

### 340. Georg Bacharach und William Breckstone: Über den Reaktions-Mechanismus bei Nitrierungen mit Nitraten.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Fordham-Universität, New York.]

(Eingegangen am 10. Juni 1931.)

Die von J. B. Menke<sup>1)</sup> eingeführte Nitriermethode, wobei Nitrate in Essigsäure-anhydrid oder Eisessig verwendet werden, scheint unter intermediärer Bildung der Diacetyl-orthosalpetersäure zu verlaufen. Diese Verbindung, mit der die Nitrierung einer Reihe aromatischer Körper ausgeführt werden konnte, wurde zuerst von Amé Pictet und Mitarbeitern<sup>2)</sup> hergestellt und beschrieben. Es gelang uns, die Bildung dieses Körpers in dem Nitriergemisch Kupfernitrat + Essigsäure-anhydrid auf folgende Art festzustellen: Ein Gemisch, bestehend aus 20 g Kupfernitrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , und 50 g Essigsäure-anhydrid, wird etwa 20 Min. bei 30–35° sich selbst überlassen, wobei die blauen Kupfernitrat-Krystalle zu einer grünen, amorphen Masse zerfallen. Erfahrungsgemäß müssen die zu nitrierenden Verbindungen in diesem Stadium des Nitriergemisches eingeführt werden. Das Gemisch wird nun einige Male filtriert, wobei die grüne Masse auf dem Filter verbleibt und sich als Kupferacetat nachweisen läßt. Die Brucin-, sowie die  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ -Proben verlaufen negativ, hingegen läßt sich aus dem mit etwas Wasser angefeuchteten Rückstand, nach Zugabe von Alkohol und Schwefelsäure, Äthylacetat abdestillieren, was an der Identität der Substanz mit Kupferacetat kaum Zweifel zuläßt.

Aus dem Filtrat wird bei einem Druck von 20–22 mm zwischen 29° und 45° eine Flüssigkeit gewonnen, die bei 15 mm und 45° destilliert. Dies ist eine, auch von Pictet und Mitarbeitern bei der von ihnen beschriebenen Diacetyl-orthosalpetersäure,  $(\text{HO})_3\text{N}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3)_2$ , gemachte Beobachtung. Auch in ihren übrigen Eigenschaften stimmt sie mit denen der von diesen Forschern beschriebenen Verbindung überein.

Wir geben hier eine tabellarische Übersicht über die von uns gemachten Beobachtungen im Vergleich zu denen Pictets.

| Unsere Verbindung:                |         | Verbindung von Pictet u. Mitarbeitern: |         |
|-----------------------------------|---------|--|---------|
| Sdp. <sub>15</sub>                | 45°     | Sdp. <sub>15</sub>                     | 45°     |
| $n_D(23^\circ)$                   | 1.37542 | $n_D(23^\circ)$                        | 1.38432 |
| nitriert aromatische Verbindungen |         | nitriert aromatische Verbindungen      |         |

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, stimmen die beiden Körper in ihrem Siedepunkt, wie in ihrem Brechungsindex überein und haben dieselben Nitrier-Eigenschaften.

Eine kleine Menge unserer bei 15 mm und 45° siedenden Flüssigkeit wird in eine äquivalente Menge Anilin eingeführt und bei 35° einige Minuten stehen gelassen. Das Gemisch wird dann in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Mit etwas Wasser verkocht, bleibt ein fast unlöslicher Rückstand, der, abfiltriert und getrocknet, bei 207° schmilzt und sich als *p*-Nitro-acetanilid nachweisen läßt. Aus der gelben, wäßrigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen eine weitere, gelbe Substanz ab, die bei 92° schmilzt und sich als *o*-Nitro-acetanilid identifizieren läßt.

<sup>1)</sup> J. B. Menke, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 141, 270 [1925].

<sup>2)</sup> Amé Pictet u. Genequand, B. **35**, 2526 [1902].

<sup>3)</sup> Amé Pictet u. Khotinsky, B. **40**, 1163 [1907].

<sup>4)</sup> Wir möchten hier Hrn. Prof. Dr. R. Stevenson, College of the City of New York, für seine Freundlichkeit, uns zu dieser Bestimmung sein Laboratorium zur Verfügung gestellt zu haben, bestens danken.