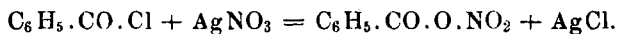


607. Francis Francis: Ueber Benzoylnitrat, ein neues Nitrierungsmittel.

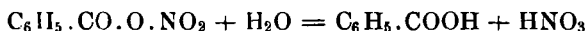
(Eingeg. am 22. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Die nachstehend veröffentlichten Beobachtungen bilden eine Ergänzung meiner zu Beginn des Jahres publicirten vorläufigen Mittheilung über Darstellung und Eigenschaften des Benzoylnitrates¹⁾.

Bei der Umsetzung von Silbernitrat mit Benzoylchlorid hat B. Lachowicz²⁾ eine Entwicklung von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff, sowie die Entstehung von Benzoësäureanhydrid beobachtet; wird die Reaction jedoch bei genügend tiefer Temperatur — besonders geeignet erwies sich eine Abkühlung des Gemisches auf etwa -15° — durchgeführt, so treten, wie meine eigenen Versuche ergeben haben, nur kleine Mengen von Stickstoffoxyden auf, und man gewinnt in fast quantitativer Ausbeute ein schweres, hellgelbes Oel, das frei von Chlor ist. Die stattfindende Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Wesentlich für das Gelingen der Operation ist, dass das Silbernitrat völlig trocken und in möglichst feiner Vertheilung zur Anwendung gelangt. Man giebt das so vorbereitete Salz immer nur in kleinen Quantitäten zu dem Benzoylchlorid hinzu, dessen Temperatur seinem Schmelzpunkt möglichst nahe liegen soll; sobald aber die Reaction begonnen hat, darf die Temperatur noch weiter herabgesetzt werden, ohne dass ein Festwerden der noch unangegriffenen Chloridreste zu befürchten ist. Vom Silbernitrat wendet man etwa 20 pCt. mehr an, als die benutzte Quantität Benzoylchlorid theoretisch erfordern würde; ist alles Salz eingetragen, so belässt man das Gefäss ungefähr noch eine Stunde unter ständigem Umschütteln im Kältegemisch. Das erhaltene Oel wird von beigemengten Silbersalzen durch Filtriren über trockenem Asbest befreit; hierbei, wie auch bei allen anderen Manipulationen, die mit dem Präparat vorgenommen werden, ist Sorge zu tragen, dass die Luftfeuchtigkeit keinen Zutritt findet, da anderen Falles sich sofort eine Zersetzung unter Bildung von Benzoë- und Salpeter-Säure bemerkbar macht. Versucht man, das Benzoylnitrat durch Papier zu filtriren, das nicht zuvor getrocknet wurde, so kann die Zersetzung im Sinne der Gleichung:



mit explosionsartiger Heftigkeit verlaufen.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 89, 1 [1906].

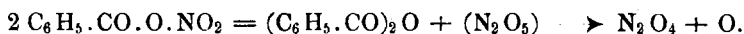
²⁾ Diese Berichte 17, 1281 [1884].

Das Benzoylnitrat hat bei 0° ein spec. Gewicht von 1.3. Anscheinend ist es jedoch unmöglich, die Darstellungsbedingungen so zu gestalten, dass man ein von Benzoësäureanhydrid ganz freies Product gewinnt — wenigstens liessen die erhaltenen Analysenzahlen darauf schliessen, dass unsere Präparate mit 15—20 pCt. des erwähnten Anhydrids verunreinigt waren.

Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren wird das Benzoylnitrat theilweise fest, und zwar in Folge allmählicher Bildung von Benzoësäureanhydrid und sehr wahrscheinlich auch von Stickstoffpentoxyd, denn als die Röhren bei gewöhnlicher Temperatur geöffnet wurden, war in ihnen nur wenig Druck vorhanden. Entgegen der früheren Annahme ist das Festwerden des Rohrinhaltes dagegen nicht auf die Entstehung von *m*-Nitrobenzoësäure zurückzuführen, denn diese Säure bildet sich unter diesen Bedingungen in Wirklichkeit in nur sehr geringen Mengen.

Wird das Benzoylnitrat vorsichtig auf 100° erhitzt, so entwickeln sich Stickstoffdioxyd und Sauerstoff, während gleichzeitig der theoretische Betrag an Benzoësäureanhydrid im Rückstand aufgefunden wird. Steigert man jedoch die Temperatur sehr rasch — etwa durch Erwärmen mit der freien Flamme —, so vollzieht sich der Zerfall explosionsartig.

Das Benzoylnitrat lässt sich im Sinne der vorstehenden Entwicklungen als das gemischte Anhydrid der Benzoësäure und der Salpetersäure auffassen; im besonderen steht das eben erwähnte Verhalten beim Erhitzen in bestem Einklänge mit den Beobachtungen, die bei den gemischten organischen Säureanhydriden gemacht sind; letztere zerfallen bekanntlich bei der Destillation ebenfalls in die entsprechenden einfachen Anhydride:



Die Umwandlung des Benzoylnitrats in *m*-Nitrobenzoësäure:



tritt bei der reinen Substanz, wie schon erwähnt wurde, nur in sehr geringem Betrage ein; eine Nitrobenzollösung des Präparates scheidet dagegen langsam *m*-Nitrobenzoësäure ab, und nach 6 Monaten hat sich die Umlagerung zu etwa 60 pCt. vollzogen. Mehrere Proben der so erhaltenen Nitroverbindung wurden einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, erwiesen sich aber in allen Fällen als vollkommen frei von Isomeren. Ausser dem Nitrobenzol wurde noch eine ganze Reihe anderer indifferenten Solventien in gleicher Richtung untersucht; es zeigte sich aber, dass gerade in diesem Nitrokohlenwasserstoff sich die Isomerisation mit relativ grosser Geschwindigkeit vollzieht; im Gegen-

satz hierzu ist das Kohlenstofftetrachlorid zu den weiter unten beschriebenen Nitrirungen am besten geeignet, da in diesem Solvens die Geschwindigkeit der Umlagerung eine nur sehr geringe ist.

Es ist meiner Ansicht nach mehr als wahrscheinlich, dass Nitratre vom Typus des Benzoëssäure-Salpetersäure-Anhydrids bei der von Lachowicz studirten Reaction zwischen Säurechloriden und verschiedenen Metallnitraten als Zwischenproducte anzunehmen sind, aber sie scheinen nicht in allen Fällen leicht isolirbar zu sein. Behufs Aufklärung dieser Verhältnisse wurde Silbernitrat bei tiefer Temperatur noch auf eine Reihe anderer Säurechloride zur Einwirkung gebracht. Es zeigte sich jedoch, dass — falls nicht etwa das Chlorid einen sehr tief liegenden Erstarrungspunkt besitzt — die nothwendiger Weise einzubaltende Temperatur aus diesem Grunde meist eine zu hohe ist, als dass bei ihr noch die Existenz von Acylnitraten möglich wäre. Hieran scheiterten unter anderen die Versuche beim Phtalsäure- und Phenylelessigsäure-Chlorid. In anderen Fällen wiederum, wie z. B. beim *m*-Nitrobenzoylchlorid, erwies sich das entstehende Nitrat mit dem zugehörigen Anhydrid und — allerdings in nur weit geringerem Betrage — auch mit Benzoylchlorid selbst unreinigt.

Das *m*-Nitrobenzoylchlorid schmilzt bei 35°; führt man die Umsetzung mit Silbernitrat bei nur wenig höheren Wärmegraden aus, so erhält man das krystallinische *m*-Nitrobenzoylnitrat, das unscharf zwischen 40° und 50° flüssig wird. Die Substanz verhält sich ganz ähnlich wie das Benzoylnitrat: sie wird von Wasser augenblicklich zersetzt, explodirt beim raschen Erhitzen und liefert das entsprechende Anhydrid, wenn man die Wärmezufuhr sehr vorsichtig leitet. Ein Zerfall in gleicher Richtung beginnt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren der Substanz für sich oder in Nitrobenzol. Als eine Lösung von *m*-Nitrobenzoylnitrat in dem letztgenannten Solvens 6 Monate gestanden hatte, waren beträchtliche Mengen des zu erwartenden Anhydrides ausgeschieden, während sich keine Anzeichen für den Eintritt einer intramolekularen Veränderung auffinden liessen.

Die physikalischen Eigenschaften des Butyrylchlorids ermöglichten die Umsetzung mit Silbernitrat bei niedriger Temperatur; man erhielt hierbei das Butyrylnitrat als eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit scharfem Knall detonirte.

In chemischer Hinsicht ist das Benzoylnitrat charakterisirt durch die Leichtigkeit, mit welcher seine Nitrogruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann und durch seine hiermit im Zusammenhang stehende Verwendbarkeit als Nitrirungsmittel. Zu letzterem Zweck kann es entweder für sich oder in Lösung angewendet werden.

Zur Auffindung der besten Reactionsbedingungen wurde eine ganze Reihe von Versuchen ausgeführt, aus denen sich schliesslich ergab, dass es am besten ist, entweder ein bekanntes Volumen Benzoylnitrat zu einem Ueberschuss der zu nitrirenden Verbindung unter Kühlung hinzuzufügen, oder — falls die Umsetzung zu energisch verläuft — unter Verdünnung der letzteren mit Tetrachlorkohlenstoff zu arbeiten. In einigen Fällen wurde auch das Benzoylnitrat in diesem Solvens gelöst, da die Temperatur dann leicht auf jeder gewünschten Höhe zu erhalten ist. Unter derartigen Bedingungen liefert beispielsweise das Thiophen in fast theoretischer Ausbeute ein Mononitroderivat; die Schwierigkeiten, denen man bei der Darstellung eines Nitrothiophens bisher zu begegnen pflegte, dürfen demnach jetzt als überwunden gelten.

Die bei Umsetzungen dieser Art gleichzeitig entstehende Benzoë Säure wird aus dem Product mittels einer Lösung von kaustischem oder kohlen saurem Alkali entfernt.

Wie in der citirten vorläufigen Mittheilung bereits erwähnt wurde, lässt sich der Aethylalkohol mit Hülfe des Benzoylnitrats in Aethylnitrat umwandeln. Gegen primäre aromatische Amine verhält sich das Nitrat ähnlich wie das Benzoylchlorid. Einige secundäre aromatische Amine liefern mit ihm ausgezeichnete Ausbeuten an den entsprechenden Nitraminen, während die Anwendung analoger Derivate der Fettreihe zu substituirtten Benzamiden führt [vergl. die folgende Mittheilung von Butler (S. 3804)].

Die Nitrirung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Benzoylnitrat vollzieht sich nach den auch für andere Methoden gültigen allgemeinen Regeln. Benzol und Toluol liefern hierbei ohne Schwierigkeit ihre Mononitroderivate; *m*-Xylol reagirt noch leichter, und beim Mesitylen ist sogar die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel nothwendig. Wird die Temperatur des Gemisches genügend niedrig erhalten, so lässt sich eine theoretische Ausbeute an Mononitro-mesitylen erzielen.

Brom-benzol, Benzoylchlorid und Benzoyl-cyanid setzen sich dagegen mit dem neuen Nitrirungsmittel nur schwer um, sodass man aus den Producten lediglich Spuren der betreffenden *p*-Nitroderivate isoliren kann.

Phenol ergibt in Tetrachlorkohlenstofflösung ohne Schwierigkeit ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitrophenol, in welchem das erstere überwiegt. Bei den Phenoläthern Anisol und Phenetol tritt die zu erwartende Reaction noch leichter ein, und zwar erzielt man hierbei eine theoretische Ausbeute an den entsprechenden *o*-Nitroderivaten. Die Beobachtung, dass sich bei der neuen Nitrirmethode

ausschliesslich die *ortho*-Derivate bilden, ist nicht ohne Interesse, da die bisher bekannten Methoden, wie man weiss, gewöhnlich in überwiegender Menge die *para*-Verbindungen liefern. — Wird Veratrol in gleicher Weise behandelt, so erhält man in quantitativer Ausbeute das 3-Nitro-veratrol von Schmp. 98—99°.

Vergleicht man die Einwirkung des Benzoylnitrats auf α - und β -Naphthol mit derjenigen auf Phenol, so findet man, dass in ersterem Fall selbst bei tiefen Temperaturen und in verdünnter Lösung eine erhebliche Zerstörung des Materials eintritt und nur in Spuren Producte entstehen, in denen anscheinend das unter Zersetzung bei 138—139° schmelzende 2.4-Dinitro- α -naphthol und das sich bei 195° zersetzende 1.6-Dinitro- β -naphthol vorliegen.

Wendet man aber an Stelle der freien Naphtole deren Aether an, d. h. ersetzt man das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkyl, so verläuft die Nitrirung mit Hülfe von Benzoylnitrat völlig glatt. Beim Zugeben des Nitrates zu einer Tetrachlorkohlenstofflösung der betreffenden Aether bildete sich aus dem α -Naphthol-äthyläther dessen bei 120° schmelzendes 4-Nitroderivat neben Spuren von dem bei 85—90° flüssig werdenden 1.2-Isomeren. Der β -Naphthol-methyläther lieferte den 1-Nitro-2-naphtholmethyläther vom Schmp. 128°, während aus der entsprechenden Aethylverbindung der bei 105° schmelzende 1-Nitro-2-naphtholäthyläther entstand.

Benzaldehyd wird bei tiefer Temperatur von Benzoylnitrat nicht angegriffen, und bei höheren Wärmegraden geht nur eine geringfügige Oxydation des Aldehyds vor sich. — Anisaldehyd dagegen wird von Benzoylnitrat mit bemerkenswerther Heftigkeit zu Anissäure oxydirt, während nur kleine Mengen einer Nitroverbindung aus dem Product zu isoliren sind. — Der Salicylaldehyd wird unverdünnt ebenfalls oxydirt; vermischt man ihn aber mit Kohlenstofftetrachlorid, so ergiebt er kleinere Quantitäten von bei 106° schmelzendem 3-Nitrosalicylaldehyd. — Der Salicylaldehyd-methyläther (*o*-Methoxy-benzaldehyd) erleidet gleichfalls eine Oxydation.

Im Gegensatz zum Benzaldehyd selbst, der, wie erwähnt, gegen Benzoylnitrat sehr widerstandsfähig ist, wird sein Cyanhydrin, d. h. das Mandelsäurenitril, von demselben Mittel leicht in ein Nitroderivat umgewandelt, das die Constition $C_6H_5.C(NO_2)(OH)(CN)$ zu besitzen scheint. Die interessante Substanz, die noch näher untersucht werden soll, schmilzt bei 77—78° und wird von Wasser und Alkalien zersetzt, wobei Benzoë-, salpetrige und Cyanwasserstoff Säure bezw. deren Alkalisalze entstehen.

Vanillin, das in Tetrachlorkohlenstoff gelöst war, wurde von Benzoylnitrat mit quantitativer Ausbeute in das 3-Nitro-vanillin

vom Schmp. 178° umgewandelt; das gleiche Derivat ist, wie man sich erinnern wird, von Hayduck¹⁾ durch Behandeln einer ätherischen Lösung des Aldehyds mit salpetriger Säure dargestellt worden. — Piperonal dagegen liefert unter gleichzeitiger Oxydation nur kleine Mengen von 6-Nitro-piperonal, das bei 97–98 schmilzt.

Die Schwierigkeit, mit welcher, wie schon weiter oben erwähnt wurde, ein Wasserstoffatom in dem Benzolring der meisten aromatischen Aldehyde durch die Nitrogruppe ersetzbar ist, steht in auffälligem Gegensatz zu dem Verhalten des β -Naphthaldehyds, der in Tetrachlorkohlenstofflösung von Benzoylnitrat quantitativ in ein bei 194–195° schmelzendes Derivat übergeführt wird, in welchem eine Dinitroverbindung vorzuliegen scheint, die noch eingehender untersucht werden soll.

Cumarin ergab in quantitativer Menge das bei 185° schmelzende 5-Nitro-cumarin.

Die im Voranstehenden mitgetheilten Resultate, die allerdings bisher nur mit wenigen Typen organischer Verbindungen erzielt worden sind, deuten immerhin schon die Richtung an, in welcher das Benzoylnitrat sich mit Vortheil als Nitrirungsmittel verwenden lassen. Die Fälle, in denen es sich wie ein Oxydationsmittel verhält, sind bisher noch wenig zahlreich. So wird beispielsweise das Thiophenol von der Nitroverbindung quantitativ in Diphenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, umgewandelt, und ebenso werden mehrere der schon erwähnten Aldehyde vollständig, oder doch zum Theil, oxydirt. Ferner hat Butler, wie in der folgenden Mittheilung erwähnt ist, die Oxydation des Hydrazobenzols zu Azobenzol beobachtet.

Der Vortheil, den die Anwendung des Benzoylnitrats für Nitrirungen mit sich bringt, besteht darin, dass man die Nitrirung bei völliger Abwesenheit von Wasser vornehmen kann. Dieser Vortheil trat, wie schon bemerkt wurde, besonders deutlich bei der Nitrirung des Thiophens zu Tage; auch ist es wahrscheinlich, dass die ausschliessliche Bildung von *o*-Nitro-Anisol und -Phenetol bei der Nitrirung der betreffenden Phenoläther mit Benzoylnitrat auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist.

Bei der Anwendung der von Pictet und Genequand²⁾ entdeckten Diacetyl-orthosalpetersäure, $(CH_3CO.O)_2N(OH)_3$, wird der gleiche Vortheil nicht erzielt, denn bei der Verwendung dieses Mittels für Nitrirungen wird während der Reaction aus seinem Molekül Wasser abgespalten; hierauf sind aller Wahrscheinlichkeit nach die

¹⁾ Diese Berichte 36, 2933 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2526 [1902].

Unterschiede in den Resultaten zurückzuführen, die wir in mehreren Fällen bei der vergleichswisen Anwendung der Diacetyl-orthosalpetersäure und des Benzoylnitrats festgestellt haben.

So hat Pictet¹⁾ gefunden, dass erstere mit α - und β -Naphthol Mononitroderivate liefert, während letzteres auf Grund unserer eigenen Beobachtungen lediglich Spuren von Dinitroverbindungen erzeugt. Ferner verwandelt die Diacetyl-orthosalpetersäure Acetanilid in das *p*-Nitroderivat, während Benzoylnitrat nach Butler das *o* Substitutionsproduct entstehen lässt. Im Zusammenhang hiermit sei an die Untersuchungen von Holleman²⁾ erinnert, aus welchen hervorgeht, dass bei Anwendung der gewöhnlichen Nitrirungsmethode *p*-Nitroacetanilid in ganz überwiegender Menge, das *o*-Derivat dagegen nur in Spuren entsteht.

Nitrobenzol wird von keinem der beiden neuen Nitrirungsmittel und Benzaldehyd von beiden nur wenig angegriffen. Anilin wird von Diacetyl-orthosalpetersäure oxydirt, während es mit Benzoylnitrat Benzanilid liefert.

Die eingehendere Untersuchung des Benzoylnitrats ist im hiesigen Institut bereits in Angriff genommen.

Bristol, University College.

608. Thomas Howard Butler: Ueber die Umsetzung des Benzoylnitrats mit den Aminen.

(Eingeg. am 22. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Die folgende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, festzustellen, ob die von Francis³⁾ bereits erwähnten Reactionen bei bestimmten Typen der Ammoniakderivate allgemeinere Gültigkeit besitzen. Francis hatte beobachtet, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Benzoylnitrat Benzanilid entsteht, und dass auch bei der Umsetzung mit Methylanilin das entsprechende Nitramin gewonnen wird. Ich habe nunmehr feststellen können, dass die Analogie im Verhalten mit dem Benzoylchlorid, die hierbei zu Tage tritt, bei allen primären, aromatischen Aminen sich wiederfindet: In sämtlichen untersuchten Fällen wurde das zugehörige Benzamidderivat er-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1903, II, 1108.

²⁾ Diese Berichte 39, 1715 [1906].

³⁾ Journ. chem. Soc. 89, 1 [1906]; vergl. auch die voranstehende Mittheilung.