

54. K. J. P. Orton: Über die Verwendung des Acetanhydrids bei Nitrierungen.

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium des University College of North Wales.]

(Eingegangen am 5. Januar 1907.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte beschrieben O. N. Witt und Utermann¹⁾ in ihrer »Ein neues Nitrierungsverfahren« betitelten Abhandlung die Nitrierung von Acetanilid mit Hilfe eines Gemisches von Essigsäure, Salpetersäure und Essigsäureanhydrid. Am Schlusse ihrer Mitteilung geben sie allerdings zu, daß ihr Verfahren »nicht ganz neu« sei, da ich dasselbe schon 1902 in einer englischen Zeitschrift²⁾ veröffentlicht habe. Die in Rede stehende Kombination der Salpetersäure mit dem Acetanhydrid erwies sich besonders nützlich bei der Darstellung substituierter Nitramino-benzole aus den Anilinen; so wird z. B. auf diesem Wege das *symm.* Tribrom-anilin quantitativ in *symm.* Tribrom-nitraminobenzol (2.4.6-Tribromphenyl-nitramin), $C_6H_2Br_3.NH.NO_2$, übergeführt. Die Anregung zur Ausführung meiner Versuche gab mir seinerzeit das Verfahren Bambergers³⁾ zur Bereitung von Nitraminen, das in der Behandlung der festen Nitrats von Arylaminen mit Acetanhydrid besteht.

Mit Rücksicht auf die oben zitierte Abhandlung der Hrn. Witt und Utermann erscheint es mir angebracht, an dieser Stelle über einige weitere, bisher noch nicht publizierte Resultate meiner Versuche zu berichten, die unter Benutzung der gleichen Methode nicht nur bei der Nitrierung von Anilinen, sondern auch bei anderen aromatischen Verbindungen erhalten worden sind.

Die hierbei ursprünglich angewendete Arbeitsweise war die folgende: Das betreffende Anilin wurde in 98- bis 99-proz. Eisessig suspendiert bzw. gelöst; dann wurden 2—3 Mol.-Gew. von salpetriger Säure freier Salpetersäure hinzugegeben, wobei man der hierbei eintretenden Temperatursteigerung durch Kühlen entgegenwirkte. Als nunmehr das Acetanhydrid langsam hinzugefügt wurde, entwickelte sich ebenfalls Wärme, doch ließ man die Temperatur nicht über 25° hinaufgehen. Die Menge des anzuwendenden Säureanhydrids richtete sich in der Hauptsache nach der Quantität des benutzten Lösungsmittels.

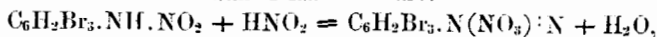
Für die Erzielung einer guten Ausbeute an Nitramin ist es von wesentlichem Vorteil, wenn die Salpetersäure frei von salpetriger Säure ist; auch muß man dafür sorgen, daß nicht während der Reak-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3901 [1906].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 806 [1902].

³⁾ Diese Berichte **28**, 401, 537 [1895].

tion — etwa infolge zu erheblichen Ansteigens der Temperatur — eine Entwicklung von salpetriger Säure stattfindet, da hierdurch entweder eine direkte Diazotierung der Base oder aber eine Reduktion des entstandenen Nitramins zum Diazoniumsalz:

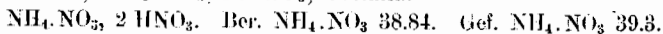


eintreten würde. Der Verlauf dieser beiden Umsetzungen ist nämlich unter den bei den Versuchen gegebenen Bedingungen ein quantitativer und würde mithin den Ertrag an dem zu erwartenden Nitramin ganz erheblich herabdrücken.

Die konzentrierte Salpetersäure von der salpetrigen Säure völlig zu befreien, ist allerdings keine leichte Aufgabe. Eine Destillation der betreffenden Säureprobe unter nur 20—30 mm Druck genügt zwar, um die Menge der störenden Beimischung auf sehr kleine Beträge (weniger als 0.1 pCt.) herabzudrücken; doch erwies sich für meine Zwecke das folgende Verfahren als vorteilhafter:

100 g unserer gewöhnlichen »reinen destillierten Salpetersäure«, die ein spez. Gew. von etwa 1.51, sowie eine Konzentration von 94—95 pCt. HNO_3 besaß und durchschnittlich 1.3—1.5 pCt. salpetriger Säure enthielt, wurde in einen ganz aus Glas hergestellten Apparat gebracht und mit einem kleinen Überschuß von fein gepulvertem Harnstoffnitrat vermischt; 1.23 g dieses Salzes genügen zum Unschädlichmachen von 0.94 g salpetriger Säure. Der Apparat wurde dann evakuiert und ein Strom trockner, staubfreier Luft langsam hindurchgesaugt. Die Salpetersäure wurde auf diesem Wege zwar rasch farblos, aber gleichzeitig, wie vorauszusehen, etwas verdünnt; die Konzentration der so gereinigten Säure, die wir zur Darstellung der Nitramine benutzten, betrug dementsprechend nur 87—88 pCt.

Wurde zum Entfärben der Salpetersäure ein Überschuß von Harnstoffnitrat verwendet, so enthielt die gewonnene Säure kleine Quantitäten eines nicht flüchtigen Stoffes, der jedoch bemerkenswerterweise nicht aus dem zugesetzten Salz, sondern aus saurem Ammoniumnitrat, $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$, 2 HNO_3 , bestand.



Verdampft man die Salpetersäure über Kalk, so krystallisiert das Salz in gut ausgebildeten Tafeln aus, die sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade in gewöhnliches Ammoniumnitrat verwandeln.

Die oben beschriebene Methode der Darstellung von Nitraminen wurde dann auch auf solche Amine übertragen, die eine geringere Anzahl substituierender Gruppen besaßen, z. B. das 2.4-Dichlor-anilin; in diesem Fall waren die Resultate jedoch nicht ganz so günstig, was einerseits auf die größere Schwierigkeit der Bildung des betreffenden Nitramins (bezw. der Umwandlung des ursprünglichen Nitrats in das Nitramin) und andererseits auf die Tatsache zurückzuführen sein dürfte, daß Acetanhydrid derartige Aniline im allgemeinen rascher acetyliert als beispielsweise das oben erwähnte *symm.* Tribromanilin.

Eine Abänderung der ersten Methode hat jedoch schließlich auch hier zu guten Ausbeuten geführt. Das von mir unter Mitwirkung des Hrn. E. Towyn Jones ausgearbeitete neue Verfahren besteht darin, daß man eine Lösung von 10 g des Anilins in 25 ccm Essigsäure langsam zu einem Gemisch von 5 ccm einer, wie oben beschrieben, von salpetriger Säure befreiten Salpetersäure mit 25 ccm Essigsäure und 25 ccm Acetanhydrid hinzugibt, wobei man die Temperatur durch Einstellen des Gefäßes in Eiswasser möglichst niedrig hält. Die salpetersäurehaltige Mischung wird in der Weise hergestellt, daß man die genannte Säure sehr langsam zu der Essigsäure hinzugibt und dann das Acetanhydrid unter Beobachtung der gleichen Vorsichtsmaßregel hinzufügt; während der ganzen Zeit muß die Temperatur so niedrig wie möglich sein. Hat man die nötige Vorsicht angewendet, so sind in dem Gemisch nur Spuren von salpetriger Säure vorhanden. Die entstehende Lösung des Reaktionsproduktes, die schmutzig purpurfarben erscheint und kein ungelöstes Material enthalten soll, wird in 500 ccm kaltes Wasser eingegossen und das sich hierbei ausscheidende Öl mit Hilfe von Chloroform gesammelt. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser wird dann die Chloroformlösung von Essigsäure befreit und hiernach das Nitramin mittels Sodalösung extrahiert. Ein Überschuß an Natriumcarbonat muß durch Titration mit wäßriger Salzsäure sorgfältig entfernt werden; andererseits darf aber auch die Flüssigkeit nicht sauer reagieren. Sie wird schließlich erwärmt und mit Bariumchlorid in geringem Überschuß versetzt. Nach dem Abfiltrieren von Bariumcarbonat usw. wird gekühlt, worauf nunmehr das Bariumsalz des Nitramins auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 90 pCt.

Dieses Verfahren hat ausgezeichnete Resultate bei solchen Anilinen gegeben, in welchen eine oder auch beide *o*-Stellungen zur Aminogruppe unbesetzt waren. Als Nebenprodukte traten geringe Mengen der mit den Nitraminen isomeren Nitro-aniline, sowie Diazoniumsalze auf; erstere blieben im Chloroformauszug, letztere in der ursprünglichen sauren Lösung.

Es ist bemerkenswert, daß in der umfangreichen Literatur, die sich mit der »Nitrierung« beschäftigt, der Anwendung von Acetanhydrid für die Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers so wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. Auf diese Lücke hat auch Lassar-Cohn in seinen »Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien« (Dritte Auflage, 1903) bereits hingewiesen. Es scheint, als ob sich die Chemiker für den genannten Zweck bisher ausschließlich der konzentrierten Schwefelsäure bedient haben. Zur

gleichen Zeit jedoch, als die Darstellung der substituierten Nitramine von mir in Angriff genommen wurde (1902; vergl. meine eingangs zitierte Abhandlung) habe ich, allerdings nur flüchtig, bereits auch das Verhalten anderer Typen aromatischer Verbindungen gegen Salpetersäure bei Gegenwart von Essigsäure und Essigsäureanhydrid untersucht. Kurz darauf veröffentlichte dann Pictet¹⁾ seine Mitteilung über die Anwendung eines durch Destillation von Acetanhydrid mit Salpetersäure gewonnenen Gemisches als nitrierendes Agens.

Durch meine inzwischen fortgesetzten Versuche sind verschiedene Tatsachen, die für den Mechanismus des Nitrierungsvorganges nicht ohne Interesse zu sein scheinen, zutage getreten. Ich fand hierbei unter anderem, daß für die Nitrierung von Dialkylanilinen, wie z. B. des Dimethylanilins, die Gegenwart von salpetriger Säure wesentlich ist; hierbei dürfte sich mithin zunächst die Nitrosoverbindung $\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bilden, die dann weiter oxydiert wird. Da *N*-Dimethylanilin leicht auch in 2,4-Dinitro-dimethylanilin umgewandelt werden kann, so möchte es scheinen, als ob auch die zweite, d. h. die *o*-ständige, Nitrogruppe auf dem gleichen Wege in den Benzolkern gelangt.

Das Acetanhydrid besitzt also den voraufgehenden Entwicklungen gemäß in gewissen Fällen die Fähigkeit, die quantitative Umsetzung zwischen molekularen Mengen Salpetersäure und der zu nitrierenden Substanz in die Wege zu leiten. Dies war nun auch für die Anilide zu erwarten, die bei Gegenwart von Schwefelsäure sich mit Salpetersäure ebenfalls völlig glatt umsetzen; später wurde dann noch beobachtet, daß Ähnliches auch für Kohlenwasserstoffe gilt. Toluol lieferte bei gleichzeitigem Vorhandensein von Acetanhydrid mit Salpetersäure die theoretische Menge Nitrotoluol.

Anilide.

Die Versuche wurden mit Acetanilid, *p*-Chlor-acetanilid und 2,4-Dichlor-acetanilid durchgeführt. Behandelte man diese Anilide in Essigsäurelösung mit überschüssiger Salpetersäure, die zuvor von salpetriger Säure sorgfältig befreit war und in einem Überschuß bis zu 4 Mol. angewendet wurde, so trat keine Nitrierung ein; war die Lösung zu konzentriert, so schied sich das Nitrat des Anilids, $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3\cdot\text{HNO}_3$, aus. Wurde dagegen dem Gemisch Acetanhydrid hinzugefügt, so färbte sich — wenigstens bei Anwendung der beiden erstgenannten Anilide — die bis dahin farblose Flüssigkeit gelb, und es trat Nitrierung ein. Aus dem Acet- und *p*-Chlor-acetanilid wurden so in quantitativer Menge die entsprechenden Nitro-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2526 [1902].

derivate erzielt. Dagegen blieb die Lösung des 2,4-Dichloracetanilids farblos und lieferte weder ein Nitroanilid, $\text{Ar}(\text{NO}_2)\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$, noch ein Nitramin, $\text{Ar}\cdot\text{N}(\text{NO}_2)\cdot\text{COCH}_3$.

N-Dimethyl-anilin.

Eine Lösung von Dimethylanilin in Essigsäure bleibt völlig farblos, wenn man salpetrigsäurefreie Salpetersäure hinzufügt; auch wenn man dann Acetanhydrid sehr vorsichtig bei einer dem Erstarrungspunkt des Eisessigs möglichst nahe liegenden Temperatur hinzugibt tritt noch keine Veränderung ein. Läßt man aber nunmehr etwas salpetrige Säure einwirken, die man dem Gemisch durch Eintragen eines Körnchens Natriumnitrit oder durch Zugeben eines Tropfens gewöhnlicher Salpetersäure zuführen kann — es genügt auch schon, den Stopfen einer Flasche mit rauchender Salpetersäure dicht über der Oberfläche der Lösung zu halten —, so färbt sich die Flüssigkeit rasch und beginnt, Wärme zu entwickeln. Nach einiger Zeit kristallisiert dann 2,4-Dinitro-N-dimethylanilin in praktisch reinem Zustande aus. Auch wenn man die Salpetersäure und Dimethylanilin enthaltende Lösung der Luft aussetzt, beginnt die Reaktion häufig schon von selbst, wahrscheinlich, weil unter diesen Bedingungen Staubteilchen aus der Atmosphäre eine minimale Reduktion der Salpetersäure veranlassen.

Kohlenwasserstoffe.

Für Versuche über die Nitrierung der Kohlenwasserstoffe nach meinem Verfahren bot sich das Toluol als geeignetstes Ausgangsmaterial dar, da Benzol unter diesen Bedingungen der Nitrierung nicht zugänglich ist und Xylol allzu leicht angegriffen wird. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen über die Nitrierung des Toluols in essigsaurer Lösung durchgeführt und die Ausbeute an Nitroprodukten bei Anwendung wechselnder Mengen Salpetersäure und Wasser bestimmt. Gleichzeitig wurde auch die Wirkung des Acetanhydrids auf den Umfang der Nitrierung festgestellt. Der in letzterer Beziehung wichtigste Faktor scheint der relative Gehalt des reagierenden Gemisches an Salpetersäure und Wasser zu sein: Überschreitet die Menge des letzteren eine gewisse Grenze, so tritt keine Nitrierung mehr ein; ist gar kein Wasser zugegen, bzw. entfernt man dasselbe vollständig durch Zugeben von Acetanhydrid, so wird die Nitrierung, selbst wenn man nur die berechnete Menge Salpetersäure anwendet, eine vollkommene. Wahr ist allerdings, daß auch die Konzentration der benutzten Salpetersäure einigen Einfluß auf den Umfang der eintretenden Nitrierung ausübt; denn wenn die relativen Mengen von Salpetersäure und Wasser konstant erhalten werden, die Konzentration der Salpeter-

säure in der Essigsäurelösung aber zunimmt, so erscheint die Ausbeute an Nitroprodukten ebenfalls — allerdings nicht wesentlich — vergrößert.

Wir verwendeten zu unseren Versuchen reine rauchende Salpetersäure, die 94—95 pCt. Salpetersäure und 1.3—1.4 pCt. salpetrige Säure (mittels Permanganat bestimmt) enthielt. In einigen Fällen wurde die salpetrige Säure nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren in der Weise entfernt, daß man im Vakuum einen Strom trockner Luft durch die Säure hindurchsaugte; hierdurch gelang es, den Prozentgehalt an salpetriger Säure auf 0.052 herabzudrücken. Die als Solvens dienende Essigsäure war 99.2-prozentig. Im allgemeinen wurden für je 10 cem Toluol 50 cem dieser Säure angewendet. Das Gemisch von Essigsäure, Salpetersäure und Toluol blieb meist einige Stunden stehen, da sich die Nitrierung in keinem Fall sehr rasch vollzog. Hiernach wurde in Natriumacetatlösung eingegossen und das sich abscheidende Öl mittels Ausätherns gesammelt. Die ätherische Lösung wurde durch Waschen mit Wasser und dann mit wäßriger Bicarbonatlösung von Essigsäure befreit; schließlich wurde der Äther verdampft und das noch unveränderte Toluol durch Erhitzen im Luftstrom auf 110° vertrieben. Der jetzt hinterbleibende Rückstand, der aus einem Gemisch von *o*- und *p*-Nitro-toluol zu bestehen schien, wurde gewogen.

Betrag die Menge der vorhandenen Salpetersäure 3—4 Moleküle auf 1 Mol. Toluol, so pflegte die Ausbeute 17—18 pCt. nicht zu übersteigen. Unter diesen Bedingungen war in dem Gemisch Wasser, das mit der Essig- und Salpetersäure eingeführt worden war aber auch bei der Nitrierung selbst entstand, in einer Quantität vorhanden, die dem Molekularverhältnis $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.66 : 1$ entsprach. Fügte man dem Gemisch Essigsäureanhydrid hinzu, so stieg die Ausbeute an Nitroverbindungen und wurde schließlich quantitativ. Die sich auf Zusatz des Anhydrids entwickelnde Wärmemenge war, wie sich feststellen ließ, eine recht beträchtliche.

Bei jeder Erhöhung des Wasserzusatzes sank die Ausbeute; blieben die Konzentrationen die gleichen wie eben angegeben, so trat keine Nitrierung mehr ein, sobald das Verhältnis $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1.7 : 1$ erreicht war. Wurde das Verhältnis der Salpetersäure zum Toluol von $\text{HNO}_3 : \text{C}_7\text{H}_8 = 3.5 : 1$ auf 5.5 : 1 erhöht, so ergaben sich 17—18 pCt. Nitrotoluol, selbst wenn der Quotient $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ nur den niedrigen Wert 1.7 : 1 besaß. Fügte man soviel Acetanhydrid hinzu, daß die Gesamtmenge des vorhandenen Wassers gebunden wurde, so ließ sich eine vollständige Nitrierung noch erreichen, bei einem Verhältnis von $\text{HNO}_3 : \text{C}_7\text{H}_8 = 1 : 1$.

Eine Verminderung des Gehaltes an salpetriger Säure von 1.4 auf 0.05 pCt. scheint auf die Reaktion nur einen geringen Einfluß auszuüben. Diese Säure ganz auszuschließen, dürfte überhaupt nicht möglich sein; fehlt sie beim Beginn der Umsetzung auch völlig, so läßt sie sich nach kurzer Zeit in dem Gemisch doch wieder nachweisen.

Säuren.

Die Versuche erstreckten sich bisher nur auf die Benzoesäure. Die Resultate waren ähnliche wie beim Toluol; das sich bildende Produkt erwies sich als *m*-Nitro-benzoesäure.

55. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein: Notiz über das Verhalten des Chlorokodids bei der Reduktion.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. Januar 1907.)

Die Reduktion des Chlorokodids ist zuerst von Göhlich¹⁾ versucht worden. Er fand, daß das Chloratom sehr fest gebunden sei: »Weder durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, noch von Natrium in alkoholischer Lösung gelang es, das Chloratom des Chlorokodids zu eliminieren und durch Wasserstoff zu ersetzen.«

Dagegen konnte nach einer Privatmitteilung Hr. Fritz Ach durch Reduktion des Chlorokodids eine Base vom Schmelzpunkt 126°—127° gewinnen, die er als Desoxykodein ansprach.

Unter diesem Namen findet sich in der Literatur eine Substanz flüchtig beschrieben, die Wright²⁾ beim Erwärmen von Kodein mit Bromwasserstoffsäure neben Bromokodid und Bromtetrakodein (?) erhalten hat. Die spärlichen Angaben Wrights lassen nicht entscheiden, ob er die gleiche Substanz wie Ach in unreinem Zustande in Händen gehabt hat.

Auch E. Vongerichten und F. Müller³⁾ haben vor einigen Jahren gelegentlich beobachtet, daß das Chlor aus dem Chlorokodid

¹⁾ Archiv der Pharmazie **231**, 254 [1893].

²⁾ Jahresberichte f. Chem. **1871**, 778.

³⁾ Diese Berichte **36**, 1591 [1903]. In dieser Arbeit »Über Apokodein und Piperidokodid« findet sich auch die Bemerkung eingestreut, daß durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Chlorokodid unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure Pseudokodein neben anderen Produkten entstehe. Zu unserem Bedauern sind wir auf diese kurze Bemerkung erst vor einigen Tagen aufmerksam geworden, so daß dieselbe in unserer kurzen Mitteilung über Pseudokodein (diese Berichte **39**, 4409 [1906]) nicht zitiert worden ist.