

# Die Darstellung von N-Nitroacylalkylamiden und -diacylimiden mit Hilfe von Distickstoffpentoxyd

Von JÜRGEN RUNGE<sup>1)</sup> und WILHELM TREIBS

*Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstag gewidmet*

## Inhaltsübersicht

N-Nitroamide und -imide lassen sich mit  $N_2O_5$  in inerten Lösungsmitteln gewinnen.

Zur Darstellung der empfindlichen N-Nitroaniline verwendeten E. BAMBERGER<sup>2)</sup> und E. HOFF<sup>3)</sup> mit Erfolg  $N_2O_5$ . Vor kurzem berichteten W. D. EMMONS, A. S. PAGANO und T. E. STEVENS<sup>4)</sup> über die Gewinnung von N-Nitroaminen aus sek. aliphatischen Aminen mit Hilfe von  $N_2O_5$ .

Zur gleichen Zeit untersuchten wir die Nitrierung von Säureamiden und -imiden am Stickstoff mit demselben Reagens. Die Ausgangskörper wurden in inerten Lösungsmitteln, meist unterhalb 0°, einige Zeit mit  $N_2O_5$  behandelt. Die folgende Tabelle enthält die so gewonnenen teils bekannten, teils erstmalig dargestellten N-Nitroverbindungen:

Ausgangsmaterial	N-Nitroverbindungen	Schmp. °C	Ausb. %
Succinimid	N-Nitrosuccinimid	92—93	62,5
Glutarimid	N-Nitroglutarimid	98—99	88
Phthalimid	N-Nitrophthalimid	214 (Z.)	10
o-Benzoesäuresulfimid	N-Nitrobenzoesäure-sulfimid	170 (Z.)	14,7
Barbitursäure	1,5-Dinitrobarbitursäure	120 (Z.)	76,5
Piperidon-2	(N-Nitropiperidon-2)	—	(80)
$\epsilon$ -Caprolactam	(N-Nitrocaprolactam)	—	(80)

N-Nitrosuccinimid und N-Nitrophthalimid wurden bereits von H. F. KAUFFMAN und A. BURGER<sup>5)</sup> mittels abs.  $HNO_3$  in Acet-

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation J. RUNGE, Leipzig 1960.

<sup>2)</sup> E. BAMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 584 (1894); **28**, 399 (1895).

<sup>3)</sup> E. HOFF, Liebigs Ann. Chem. **311**, 91 (1900).

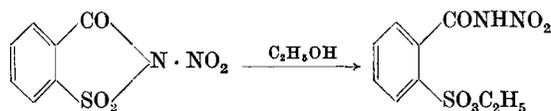
<sup>4)</sup> W. D. EMMONS, A. S. PAGANO u. T. E. STEVENS, J. Org. Chem. **23**, 311 (1958).

<sup>5)</sup> H. F. KAUFFMAN u. A. BURGER, J. Org. Chem. **19**, 1662 (1954).

anhydrid gewonnen. Den Zersetzungspunkt des letzteren fanden wir etwas höher als angegeben (202–209 °C).

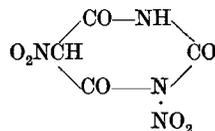
Phthalimid und o-Benzoessäuresulfimid setzten sich in  $\text{CCl}_4$  nur geringfügig um. Aber selbst in Nitromethan, in dem die Löslichkeitsverhältnisse günstiger sind, blieben die Ausbeuten, auch bei längerer Einwirkungsdauer, unbefriedigend.

N-Nitrobenzoessäuresulfimid wurde nach dem Vorgange von H. F. KAUFFMAN und A. BURGER durch kurzzeitiges Erwärmen in Alkohol in ein Äthanoladdukt umgewandelt, dem wir die Konstitution eines Benzoessäurenitramid-o-sulfonsäureesters



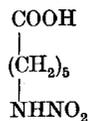
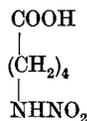
zuschreiben möchten, da die Anlagerung wesentlich leichter vor sich ging als beim N-Nitrophthalimid beschrieben. Die Aufspaltung muß demnach an der S–N-Bindung erfolgt sein. Die C=O-Absorption bei 1695/cm liegt für einen Arylcarbonsäureester (1717–1730/cm) zu tief und dürfte eher einer durch die elektrophile  $\text{NO}_2$ -Gruppe belasteten Amidgruppe zukommen (normal bei 1650/cm).

Die gelbgefärbte, stark saure 1.5-Dinitrobarbitursäure



kristallisiert mit 1 Mol Dioxan. Da sie sehr leicht verpufft, konnten genaue Analysenwerte nicht erhalten werden. Sie liefert wie 5-Nitrobarbitursäure (Dilitursäure, H. BILTZ und K. SEDLATSCHCK<sup>6)</sup>) eine äußerst feuchtigkeitsempfindliche 5-Bromverbindung. – Eine Trinitrobarbitursäure konnte nicht erhalten werden.

Die öligen Nitrierungsprodukte des  $\delta$ -Valerolactams und des  $\epsilon$ -Caprolactams konnten ihrer Zersetzlichkeit wegen bisher nicht rein erhalten werden. Wässriges Alkali führte sie leicht in  $\delta$ -Nitraminovaleriansäure bzw.  $\epsilon$ -Nitraminocaprinsäure, beständige zwei-basische Säuren, über.



<sup>6)</sup> H. BILTZ u. K. SEDLATSCHCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 339 (1924).

Ihre Konstitution ergibt sich durch Zersetzung in saurem Milieu, die im Falle der Nitraminocapronsäure in bekannter Weise Poly- $\epsilon$ -caprolacton lieferte, das als  $\epsilon$ -Hydroxycapronsäurehydrazid charakterisiert wurde.

Reduktionsversuche an den N-Nitroacylalkylamiden und -diacylimiden blieben wegen der großen Empfindlichkeit dieser Verbindungsklasse bisher ohne Ergebnis. Über Reduktion und andere Reaktionen der Nitraminocapronsäure wird in Kürze berichtet werden.

### Experimenteller Teil

Bei allen Arbeiten muß jegliche Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Alle Fpp. sind korrigiert. Einige leicht verpuffende N-Nitroverbindungen gaben ungenaue Analysenwerte.

Distickstoffpentoxyd: Die Darstellungsmethode hielt sich im wesentlichen an die Vorschrift von G. V. CAESAR et al.<sup>7)</sup>.

N-Nitrosuccinimid: 95 g Succinimid werden langsam in eine Lösung von 104 g  $N_2O_5$  in 250 cm<sup>3</sup>  $CHCl_3$  eingetragen. Nach 12 Stunden bei Zimmertemperatur tritt völlige Lösung, nach 18 Stunden Ausbildung einer 2. Schicht obenauf ein. Letztere kristallisiert bei Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> Äthanol oder 50 cm<sup>3</sup> Wasser unter guter Kühlung. Aus Äthanol 90 g (62,5% d. Th.) perlmuttglänzende Blättchen, Schmp. 92–93 °C.

N-Nitroglutarimid: Eine bei –15 °C hergestellte Lösung von 26 g Glutarimid und 32 g  $N_2O_5$  in 150 cm<sup>3</sup>  $CHCl_3$  läßt man langsam auf Zimmertemperatur kommen. Nach 15 Stunden wird im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand durch Zugabe von wenig Wasser zum Erstarren gebracht. Aus Benzol 32 g (88% d. Th.) Blättchen und Spieße, Schmp. 98–99 °C. Löslich in Äthanol, Essigester, wenig in Wasser.

$C_5H_6N_2O_4$  (158,1) ber.: C 37,98; H 3,83; N 17,72;  
gef.: C 38,70; H 3,80; N 17,78.

Zersetzung: N-Nitroglutarimid ergibt, in 2 n NaOH bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt, quantitativ Glutarsäure.

N-Nitrophthalimid: 10 g feingepulvertes Phthalimid werden unter gelegentlichem Schütteln in 100 cm<sup>3</sup> Nitromethan 8 Tage lang der Einwirkung von 8 g  $N_2O_5$  ausgesetzt. Dann wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mehrere Stunden mit  $CHCl_3$  gekocht, die flüssige Phase getrennt eingedampft und der Rückstand aus  $CHCl_3$  umkristallisiert. 1,3 g (10% d. Th.) prismat. Kristalle, Schmp. 214 °C (Zers.). Sublimiert ab 150 °C lebhaft in Krümeln.

$C_8H_4N_2O_4$  (192,13) ber.: C 50,01; H 2,10; N 14,58;  
gef.: C 50,69; H 2,27; N 14,46.

N-Nitrobenzoesäuresulfimid: 6 g feingepulvertes Saccharin werden mit 13 g  $N_2O_5$  in 75 cm<sup>3</sup> Nitromethan umgesetzt. Nach 6 Tagen wird die flüssige Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum eingeeengt. 1,1 g (14,7% d. Th.) würfelige Kristalle aus Nitromethan, Zersetzung bei 170 °C. Löslich in Dioxan, wenig in  $CHCl_3$ ; unlöslich in Äthanol. Alkali zersetzt unter Gasentwicklung.

<sup>7)</sup> N. S. GRUENHUT, M. GOLDFRANK, M. L. CUSHING u. G. V. CAESAR, „Inorganic Syntheses“, Bd. III, S. 78, New York 1950.

$C_7H_4N_2O_5S$  (228,2) ber.: S 14,06; N 12,29;  
gef.: S 14,90; N 13,17.

Benzoessäurenitramid-o-sulfonsäureester: 0,1 g N-Nitrobenzoessäuresulfimid gehen nach 10 Minuten Kochen in 2 cm<sup>3</sup> Äthanol in Lösung. Beim Eindampfen hinterbleibt ein langsam kristallisierendes Öl. 0,1 g (83% d. Th.) quadrat. Platten aus Benzol-Cyclohexan, Schmp. 106–108 °C. Alkali zersetzt unter Gasentwicklung. C=O-Absorption bei 1695/cm.

$C_9H_{10}N_2O_6S$  (274,3) ber.: S 11,70; gef. S 11,49.

1,5-Dinitrobarbitursäure (I): 9 g feingepulverte Barbitursäure werden bei –20 °C langsam mit 22 g N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 100 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> umgesetzt. Dabei quillt sie schnell zu voluminösen Klumpen auf, die laufend zerkleinert werden müssen, um örtliche Überhitzung zu vermeiden. Nach 1 Stunde wird abgesaugt, mit CHCl<sub>3</sub> säurefrei gewaschen und in Äther aufgenommen. Als Rückstand bleiben 2,5 g eines farblosen, amorphen, nur in Wasser und Alkali löslichen, meist unschmelzbaren Pulvers zurück. Bei zu heftiger Reaktion nimmt der Anteil dieses Körpers zu. — Der Ätherauszug enthält 14,5 g (76,5% d. Th.) I als gelbes, langsam kristallisierendes Öl. Aus Dioxan/CCl<sub>4</sub> farblose Prismen vom Schmp. 120 °C (Zers.), die 1 Mol Dioxan enthalten, an der Luft verwittern und dann nicht mehr vollständig löslich sind. Molekulargewicht durch Titration der einbas. Säure: 297,5, kryoskop. in Dioxan 309. Leicht löslich in polaren, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung ist intensiv grüngelb gefärbt und stark sauer, Säuren entfärben und fällen I aus. I verpufft beim Erhitzen und hinterläßt einen weißen Körper. In warmen, verdünnten Säuren, nicht dagegen in Alkali, tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Geruch nach Nitromethan ein.

$C_4H_2N_4O_7 + C_4H_8O_2$  (306,2) ber.: C 31,38; H 3,29; N 18,29;  
gef.: C 30,50; H 4,75; N 19,99.

5-Brom-1,5-dinitrobarbitursäure: I wird in Methanol mit überschüssigem Brom versetzt. Nach dem Eindunsten in offener Schale gelbliche Nadeln aus Benzol-Cyclohexan, Schmp. 118 °C (Zers.). In warmem Wasser tritt Zersetzung zu Brompikrin (erkennbar am Geruch) und I ein.

$C_4HN_4O_7Br$  (297,0) ber.: 26,90 Br; gef.: 28,48 Br.

ε-Nitramino-n-capronsäure (II): 44 g scharfgetrocknetes ε-Caprolactam werden bei –20 °C in eine Lösung von 42 g N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 200 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> eingetragen. Man läßt auf Zimmertemperatur kommen, wäscht mit Wasser neutral, dampft im Vakuum ein und erhält das rohe N-Nitrocaptoprolactam als viskoses, orangerotes, nicht kristallisierbares und nicht destillierbares Öl. Es ist bei Zimmertemperatur unbegrenzt haltbar, zersetzt sich aber ab 130 °C. Es ist schwerlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. In warmen verdünnten Säuren entwickelt es lebhaft N<sub>2</sub>O.

Aus der ursprünglichen, neutralen CHCl<sub>3</sub>-Lösung wird das Rohprodukt durch Schütteln mit eisgekühlter 5 n NaOH in diese übernommen, die alkalische Lösung unter weiterem Kühlen mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Kristallisation aus Benzol oder Wasser ergibt 52 g (76% d. Th.) II in farblosen Schuppen, Schmp. 77,5–78,5 °C. Molekulargewicht der zweibasischen Säure durch Titration 176,2. Leicht löslich in Äthanol und Äther, löslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Benzol.

$C_6H_{12}N_2O_4$  (176,2) ber.: C 40,90; H 6,87; N 15,90;  
gef.: C 41,10; H 6,99; N 15,76.

Aus Wasser auch in Prismen mit 1 Mol Kristallwasser. Mol.-Gew. durch Titration 194,8.

$C_6H_{14}N_2O_5$  (194,2) ber.: N 14,43; gef.: N 14,47.

Zersetzung: 7 g II werden in 30 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> 5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Das ausgeschiedene, zum Teil ungesättigte Öl (etwa 4 g) läßt sich mit KMnO<sub>4</sub> zu einem Dicarbonsäuregemisch oxydieren, das zu  $\frac{2}{3}$  aus Adipinsäure und zu  $\frac{1}{3}$  aus Glutarsäure neben Spuren von Bernsteinsäure (Pyrrolprobe) besteht (fraktioniertes Lösen in Benzol).

Durch 4stündiges Kochen mit Hydrazinhydrat (50proz.) geht das Zersetzungsprodukt in  $\epsilon$ -Hydroxy-n-capronsäurehydrazid über. Schmp. und Mischschmp. 115–116 °C<sup>8)</sup>.

$\delta$ -Nitramino-n-valeriansäure ist analog zu II in denselben Ausbeuten aus trockenem Piperidon-(2) über das zersetzliche N-Nitropiperidon-(2) zugänglich. Nadeln aus Benzol, Nadeln und Blättchen aus Wasser, Schmp. 86,5 °C. Mol.-Gew. durch Titration 161,2.

$C_5H_{10}N_2O_4$  (162,2) ber.: N 17,28; gef.: N 17,10.

<sup>8)</sup> Siehe R. HUISGEN u. J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. **575**, 174, 190 (1952).

*Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1961.