

Umlagerung zum 6.15-Dihydro-hexacen eintritt, kann man dieses Verfahren zur Darstellung von reinem 6.15-Dihydro-hexacen (V) benutzen, indem man den Rest des noch vorhandenen 5.16-Dihydro-hexacens durch etwas Maleinsäureanhydrid entfernt. Man erhält so hellgelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure grün lösen.

Die Schmelzpunkte der beiden Dihydrohexacene im evak. Röhrchen sind wegen ihrer thermischen Umwandelbarkeit nicht sehr scharf und liegen zwischen 357—370°. Das 6.15-Dihydro-hexacen (V) schmilzt bei raschem Erhitzen höher als das 5.16-Dihydro-hexacen (VII). Die Dehydrierung zum tiefgrünen Hexacen (VI) ist bereits früher^{*)} ausführlich beschrieben worden.

Hexacen-chinon-(6.15) (VIII).[†]

0.5 g reines 6.15-Dihydro-hexacen werden in 30 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt und mit 0.5 g Seleniger Säure versetzt. Nachdem man $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt hat, wird filtriert und etwas eingengt. Nach einigem Stehen krystallisiert das Chinon, das man nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Wasser bei 1 mm im CO₂-Strom sublimieren läßt. Dabei läßt sich eine kleine Menge Selen als leichter flüchtiger Teil bequem abtrennen. Das Chinon sublimiert später in orangefelben Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure erst grün, bald blaugrün werdend, lösen. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so ist der Niederschlag nach dem Waschen und Aufschlänmen in Wasser mit alkalischem Natriumhydrosulfit violettblau verküppbar. Es ist wahrscheinlich, daß diese Küpe einem Oxydationsprodukt des Chinons zukommt. Das Chinon schmilzt im evak. Röhrchen unscharf bei 295—310°, möglicherweise infolge Beimengung von etwas isomerem Hexacen-chinon-(5.16) (IX).

19.01 mg Sbst.: 61.10 mg CO₂, 6.16 mg H₂O.

C₂₆H₁₄O₂ (358.37). Ber. C 87.13, H 3.94. Gef. C 87.71, H 3.63.

174. Ioan Tănăsescu und Ioan Nanu: Über Nitrone, III. Mittell.*): Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Aryl-nitrosoverbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. Timişoara, Rumänien.]

(Eingegangen am 29. Juli 1942.)

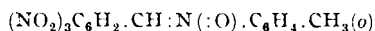
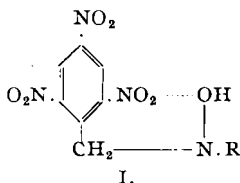
In einer früheren Mitteilung^{*)} haben wir gezeigt, daß 2.4-Dinitro-toluol sich mit Aryl-nitrosoverbindungen kondensiert und Nitrone liefert. Gleichzeitig haben wir den Bildungsmechanismus der Nitrone in diesen Reaktionen angegeben. In ganz analoger Weise erhält man Nitrone durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Aryl-nitrosoverbindungen. Schon in unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß das 2.4.6-Trinitro-toluol sich mit Nitrosobenzol kondensiert und das [2.4.6-Trinitro-phenyl]-*N*-phenyl-nitron (NO₂)₃C₆H₂·CH : N(:O)·C₆H₅ liefert.

Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion festzustellen, haben wir die Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *o*-, *m*- und *p*-Nitroso-toluol und mit *p*-Nitroso-dimethylanilin untersucht. Alle diese Kondensationen

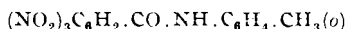
*) II. Mittell.: B. 75, 650 [1942].

¹⁾ B. 72, 1083 [1939].

sind auch von D. Rădulescu und I. Petreanu²⁾ ausgeführt worden; diese Autoren betrachten jedoch die erhaltenen Kondensationsprodukte als Hydroxylamin-Additionsverbindungen mit einem komplex an die NO₂-Gruppe gebundenen OH nach der Formel I.



II.



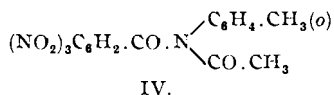
III.

Da die Autoren eine Formulierung der Verbindungen als Nitrone ablehnen und die Isomerisation dieser Stoffe in Anilide für ausgeschlossen halten, hat man diese Arbeiten unserer Auffassung entgegengehalten.

Durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *o*-Nitroso-toluol bei Gegenwart von Na₂CO₃, Piperidin oder Pyridin, erhält man einen gelben Stoff, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Aceton sich bei 147—148° explosiv zersetzt. Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften eines Nitrons der Formel II.

Außer der für Nitrone charakteristischen Neigung zur Explosion unterliegt der Stoff bei der Einwirkung von Salzsäure einer teilweisen Hydrolyse und liefert den 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd. Mit Phenylhydrazin liefert dieser in saurer Lösung das Hydrazon des Trinitrobenzaldehyds. Entscheidend für die Konstitution dieser Nitrone ist die Tatsache, daß die Verbindung bei der Einwirkung von Acetylchlorid unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen sich in [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*o*-toluidin (III) isomerisiert.

Die Konstitution dieses Toluidids III wurde durch direkte Synthese bestätigt, indem 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid mit *o*-Toluidin kondensiert wurde. Die Verbindung ist farblos und schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 259°. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid liefert sowohl das synthetische Toluidid III als auch das durch Isomerisierung des Nitrons II erhaltene Präparat ein *N*-acetyliertes Derivat IV, eine farblose Verbindung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 200° schmilzt.



In ganz entsprechender Weise erhält man durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *m*-Nitroso-toluol das 2.4.6-Trinitro-phenyl-*N*-toluyl-nitron (II, *m*-CH₃), eine gelbe Verbindung vom Schmp. 157° (Explosion), welche in Gegenwart von Acetylchlorid sich zu [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*m*-toluidin (III, *m*-CH₃) isomerisiert.

Diese citronengelbe Verbindung (Schmp. 209.5°), die auch direkt durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid mit *m*-Toluidin erhalten worden ist, liefert bei der Acetylierung [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*N*-acetyl-*m*-toluidin (IV, *m*-CH₃), eine farblose Verbindung vom Schmp. 185°.

²⁾ Bull. Soc. Sci. Cluj, Roum. **9**, 215 [1938] (C. **1940** I, 1818); s. a. Bul. Soc. Chim. România **20**, 49 [1938].

Durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *p*-Nitroso-toluol erhält man [2.4.6-Trinitro-phenyl]-*N-p*-tolyl-nitron (II, *p*-CH₃), einen gelben Stoff, Schmp. 151° (Explosion), der unter der Einwirkung von Acetylchlorid sich in [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*p*-toluidin (III, *p*-CH₃) umlagert, eine citronengelbe Verbindung vom Schmp. 217°, welche auch direkt durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid mit *p*-Toluidin erhalten worden ist und mit Essigsäureanhydrid, [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*N*-acetyl-toluidin (IV, *p*-CH₃), eine farblose Verbindung vom Schmp. 210° gibt.

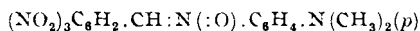
Alle die oben beschriebenen Nitrone hydrolysieren sich z. Tl. bei Einwirkung von Salzsäure und liefern 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd. Charakteristisch ist der starke Phenolgeruch der nach der Hydrolyse verbleibenden Lösungen. Offenbar tritt bei dieser Hydrolyse der *N*-gebundene Sauerstoff der Nitron-Gruppe in den Benzolkern ein und liefert ein Phenol. Dieses Verhalten ist charakteristisch für *N*-gebundenen Sauerstoff. Alle diese Nitrone liefern bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in saurer Lösung das Phenylhydrazon des Trinitrobenzaldehyds. Die Ausbeute bei diesen Reaktionen ist gering.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese Nitrone nicht durch die für diese Stoffe üblichen Synthesen erhalten werden können, d. h. weder durch Kondensation von Trinitrobenzaldehyd mit den entsprechenden Tolyhydroxylaminen³⁾ noch durch Kondensation von Trinitro-benzylchlorid mit den betreffenden Nitrosotoluolen⁴⁾. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich bedingt durch die sterische Behinderung der Aldehyd-Gruppe durch die in Orthostellung stehenden Nitrogruppen.

Die Isomerisierung der Nitrone in die entsprechenden Anilide tritt hier schwerer ein als in den in den früheren Mitteilungen beschriebenen Fällen. Es wurde daher bei diesen Synthesen die Gegenwart von Aniliden neben den entsprechenden Nitronen nicht beobachtet.

Was die Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *p*-Nitroso-dimethylanilin betrifft, so ist diese schon vor langer Zeit durch F. Sachs und W. Everding⁵⁾ durchgeführt worden. Die Autoren glaubten, ein Azomethin-Derivat mit einem Mol. Krystall-Nitrobenzol erhalten zu haben. In neuerer Zeit hat St. Secăreanu⁶⁾ die gleiche Kondensation in Gegenwart von Pyridin durchgeführt und beobachtet, daß der erhaltene Stoff in der Wärme NO₂ entwickelt. D. Rădulescu und I. Petreanu²⁾ halten das durch diese Synthese gewonnene Produkt für eine Komplexverbindung vom *p*-Hydroxylamin-Typ (I).

Wir haben uns davon überzeugt, daß auch in diesem Fall ein Nitron der Formel V vorliegt.



V.

Die Verbindung zeigt im Gegensatz zum direkt synthetisierten nicht explosiblen Azomethin-Derivat die charakteristische Neigung der Nitrone zur Explosion. Durch Hydrolyse mit Salzsäure erhält man Trinitro-

³⁾ E. Beckmann, B. **22**, 438 [1889]; E. Bamberger, B. **27**, 1556 [1894]; A. Wohl, B. **27**, 1434 [1894].

⁴⁾ F. Barrow u. E. D. Griffiths, Journ. chem. Soc. London **119**, 212 [1921].

⁵⁾ B. **35**, 1236 [1902], **36**, 960 [1903].

⁶⁾ B. **64**, 834 [1931].

benzaldehyd und *p*-Amino-dimethylanilin anstatt des zu erwartenden β -Hydroxylamino-*p*-dimethylanilins. Frühere Untersuchungen⁷⁾ haben jedoch gezeigt, daß dieses Hydroxylamin einer Disproportionierung in *p*-Nitrosodimethylanilin und *p*-Amino-dimethylanilin unterliegt, so daß die Bildung von *p*-Amino-dimethylanilin bei dieser Hydrolyse zu erwarten ist.

Infolge der Leichtigkeit, mit welcher dieses Nitron NO_2 abspaltet, ist die Reinigung der Verbindung schwierig; die Analysenwerte stimmen daher wenig überein.

Wenn man berücksichtigt, daß nach unserer früheren Beobachtung⁸⁾ die Nitrone, welche die Gruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in Parastellung enthalten, keine Beckmannsche Umlagerung eingehen, so versteht man, warum man auch in diesem Fall bei Einwirkung von Acetylchlorid nicht das betreffende Anilid erhält.

Beschreibung der Versuche.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-*o*-tolyl-nitron (II, *o*- CH_3)

(Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *o*-Nitroso-toluol).

1) 4 g Trinitrotoluol und 2.5 g *o*-Nitroso-toluol werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad in 25 ccm Alkohol gelöst. Zur kochenden Lösung gibt man 2 ccm einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung und kocht noch 8 Min. unter Rückflußkühlung. Aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich beim Abkühlen Krystalle aus; findet eine ölige Abscheidung statt, so gießt man die Lösung vom Öl ab und behandelt dieses mit etwas Äther, wodurch sofort Krystallisation erreicht wird.

2) Gibt man zu der nach 1) erhaltenen kochenden Lösung an Stelle von Na_2CO_3 -Lösung 8—10 Tropfen Piperidin und kocht 15 Min., so erhält man die gleiche Verbindung.

3) 4 g Trinitrotoluol und 3 g *o*-Nitroso-toluol werden in 12 ccm Pyridin gelöst und auf 40—50° erhitzt. Man gibt 0.2 g Jod zu und läßt erkalten. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur werden die gebildeten Krystalle abfiltriert.

In allen 3 Fällen erhält man den gleichen krystallinen, gelben Stoff, den man aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 147—148° (unter Explosion).

3.048 mg Sb.t.: 5.420 mg CO_2 , 0.810 mg H_2O . — 4.430 mg Sb.t.: 0.657 ccm N (20°, 730 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. C 48.56, H 2.91, N 16.19. Gef. C 48.50, H 2.97, N 16.37⁹⁾.

[2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*o*-toluidin (III, *o*- CH_3).

Man löst äquimolekulare Mengen Trinitrobenzoylchlorid und *o*-Toluidin in Benzol und erhitzt einige Min. auf dem Wasserbad. Beim Erkalten setzt sich das [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-toluidin (III) in langen, feinen, farblosen Nadeln ab. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmp. 259° (Zers.).

5.788 mg Sb.t.: 0.830 ccm N (19°, 724 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. N 16.19. Gef. N 15.97.

⁷⁾ F. Barrow u. J. Thorneycroft, Journ. chem. Soc. London 1934, 722; F. Kröhnke u. E. Börser, B. 69, 2006 [1936].

⁸⁾ B. 72, 1084 [1939].

⁹⁾ Wegen der Neigung der Stoffe zur Explosion führt man die Analyse genau wie in den von uns in der I. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Fällen aus.

Isomerisierung von [2.4.6-Trinitro-phenyl]-*o*-tolyl-nitron zu
[2.4.6-Trinitro-benzoyl]-toluidin (III, *o*-CH₃).

2 g Nitron II (*o*-CH₃) werden in 10 ccm Aceton suspendiert, 8 ccm Acetylchlorid zugegeben und auf dem Wasserbad erhitzt. (Ist die Reaktion einmal eingeleitet, so setzt sie sich allein fort.) Nach 3—4 Min. gießt man in Wasser. Die Ausscheidung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 259° (Zers.). Eine Mischprobe mit der synthetisch erhaltenen Verbindung (s. o.) gibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

4.464 mg Sbst.: 7.928 mg CO₂, 1.180 mg H₂O. — 4.875 mg Sbst.: 0.725 ccm N (21°, 718 mm).

C₁₄H₁₀O₇N₄. Ber. C 48.56, H 2.91, N 16.19. Gef. C 48.44, H 2.95, N 16.32.

[2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*N*-acetyl-*o*-toluidin (IV, *o*-CH₃).

a) 2 g Toluidid III werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 1.5 g wasserfreies Natriumacetat zugegeben. Man erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad und gießt in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmp. 200°.

5.985 mg Sbst.: 0.770 ccm N (21°, 723 mm).

C₁₆H₁₂O₈N₄. Ber. N 14.44. Gef. N 14.21.

b) Wegen der thermischen Dissoziation des Nitrons läßt sich dieses nicht direkt acetylieren. Man geht stufenweise vor: Man isomerisiert zunächst das Nitron mit Acetylchlorid und behandelt, ohne das Toluidid zu isolieren, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, genau wie oben beschrieben. Die erhaltene Verbindung ist mit der unter a) beschriebenen identisch.

4.036 mg Sbst.: 0.537 ccm N (21°, 725 mm).

C₁₆H₁₂N₄O₈. Ber. N 14.44. Gef. N 14.74.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-*m*-tolyl-nitron (II, *m*-CH₃)

(Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *m*-Nitrosotoluol).

Die Kondensation erfolgt bei Einwirkung von Na₂CO₃, Piperidin oder Pyridin genau wie bei der Darstellung von II (*o*-CH₃). Aus Aceton umkrystallisiert Schmp. 157° (Explosion).

3.320 mg Sbst.: 5.947 mg CO₂, 0.893 mg H₂O. — 4.476 mg Sbst.: 0.647 ccm N (19°, 727 mm).

C₁₄H₁₀O₇N₄. Ber. C 48.56, H 2.91, N 16.19. Gef. C 48.85, H 3.00, N 16.16.

[2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*m*-toluidin (III, *m*-CH₃).

Darstellung durch Kondensation von Trinitrobenzoylchlorid mit *m*-Toluidin wie bei III (*o*-CH₃). Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 209.5°.

5.370 mg Sbst.: 0.793 ccm N (20°, 726 mm).

C₁₁H₁₀O₇N₄. Ber. N 16.19. Gef. N 16.43.

Isomerisierung von [2.4.6-Trinitro-phenyl]-*m*-tolyl-nitron
(II, *m*-CH₃) zu [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*m*-toluidin (III, *m*-CH₃).

Die Umsetzung erfolgt in gleicher Weise wie beim Nitron II (*o*-CH₃). Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 209.5°. Identisch mit der durch direkte Synthese erhaltenen Verbindung.

4.294 mg Subst.: 0.627 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{14}H_{10}O_7N_4$. Ber. N 16.19. Gef. N 16.31.

[2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*N*-acetyl-*m*-toluidin (IV, *m*-CH₃).

a) Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Toluidids IV (*o*-CH₃) und krystallisiert aus Alkohol (u. U. unter Kochen mit Tierkohle) um. Schmp. 185°.

4.556 mg Subst.: 8.250 mg CO₂, 1.295 mg H₂O. — 3.877 mg Subst.: 0.499 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{16}H_{12}O_8N_4$. Ber. C 49.48, H 3.11, N 14.44. Gef. C 49.39, H 3.18, N 14.35.

b) Die direkte Acetylierung des Nitrons wird wie bei IV (*o*-CH₃) stufenweise durchgeführt.

5.644 mg Subst.: 0.745 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{16}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.70.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-*p*-tolyl-nitron (II, *p*-CH₃).

Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit *p*-Nitroso-toluol.

Die Kondensation wird genau wie bei II (*o*-CH₃) durchgeführt. Gelbe Krystalle aus Aceton. Schmp. 151° (Explosion).

3.850 mg Subst.: 6.815 mg CO₂, 0.883 mg H₂O. — 5.363 mg Subst.: 0.775 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{14}H_{10}O_7N_4$. Ber. C 48.56, H 2.91, N 16.11. Gef. C 48.28, H 2.56, N 16.05.

[2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*p*-toluidin (III, *p*-CH₃).

Darstellung durch Kondensation des 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorids mit *p*-Toluidin genau wie beim Toluidid III (*o*-CH₃). Citronengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 217°.

4.196 mg Subst.: 0.600 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{14}H_{10}O_7N_4$. Ber. N 16.19. Gef. N 16.01.

Isomerisierung von [2.4.6-Trinitro-phenyl]-*p*-tolyl-nitron (II, *p*-CH₃) zu [2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*p*-toluidin (III, *p*-CH₃).

Man verfährt genau wie beim *o*-Nitron II (*o*-CH₃).

4.645 mg Subst.: 0.690 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{14}H_{10}O_7N_4$. Ber. N 16.19. Gef. N 16.53.

[2.4.6-Trinitro-benzoyl]-*N*-acetyl-*p*-toluidin (IV, *p*-CH₃).

a) Die Darstellung erfolgt genau wie beim *o*-Toluidid IV (*o*-CH₃). Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 210°.

5.584 mg Subst.: 0.715 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{16}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.33.

b) Die direkte Acetylierung des Nitrons wird genau wie im Falle des Nitrons II (*o*-CH₃) stufenweise durchgeführt. Farblose Nadeln aus Alkohol. Identisch mit der unter a) beschriebenen Verbindung.

5.538 mg Subst.: 0.705 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{16}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.11.