und die Ausbeute sinkt. Nach 2—3 Stdn. ist die Nitrierung beendet; man läßt über Nacht stehen. Dann wurde die dunkelweinrote Reaktionslösung auf Eis gegossen, wobei das Gemisch der Nitro-aldehyde zuerst ölig ausfiel, aber allmählich fest wurde. Nach dem Auftauen des Eises wurde abgesogen, das Produkt möglichst zerkleinert, sorgfältig mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Da eine Rein-darstellung der Nitro-aldehyde durch einfaches Umlösen nur unter großen Verlusten erzielt werden konnte, wurde wie folgt verfahren: Das rötliche Reaktionsprodukt (38—42 g) wurde mit 200 ccm Äthanol 15 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, dann wurde abgesogen, mit Äthanol gewaschen und aus 250 ccm Äthanol umgelöst. Beim Erkalten kristallisierte der 4'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther in Form von langen Nadeln aus, während die vorsichtig abgegossene Mutterlauge nach Anreiben zu einem Krystallbrei erstarrte. Aus letzterem und aus dem Wasch-alkohol wurden 10—12 g weißes Krystallpulver vom Schmp. 60—70° erhalten. Ausbeute 22 g (45% d. Th.) 4'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther vom Schmp. 107—108° (Literatur-Angabe<sup>5</sup>): 104—105°).

Phenyl-hydraxon: Aus dem 4'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther mit Phenylhydrazin in Eisessig; hellgelbe Krystalle, Schmp. 160°.

4.225 mg Subst.: 0.472 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 12.61. Gef. N 12.92.

Zum Vergleich wurde aus *p*-Chlor-nitro-benzol und *p*-Oxy-benzaldehyd 4'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther dargestellt<sup>5</sup>); dieser hatte den Schmp. 104—105°, ergab jedoch keine Depression im Misch-Schmelzpunkt; die Phenyl-hydraxone beider Präparate verschiedener Herkunft waren identisch. Das aus dem Wasch-alkohol und der Mutterlauge erhaltene Krystallpulver vom Schmp. 60—70° wurde in der gerade nötigen Menge Benzol gelöst und mit Benzin (Sdp. 40—60°) versetzt, dabei kristallisieren schöne, weiße Blättchen, die bei mehrfachem Umlösen auf eben beschriebene Weise einen Schmp. von 84—86° zeigten (Literatur-Angabe für den 2'-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther<sup>5</sup>): Weißes Krystallpulver, Schmp. 84—85°. Mit Chromtrioxyd in Eisessig wurde daraus die *p*-[2'-Nitro-phenoxy]-benzoesäure vom Schmp. 183°<sup>10</sup>) erhalten.

Ob das dritte mögliche Isomere, der 2-Nitro-4-aldehydo-diphenyläther in dem Gemisch vorhanden ist, wird z. Zt. noch untersucht.

<sup>10</sup>) Cook, Hillyer, Journ. Amer. chem. Soc. 24, 527.

## 8) 2'.4'.2-Trinitro-4-aldehydo-diphenyläther (VI).

a) Aus Diphenyläther-aldehyd: 30 g (= 0.15 Mol) Diphenyläther-aldehyd wurden unter Eis-Kühlung in 200 g konz. Schwefelsäure gelöst und mit 200 g Nitriersäure ( $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:2$ ) so nitriert, daß die Temperatur  $5^\circ$  nicht überstieg. Nach ungefähr 2 Stdn. war die Nitrierung beendet; die Reaktions-Lösung wurde auf Eis gegossen und nach dem Auftauen das gelbliche Rohprodukt abgesogen, mit Sodälösung und mit Wasser gewaschen. Durch Umlösen aus Eisessig wurden starke, etwas bräunlich gefärbte Nadeln erhalten. Die Verfärbung rührt von einer Verunreinigung her, die durch Eingießen der heißen Aldehyd-Lösung in Wasser und nachfolgendes Umlösen aus Eisessig zu beseitigen ist. Fast farblose Nadeln vom Schmp.  $169^\circ$ . Ausbeute 40—45 g (70—80% d. Th.) Trinitro-aldehyd. Aus den Eisessig-Mutterlaugen wurden einige Gramme tiefer schmelzender Substanz erhalten, die nicht näher untersucht wurde.

3.666 mg Sbst.: 0.425 ccm N ( $26^\circ$ , 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_3$ . Ber. N 12.62. Gef. N 12.84.

Phenyl-hydrazon: Aus dem Trinitro-aldehyd durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig dargestellt. Rote, lebhaft gefärbte Nadeln. Schmp.  $190—192^\circ$ .

3.055 mg Sbst.: 0.538 ccm N ( $25^\circ$ , 746 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$ . Ber. N 16.55. Gef. N 16.43.

b) Aus 2'.4'-Dinitro-4-aldehydo-diphenyläther<sup>6)</sup>: 3 g (etwa 10 MM) Dinitro-diphenyläther-aldehyd wurden fein gepulvert und in 30 ccm konz. Schwefelsäure kalt gelöst; dann wurden 25 g Nitriersäure (wie oben!) bei  $5^\circ$  zugetropft. Die Aufarbeitung und Reinigung des Rohproduktes wurde wie bei a) vorgenommen. Erhalten wurden 3 g vom Schmp.  $169^\circ$ ; der Misch-Schmp. mit dem aus a) erhaltenen Trinitro-aldehyd zeigte keine Depression, die Phenyl-hydrazone hatten ebenfalls gleiche Eigenschaften und Schmelzpunkte.

## 9) 2'.4'.6'-Trinitro-4-aldehydo-diphenyläther (XIII).

9 g Pikrylchlorid (XIIa) wurden in heißem absol. Äthanol gelöst und zu einer Mischung von 3.6 g *p*-Oxy-benzyldehyd (XIIb) in 12 ccm absol. Äthanol mit 0.69 g Natrium in 12 ccm absol. Äthanol gegeben. Die bald auftretende blutrote Färbung schlug allmählich in gelb um. Nach 1-stdg. Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbade und Abkühlen mit Eis erhielt man eine schmierige, gelbe Masse, die beim Verdünnen mit Wasser und längeren Stehen krystallin wurde. Der Trinitro-aldehyd wurde heiß in Benzol gelöst und in der Wärme bis zu beginnender Trübung mit Petroläther (Sdp.  $40—60^\circ$ ) versetzt. Er ist leicht löslich in Äthanol und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Weißlich-gelbe Krystallblättchen. Schmp.  $128^\circ$ . Unter Einwirkung von Licht erfolgt Verfärbung. Ausbeute: 8—9 g (90%) Trinitro-aldehyd.

4.312 mg Sbst.: 0.482 ccm N ( $20^\circ$ , 744 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_3$ . Ber. N 12.62. Gef. N 12.75.

Mit Phenyl-hydrazin in Eisessig wurde das Phenyl-hydrazon in Form von metallisch glänzenden, gelben Blättchen, die einen Stich ins Weinrote haben, erhalten. Schmp.  $225^\circ$ .

## 10) 3-Nitro-4-[2'.4'-dinitro-phenoxy]-benzoesäure (VIII).

3.5 g 2'.4'.2-Trinitro-4-aldehydo-diphenyläther wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade innerhalb von 3 Stdn. mit

1 g Chromtrioxyd, in Eisessig gelöst, oxydiert. Es wurde dann mit Wasser verdünnt und die dabei ausgefallene Säure aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle und etwas Wasser umgelöst. Unlöslich in Benzol. Ausbeute 3 g. Schmp. 205—207°. Grünlich-weiße Blättchen; der grünliche Schimmer, der auch durch Auskochen mit verd. Salzsäure nicht verschwindet, dürfte von hartnäckig anhaftendem Chromsalz herrühren.

4.391 mg Subst.: 0.467 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{13}H_9O_3N_3$ . Ber. N 12.04. Gef. N 12.18.

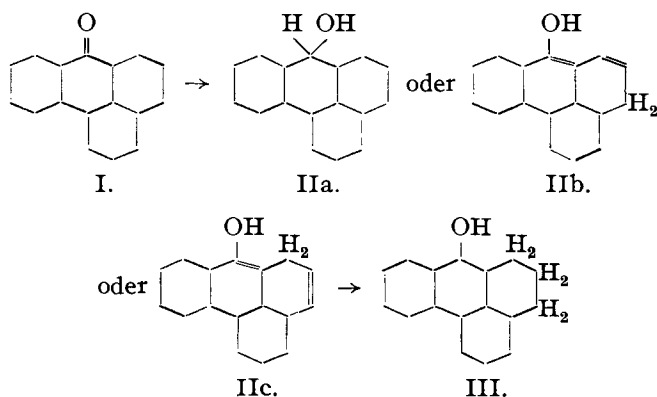
11) Spaltung der 3-Nitro-4-[2'.4'-dinitro-phenoxy]-benzoesäure (VIII).

0.7 g Trinitro-säure wurden in 40 ccm einer Lösung, die 70% Äthanol und 1% Natriumhydroxyd enthielt, 5 Min. gekocht. Die zuerst gelbliche Lösung nahm bald „Bichromat-Farbe“ an. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und stehen gelassen. Es kamen langsam Krystalle, die als 2.4-Dinitro-phenol identifiziert wurden: erhalten 0.14 g vom Schmp. 114°; Misch-Schmp. mit Dinitro-phenol 114°, mit Pikrinsäure 80—90°. Die übrige Lösung wurde bei Unterdruck zur Trockne gedampft und der Rückstand aus heißem Wasser mehrmals umgelöst: 0.2 g vom Schmp. 184°; gibt mit Bariumchlorid das charakteristische tiefrote Bariumsalz der 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (X)<sup>11)</sup>.

**407. E. Clar: Über das autoxydable Dihydro-benzanthron (III. Mitteil. über Benzanthron-Derivate)<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 25. September 1935.)

E. Clar und Fr. Furnari<sup>2)</sup> haben festgestellt, daß Benzanthron in alkalischer, sowie in mineralsaurer Lösung bei der Reduktion als erstes faßbares Produkt 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren (III) ergibt und daß dasselbe Ergebnis bei der katalytischen Reduktion nach J. v. Braun und Bayer<sup>3)</sup> erzielt wird:



<sup>11)</sup> E. Diepolder, B. **29**, 1758 [1896].

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: E. Clar u. Fr. Furnari, B. **65**, 1420 [1932]; II. Mitteil.: E. Clar B. **65**, 1425 [1932]; vergl. auch B. **65**, 846 [1932].

<sup>2)</sup> B. **65**, 1420 [1932].

<sup>3)</sup> B. **58**, 2667 [1925].