

269. Eug. Bamberger: Nachträgliches über Arylnitramine.

(Eingegangen am 23. September 1920)

Angeli hat diazobenzolsaures Natrium aus Anilin, Äthyl-nitrat und Natrium in ätherischer Lösung dargestellt. Bei Wiederholung des Versuchs blieb mir auch bei genauer Einhaltung seiner Vorschrift der Erfolg versagt. Das Metall wurde stets nur langsam und oberflächlich angegriffen, selbst wenn es in Staubform verwendet wurde. Ob nicht geringe Mengen Alkohol unerlässlich sind, die ich sorgfältig ausschloß und die der von Angeli benutzte Äther etwa enthielt?

Der Erfolg stellte sich sofort ein, als das Natrium durch eine alkoholisch-ätherische Lösung von Kaliumalkoholat ersetzt wurde, die von Hantzsch eingeführt und später oft, z. B. von W. Wislicenus, mit Erfolg benutzt wurde.

Zu einer aus 1.5 g Kalium, 4.3 g absol. Alkohol und 4.3 g natrium-trocknem Äther bereiteten Äthylatlösung gibt man 3.45 g (1 M.l.) Äthylnitrat (Kahlbaum), nach 70–80 Sekunden 3.5 g frisch destilliertes Anilin (1 Mol.) und spült mit etwas Äther nach. Sofort Bräunung und sehr bald Ausscheidung schwach gelblicher Krystalle, die sich rasch so vermehren, daß der Kolbeninhalt zum dicken Brei gesteht. Nach 2 Stdn. wird abgesaugt und mit 10–15 ccm trockenem Äther gewaschen. Die konzentrierte wäßrige Lösung dieses aus weißen, glänzenden Krystallen (2.86 g) bestehenden Kaliumsalzes wird unter starkem Rühren mit wenig mehr als der berechneten Menge Bariumchlorid in das Bariumsalz¹⁾ verwandelt, dies bei 0° abgesaugt, mit Eiswasser sparsam (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion) gewaschen — es wiegt dann noch 2.6 g — und unter bekannten Vorsichtsmaßregeln²⁾ in Phenyl-nitramin übergeführt. Um es möglichst verlustlos zu gewinnen, schüttelt man, ohne zu filtrieren, sofort erschöpfend mit Äther aus, entfernt anhaftende Salzsäure mit etwas Eiswasser, entzieht dem Extrakt das Nitramin durch mehrmaliges Ausschütteln mit konz. Ammoniak, engt die ammoniakalische Lösung die bis zum Schluß stark nach Ammoniak riechen muß, stark ein und erhält beim Ansäuern das Nitramin in silberglänzenden, weißen, bei 43–44° schmelzenden Blättchen (0.68 g), zu denen aus dem Filtrat noch durch Aussalzen, Ausäthern usw. weitere 0.18 g vom Schmp. 43° hinzukommen. Krystallisation aus Gasolin erhöhte den um 2.5–3° zu tief liegenden Schmelzpunkt nicht. Dagegen schmilzt das nach Vorschrift dargestellte Phenyl-hydrazin-Salz¹⁾ direkt richtig, bei 94.5–95°.

¹⁾ B. 26, 487 [1893]. ²⁾ B. 27, 363 [1894].

Aus 3.5 g Anilin werden also 1.55 g (47%), nach Angeli (mit Natrium) erheblich weniger (allerdings ganz richtig schmelzendes) und nach meinem alten Verfahren¹⁾ (aus Isodiazotat und Ferricyankalium) über 80% des Anilins an reinem Phenyl-nitramin erhalten.

Daß der Schmelzpunkt des nach obiger Methode dargestellten Präparats²⁾, das übrigens zum Teil unzersetzt mit Dampf übergeht, um einige Grade zu tief liegt, ist vielleicht (??) auf die Beimengung einer andern, höchst explosiven Säure (bezw. Pseudosäure) zurückzuführen, welche entstand, als das Äthylnitrat und Anilin nicht nacheinander, sondern gleichzeitig der alkoholisch-ätherischen Äthylatlösung hinzugefügt wurden. Letztere war aus 4.92 g Kalium (1 Atom) hergestellt. Als die Mischung von 11.5 g Nitrat und 11.75 g Anilin (je 1 Mol.) in dünnem Strahl einfloß, trübte sich die Flüssigkeit nach etwa 15 Minuten und schied — allmählich rotbraun werdend — über Nacht schwach strohgelbe Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als unregelmäßig begrenzte, farblose Blätter erscheinen. Sie wurden mit Äther gewaschen und ihre wäßrige Lösung unter äußerer und innerer Eiskühlung nach dem Überschichten mit Äther übersäuert. Das mit Eiswasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete, vom größten Teil des Äthers durch vorsichtige Destillation befreite Extrakt hinterläßt im Steinkopfschen»Vakuum-Schwimmexsiccator« gelbe Krystalle. Als eine winzige Probe zur Bestimmung des Schmelzpunkts erhitzt wurde, explodierte sie zwischen 70 und 76° mit lautem Knall und

¹⁾ B. 27, 915 [1894].

²⁾ Überschichtet man die wäßrige Lösung des Bariumsalzes vorsichtig mit einer Lösung von Brucin in konz. Schwefelsäure, so färbt sie sich rot — nur schwach und nur für einen Augenblick, da die Farbe sogleich mißfarbig braun wird. Diphenylamin-Schwefelsäure bläut sich tief, wenn man einige (nicht zu wenige) Stäubchen der Salzkristalle einstreut. Beide Reaktionen zeigen die Anwesenheit sehr geringer Mengen Nitrat an — beide sind aber auch notorischem Phenyl-nitramin (aus Isodiazotat) eigen, weil sich offenbar unter der Einwirkung der konz. Schwefelsäure etwas Salpetersäure abspaltet. Setzt man zur wäßrigen Lösung des Bariumsalzes einen Tropfen einprozentigen Natriumnitrits, so tritt beim Überschichten mit Brucin-Schwefelsäure das Rot sehr stark und typisch auf und bleibt auch beim Umschütteln zunächst bestehen, um bald in bekannter Weise in Orange und Gelb überzugehen. Sicherlich entsteht durch das Nitrit Diazoniumnitrat (Reduktion des Phenyl-nitramins).

Das nach der Textvorschrift dargestellte Bariumsalz bläut eine essigsäure Jodkalium-Stärke-Lösung nicht; es enthält also — wenn überhaupt — nur äußerst wenig Nitrit, denn, wenn auch Phenyl-nitramin annähernd quantitativ durch salpetrige Säure diazotiert wird (R. 30, 1248 [1897]), sollte doch bei Gegenwart irgend nennenswerter Nitritmengen wenigstens eine schwache Bläuung eintreten.

solcher Heftigkeit, daß der Boden des starkwandigen, gläsernen Heizbechers in der Mitte kreisrund durchlöchert wurde. Bei einem zweiten Versuch fiel die Säure ölig aus; zu einem dritten fand ich nicht mehr die Zeit.

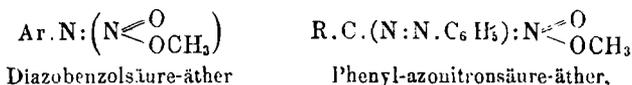
Die Reduktion des Phenyl-nitramins zu Isodiazobenzol führt man zweckmäßiger als mit Natriumamalgam¹⁾ mit (wenig) Zinkstaub und Salmiak in stark verdünnter wäßriger Lösung aus; Bildung von Phenyl-hydrazin läßt sich alsdann nicht feststellen.

Der früheren

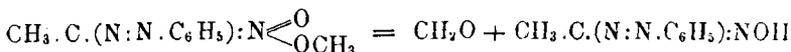
Charakteristik des *O*-Diazobenzolsäure-methyläthers²⁾ sei nachträglich hinzugefügt, daß er sich beim trocknen Erhitzen unter Bildung von Formaldehyd zersetzt.

Gleichartig verhalten sich die übrigen *O*-Äther der Diazosäuren, soweit sie mir noch zur Verfügung standen: β -Diazonaphthalinsäure-methyläther³⁾, *p*-Nitro-diazobenzolsäure-methyl- und -äthyläther⁴⁾. Die Reaktion ist so empfindlich, daß selbst sehr geringe Mengen am Aldehydgeruch nachweisbar sind: man erhitze einige Stäubchen im Glühröhrchen — sehr vorsichtig, da die Äther sonst (unter Entwicklung gelber Dampfwolken) verpuffen.

Die Art der Zersetzung entspricht wahrscheinlich derjenigen der analog konstituierten *C*-Nitronsäure-äther:



von denen als Beispiel Phenyl-azoäthyliden-nitronsäuremethyläther⁵⁾ erwähnt sei, der schon durch heißes Wasser, oder sogar beim Aufbewahren der trocknen Krystalle gemäß der Gleichung:



¹⁾ B. 27, 1181 [1894].

²⁾ B. 27, 374 [1894]; 30, 1250 [1897]. Der isomere Äther Ph. N: N. OCH₃ (B. 29, 2414 [1896]) entwickelt beim Erhitzen — wenn überhaupt(?) — nur äußerst schwachen Geruch nach Formaldehyd.

³⁾ B. 30, 1263 [1897].

⁴⁾ *ibid.* 1254. Andere l. c. beschriebene hatten sich im Verlauf viel-jährigen Aufbewahrens völlig zersetzt.

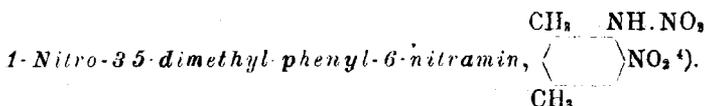
⁵⁾ B. 35, 55 [1902] und die dort zitierten Arbeiten von Seidel und von Nef; ferner *ibid.* 63–82, 85, 88; B. 36, 91 [1903]. S. auch B. 34, 577, 578 (Note), 589 [1901].

in Formaldehyd und Phenylazo-acetaldoxim zerfällt¹⁾.

Auch die durch die Atomgruppe $\left(-\overset{\vee}{\text{N}}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)$ gekennzeichneten

Amin-oxyde zersetzen sich bekanntlich beim Erhitzen unter Abspaltung von Formaldehyd.

In allen diesen Fällen scheint es der Komplex $>\overset{\vee}{\text{N}}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ bzw. $>\overset{\vee}{\text{N}}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zu sein, der in Formaldehyd und $>\text{N}.\text{OH}$ bzw. $>\text{NH}$ gespalten wird. Bei gewissen, oben angeführten Nitronsäure-äthern²⁾ und Amin-oxyden³⁾ ist diese Art des Zerfalls durch den Versuch erhärtet.



Bearbeitet von Anton v. Goldberger⁵⁾.

Auch diese Verbindung wurde untersucht, um festzustellen, ob die bei Arylnitraminen sonst so leicht zu bewerkstellende Umlagerung in ein kernnitriertes Anilin durch die Anwesenheit zweier in *ortho*- und eines in *para*-Stellung befindlichen Substituenten erschwert oder ganz verhindert wird⁶⁾. Die Umlagerung wurde in der Tat nicht beobachtet. An ihrer Stelle tritt eine sonst bei Arylnitraminen⁷⁾ nur ganz untergeordnet auftretende Reaktion in den Vordergrund: die Reduktion des Nitramins zum entsprechenden Diazoniumsalz (»Selbstdiazotierung«⁸⁾); ein erheblicher Teil des Nitramins bleibt un-

¹⁾ Die einfachsten Nitronsäure-äther, $\text{R}.\text{CH}:\overset{\vee}{\text{N}}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$, meines Wissens noch unbekannt, werden sich wohl gleichartig verhalten. ²⁾ s. S. 2323 Note 5.

³⁾ Dunstan und Goulding, *Soc.* **75**, 793 [1899]; *B.* **32**, 1887 (Note) [1899]; **31**, 14, 16, 24 [1901]; s. a. *B.* **35**, 701 [1902] und **41**, 3294 [1903].

⁴⁾ Auch *m*-Nitrophenyl-nitramin C_6H_4 ¹(NO_2)($\text{NH}.\text{NO}_2$)³ wurde (von Hrn. Horne, Anf 1896) dargestellt. Schwach gelbliche, fast farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 92°. Färbt sich, wie Phenyl-nitramin, beim Erhitzen mit Mineralsäuren gelb.

⁵⁾ Dissertation, Zürich 1897, S. 115 bis Schluß.

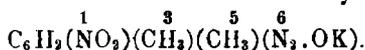
⁶⁾ Mesityl-nitramin, CH_3 $\langle \text{C}_6\text{H}_2 \rangle$ $\text{NH}.\text{NO}_2$, konnte auf dem üblichen Wege nicht oder nicht in nennenswerter Menge erhalten werden.

⁷⁾ *B.* **30**, 1253 [1897].

⁸⁾ *ibid.* 1249, 1253.

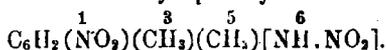
verändert, ein anderer Teil verharzt. Die hemmende Wirkung der antireaktiven Gruppen macht sich übrigens schon bei der Darstellung des Nitramins (Oxydation des Isodiazotats) durch die im Vergleich zu andern Fällen geringe Geschwindigkeit und Ausbeute und ferner durch die Bildung des Stammkörpers, des Nitroxylols $C_6H_2(CH_2)(CH_2)$.^{1 3}
⁵NO₂ bemerkbar.

6-Isodiazotat des 1-Nitro-3.5-xylidins,



5 g fein gepulvertes Nitro-xylidin (NO₂, CH₂, CH₂, NH₂) vom Schmp. 69° werden mit 9.4 ccm konz. Salzsäure verrieben, mit 2.2 g in ganz wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit diazotiert und nach dem Verdünnen mit 50 ccm eiskaltem Wasser in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd in 60 g Wasser eingetragen, wobei die Temperatur 10° nicht übersteige. Zur Vervollständigung der Umlagerung des normalen in das Iso-Diazotat fügt man noch 10–20 g Stangenkali hinzu und erwärmt auf etwa 50°. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, kühlt man ab, sammelt die flimmernden, hellgelben Blättchen auf einem Hartfilter, preßt scharf ab und trocknet das spielend in Wasser lösliche, beim Erhitzen schwach verpuffende Salz, das durch Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid verunreinigt ist, auf Ton (5.3 g). Im Kali-Exsiccator und vor Licht geschützt, hält es sich wochenlang unverändert. Verwendet man statt der 50-proz. Lauge von vornherein eine stärkere Lösung, so ist das Salz schmierig, braun und nur teilweise in Wasser löslich.

Nitro-dimethyl-phenyl-nitramin,



Man gibt 10 g des rohen Isodiazotats in die mit Eis gekühlte Lösung von 15 g Ferricyankalium und 1.5 g Stangenkali in 90 g Wasser, läßt das nach Nitro-xylol riechende Oxydationsgemisch, nachdem die herumschwimmenden Blättchen des Isodiazotats wiederholt zerdrückt und zerrieben sind, 48 Stdn. im Eis-chrank, dann 2 Tage bei Zimmertemperatur und — da die »Isodiazoreaktion« alsdann noch immer nicht ausbleibt — noch einige Stunden auf kochendem Wasserbad, wobei hellgelbe Nadeln in das Kühlrohr hinaufsublimieren. Nach dem Abkühlen filtriert man die rotbraune, trübe Flüssigkeit, zieht einige Male mit Äther aus, bis dieser nichts mehr aufnimmt, bringt auf 0°, säuert unter Eiskühlung mit gekühlter, verdünnter Schwefel-

säure an und schüttelt mit Äther aus. Diesem entzieht man das Nitramin mit wäßrigem Ammoniak, dampft das Extrakt, das dauernd nach Ammoniak riechen muß, stark ein, kocht nach Zusatz von Tierkohle, stumpft mit Eisessig ab und fällt das Nitramin unter Wasserkühlung mit Schwefelsäure aus. Erst ölig, erstarrt es beim Abkühlen und Umrühren zu harten Krystallen (3 g); andernfalls wiederholt man die Operation (Ausäthern, Extraktion mit Ammoniak usw.).

Das Nitro-xylyl-nitramin krystallisiert aus erkaltendem Ligroin in strohgelben, glasglänzenden, langen Nadeln, die bei 89° schwach sintern, bei 90–91° schmelzen und, auf dem Platinblech erhitzt, ziemlich geräuschlos verpuffen. In den üblichen organischen Mitteln (außer Gasolin und Ligroin) leicht — erheblich auch in kochendem Wasser — löslich.

0.1405 g Sbst.: 0.2316 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.0726 g Sbst.: 13.8 ccm N (25°, 722 mm).

C₈H₉N₄O₃. Ber. C 45.49, H 4.21, N 19.9.

Gef. » 44.94, » 4.62, » 20.07.

Beim Ausschütteln der alkalischen Oxydationslösung mit Äther (s. oben) nimmt dieser Krystalle auf, die mit den beim Erwärmen auf dem Wasserbad während der Oxydation in den Kühler hinaufsublimierenden identisch sind. Sie wurden mit Dampf destilliert und erwiesen sich als 1-Nitro-3,5-xylyl, C₆H₃(NO₂)(CH₃)(Cl₃), vom Schmp. 70.5–71°¹⁾.

0.1702 g Sbst.: 0.3949 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1897 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 725 mm).

C₆H₉NO₂. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.27.

Gef. » 63.28, » 6.28, » 9.63.

Die Identität wurde durch unmittelbaren Vergleich mit einem Präparat festgestellt, das man durch Kochen der alkoholischen Lösung des Diazoniumsalzes von C₆H₂(NO₂)(CH₃)(Cl₃)(NH₂) darstellte.

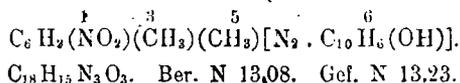
Versuch

zur Umlagerung des Nitro-dimethyl-phenyl-nitramins.

Die Lösung von 1 g in 3 ccm Eisessig wird bei 0° mit der Mischung von 1 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm Eisessig versetzt. Es entsteht sofort ein gelber Brei und Geruch nach salpetriger Säure. Nach vierstündigem Verweilen im Eisschrank gießt man die inzwischen klar und dunkel gewordene Lösung in Eiswasser, wobei unverändertes,

¹⁾ Die Schmelzpunktangaben der Literatur sind verschieden — zwischen 67° und 74–75°; letztere Angabe scheint zutreffend zu sein. Ich konnte sie mit Cadgène (Dissert., Zürich 1903, S. 52) bestätigen.

mit Harz durchsetztes Nitramin ausfällt (0.3 g). Das Filtrat wird bei niedriger Temperatur sofort erschöpfend ausgeäthert (Extrakt A) und dann in eine alkalische Lösung von 0.7 g β -Naphthol gegossen. Der sich alsbald ausscheidende, rote Farbstoff (0.45 g) krystallisiert aus Xylol oder Alkohol in roten, glimmerglänzenden Nadeln mit grünem Reflex vom Schmp. 194.5° und erweist sich identisch mit einem aus diazotiertem Nitroxylidin (NO_2 , CH_3 , CH_3 , NH_2) und β -Naphthol vergleichshalber hergestellten Präparat von



Extrakt A enthält neben wenig Nitramin Spuren einer von diesem (durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge) trennbaren, primären Base, die ungereinigt bei 66° schmilzt und sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem bei 69° schmelzenden Nitroxylidin (NO_2 , CH_3 , CH_3 , NH_2).

Ein Umlagerungsprodukt des Nitramins war nicht auffindbar.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.

270. Heinrich Biltz und Fritz Max: Methylierungen mit Diazo-methan in der Harnsäure-Reihe.

(Eingegangen am 7. Oktober 1920.)

Wenige Umsetzungen sind in der Harnsäure-Reihe so eingehend studiert worden wie die Methylierung. Durch ein systematisches Studium der Methylharnsäuren hat E. Fischer die Harnsäure-Formel festgelegt. Es war nicht zu erwarten, daß weitere Methylierungen wesentlich Neues ergeben würden. Und doch haben uns jetzt Methylierungen der Harnsäure, der Methylharnsäuren und nahestehender Derivate zu Ergebnissen geführt, die geeignet sind, einen tieferen Einblick in die Natur der Harnsäure zu geben.

E. Fischer hatte vorwiegend Jodmethyl oder auch Chlormethyl verwendet und sie auf feste Salze der Harnsäuren oder auf ihre alkalischen Lösungen einwirken lassen; wir haben in den letzten Jahren vielfach das ähnlich wirkende Dimethylsulfat bevorzugt. Diazo-methan ist unseres Wissens niemals versucht worden. In der Tat war bei der Schwerlöslichkeit der Harnsäuren kaum ein Erfolg zu hoffen, um so weniger, als nur wenige Beispiele bekannt sind, bei denen Methyl durch Diazo-methan an Stickstoff geführt wird; auch