Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine;

von

Frédéric Reverdin.

In einer Mitteilung an die Schweizerische naturforschende Gesellschaft¹⁾ habe ich gelegentlich der Untersuchung über einige Derivate der p-Monomethyl- und Dimethylaminobenzoesäuren die Tatsache betont, daß unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure der Methylester der Dinitro-3,5-methylnitramino-4-benzoesäure zum zugehörigen Nitrosamin reduziert wird. Ich möchte über die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen einige Einzelheiten angeben und über einige neue Tatsachen, betreffend diese Umwandlung der „Nitrogruppe“ in die „Nitrosogruppe“ berichten, deren weiteres Studium behalte ich mir vor.

Der Methylester der Dinitro-3,5-methylnitrosamino-4-benzoesäure, den ich früher gemeinsam mit Dr. de Luc²⁾ beschrieben habe, eine Stunde lang mit 3 Raumteilen von Salpetersäure der Dichte 1,52 bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, verwandelt sich quantitativ in das entsprechende Nitraminderivat vom Schmelzpunkt 126°:

Das so erhaltene Produkt ist vollständig weiß, während das durch die anderen beschriebenen Nitrierungsmethoden dargestellte, trotz oftmaligen Umkristallisierens, eine leicht gelbliche Färbung beibehält. Es stellt das höchste Nitrierungsprodukt des Methylesters der Dimethylaminobenzoesäure dar;

¹⁾ Arch. Scienc. Phys. Nat. Genève 26, 342 (1908).

²⁾ Ebendasselbst 25, 133 (1908); Bull. Soc. Chim. [4] 3, 126 (1908); Ber. (Auszug) 41, 501 (1908).

178 Reverdin: Einwirkung konz. Schwefelsäure etc.

denn es widersteht der nachherigen Einwirkung der Salpetersäure.

Löst man das Nitraminoderivat in 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so wird die anfangs farblose Lösung bald gelbbraun. Erhitzt man auf dem Wasserbad, so sieht man Gase entweichen und wenn man in Wasser gießt, so erhält man einen Körper, der fast vollständig löslich ist und beinahe quantitativ aus der Dinitro-3,5-monomethylamino-4-benzoesäure besteht, die im erwähnten Bericht beschrieben ist. Man isoliert ferner aus dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge einer Verbindung, die im ungereinigten Zustande gegen 166° schmilzt und die Liebermannsche Reaktion gibt. Sie ist sehr wahrscheinlich das Nitrosoderivat der oben genannten Säure in nicht ganz reinem Zustand. Löst man tatsächlich die in Frage stehende Säure in konzentrierter Schwefelsäure und fügt in der Kälte zu dieser Lösung Natriumnitrit hinzu, so erhält man das Nitrosoderivat:

das in schönen Nadeln vom Schmeltpunkt 176° kristallisiert und die Liebermannsche Reaktion gibt.

0,1102 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 23° und 723 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_7N_4$:
N 20,75

Gefunden:
20,59 %.

Die Dinitromonomethylaminobenzoesäure bildet sich auch, wie wir im angeführten Bericht erwähnt haben, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Nitrosaminester; aber die folgenden Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure in der Hitze auf den Nitraminoester sich auch als Zwischenprodukt der Nitrosaminester bildet.

Beim Digerieren des Nitraminesters mit konzentrierter Schwefelsäure beobachtete ich nach 24 Stunden die Anwesenheit des Nitrosaminesters im Produkte, und ich konnte bei einem zweiten Versuch, der auch bei gewöhnlicher Temperatur gemacht war, nicht nur den Nitrosaminester, sondern auch

den Methylester der Dinitro-3,5-monomethylaminobenzo-
säure isolieren.

Nachdem man das Produkt in Wasser gegossen hat, kristallisiert man es aus Alkohol um und erhält eine Kristallmasse, die sich beim ersten Anblick deutlich als ein Gemisch erweist. Man sieht darin tatsächlich ziemlich voluminöse, braune und viel kleinere zitronengelbe Kristalle. Diese zwei Kristallarten können mechanisch getrennt werden und man konstatiert, daß die ersteren den Nitrosaminester vom Schmelzpunkt 88° darstellen, während die anderen aus dem Ester der monomethylierten Säure vom Schmelzp. 121,5° bestehen.

Bei einem anderen Versuche, in welchem die Behandlung der schwefelsauren, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassenen Lösung erst nach 6 Wochen vorgenommen wurde, habe ich den Nitrosaminester und die Dinitromonomethylaminobenzoessäure gefunden, aber keinen Ester der letzteren wie im vorangehenden Falle. Das rührt zweifellos von der viel längeren Reaktionsdauer her, die sogar in der Kälte die Verseifung des Esters zuließ.

Das Ergebnis ist erfahrungsgemäß dasselbe beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung auf eine mäßige Temperatur zwischen 40° und 60° während 2½ Stunden; aber die Reinigung des erhaltenen Produktes ist leichter und die Ausbeuten an gut definierten Körpern sind besser, wenn die Reaktion bei tiefer Temperatur vollzogen wird.

Bei einem Versuch z. B., in welchem die schwefelsaure Lösung 24 Stunden lang sich selbst überlassen war, habe ich aus 2 g des Nitraminderivates 1,2 g gut kristallisiertes Produkt erhalten. Der Nitrosaminester, der sich bildet, wurde nicht nur durch seinen Schmelzpunkt und durch denjenigen der Mischprobe mit dem reinen Körper gekennzeichnet, sondern

auch durch seine Überführung in Nitraminester mit Hilfe von Salpetersäure.

Man findet also im Reaktionsprodukt von konzentrierter Schwefelsäure auf den Methylester der Dinitromonomethylaminobenzoesäure, wenn die Operation in der Kälte in kurzer Zeit durchgeführt wurde, das zugehörige Nitrosaminderivat, sowie auch den Ester der Dinitromonomethylaminobenzoesäure. Wurde die Operation längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, oder rascher bei mäßiger Temperatur (40° — 60°) durchgeführt, so erhielt man den Nitrosaminester und die Dinitromonomethylaminobenzoesäure. Bei ungefähr 100° endlich wurde hauptsächlich letztere Säure, sehr wahrscheinlich begleitet von ihrem Nitroso-derivat, erhalten.

Um diese Reaktion mit einem anderen Nitramin zu prüfen, wählte ich das Trinitromethylnitranilin von der Formel:

Dieser Körper wurde seinerzeit von Mertens¹⁾ dargestellt und seine Konstitution von van Romburgh²⁾ klargelegt.

Die vorläufigen Versuche, die mit dieser Verbindung angestellt wurden, haben das an dem in Rede stehenden Nitraminester beobachtete bestätigt. Bei dem ersten Versuch, bei welchem die schwefelsaure Lösung mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde, habe ich die Bildung des Trinitromonomethylanilins vom Schmelzpunkt 111° — 112° beobachtet und als sekundäres Produkt eine Verbindung, die in Natriumkarbonat löslich ist und nicht die Liebermannsche Reaktion gibt.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem die Lösung im Wasserbade bei 65° — 70° gehalten wurde, beobachtete ich eine schwache Gasentwicklung, und das Produkt, aus Alkohol umkristallisiert, schmolz gegen 100° . Es zeigte die Reaktion von Liebermann nicht und bestand sehr wahrscheinlich aus un-

¹⁾ Ber. 10, 995 (1877).

²⁾ Rec. Trav. Chim. P-B. 2, 109 (1883)

reinem Trinitromonomethylanilin. Aus dem alkoholischen Filtrat schied sich ein Produkt ab, das bei 85° schmilzt und die Reaktion eines Nitrosamines gibt. — Diese Versuche, die mit kleinen Mengen ausgeführt worden sind, müssen wiederholt werden, um die Natur des gegen 85° schmelzenden Körpers genau festzulegen.

Während ich mich in letzter Zeit mit der Nitrierung des Dimethyl-o-anisidins beschäftigte, hatte ich Gelegenheit, eine noch interessantere Umwandlung der „Nitrogruppe“ in die „Nitrosogruppe“ unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure wahrzunehmen. Nitriert man das Dimethyl-o-anisidin nach den von Grimaux und Lefèvre¹⁾ anderweitig gemachten Angaben, so bildet sich neben andern Produkten, je nach den Versuchsbedingungen, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 135° , die van Romburgh²⁾ als Nitrosamin des Dinitro-3,5-monomethylanisidins charakterisiert hat, und ferner eine Verbindung vom Schmelzpunkt 118° , nämlich das entsprechende Nitramin:³⁾

Das Nitrosamin geht leicht und quantitativ in das Nitramin über beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. Was aber meine Aufmerksamkeit besonders erregt hat, war der Umstand, daß dieses Nitramin trotz wiederholten Umkristalli-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 6, 415 (1891).

²⁾ Compt. rend. 113, 505 (1891); Bull. Soc. Chim. [3] 7, 126, Paris 1892.

³⁾ Grimaux und Lefèvre haben beobachtet, daß sich bei der Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf Dimethyl-o-anisidin außer einem Mononitroderivat, dessen Konstitution sie festgestellt haben, eine rotgelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 170° bildet, welche nach ihren Reaktionen ein Dinitrokörper sein müßte. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese Verbindung, deren Schmelzpunkt von Grimaux und Lefèvre 2° höher angegeben wird, nichts anderes, als das Dinitro-3,5-monomethyl-o-anisidin vom Schmelzpt. 168° , mit welcher Annahme die beobachteten Reaktionen übereinstimmen. Diese Substanz wurde schon von van Romburgh und Blanksma [Rec. Trav. Chim. P-B 23, 113 (1904)] beschrieben. Letztere hatte sie durch Behandlung von Trinitroanisol, $C_6H_2(NO_2)_3-1,2,3,5$, mit einer alkoholischen Methylaminlösung hergestellt.

sierens, welches seinen Schmelzpunkt in keiner Weise veränderte, die Reaktion von Liebermann in sehr deutlicher Weise gab.

Trägt man dieses Nitramin in überschüssige konzentrierte Schwefelsäure ein, so erwärmt sich die zuerst blaugrüne Lösung und geht ins Rotbraune über, welche Färbung sie beibehält. Gießt man am folgenden Tage in Wasser, so erhält man ein harziges Produkt, welches größtenteils ein Produkt vorgeschrittener Zersetzung darstellt, aus dem man aber trotzdem eine kleine Menge des Nitrosamines vom Schmelzpunkt 135° erhalten kann. Die saueren Mutterlaugen wurden mit Äther ausgezogen und lieferten einen in heißem Wasser löslichen Körper, dessen Schmelzpunkt gegen 190° liegt.

Wiederholt man aber diese Operation, indem man das Nitrosamin in eine Schwefelsäure einträgt, die durch eine Mischung von gestampftem Eis mit Salz gekühlt ist, und zwar so, daß die Temperatur beim Eintragen auf -10° bleibt, und behält man diese etwa eine Stunde lang bei, um alsdann auf Eis auszugießen, so resultiert ein schön gelber Niederschlag, aus dem man durch Kristallisieren aus Alkohol das Nitrosamin, das nach einmaligem Umkristallisieren schon bei 135° schmilzt, gewinnen kann. Bei diesem Versuch beobachtet man denselben Farbumschlag, wie beim erstgenannten, und man kann ebenfalls aus den sauern Mutterlaugen mittels Äther eine lösliche Substanz ausziehen, die schwer zu reinigen ist.

Gießt man sofort nach dem Auflösen des Nitramines in der Schwefelsäure aus, so beobachtet man dieselbe Umwandlung, welche also augenblicklich ist und sich schon bei tiefer Temperatur vollzieht. Das Reaktionsprodukt ist um so leichter zu reinigen, je weniger lang die Lösung vor dem Ausgießen sich selbst überlassen bleibt.

Das Nitrosamin vom Schmelzpunkt 135° , der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unter denselben Bedingungen unterworfen, erleidet keine Umwandlung. Man erhält es fast quantitativ aus der schwefelsauren Lösung zurück und die sauern Mutterlaugen geben nichts an Äther ab.

Diese Versuche erläutern also, daß die Verbindung vom Schmelzpunkt 118° immer, obgleich sie ein Nitramin ist, die Reaktion der Nitrosamine gibt. Das zeigt, daß es

Fälle geben kann, wo man die Liebermannsche Reaktion mit einer gewissen Zurückhaltung auffassen muß.

L. Gattermann¹⁾ hat in der Tat und seit längerer Zeit eine analoge Beobachtung gemacht, obwohl er unter Bedingungen arbeitete, die etwas andere waren, besonders was die Temperatur anbetrifft. — Er hatte durch Nitrieren von Nitroäthyl-p-toluidin eine Verbindung dargestellt, der er zuerst die Formel eines Trinitroäthyl-p-toluidins zugeschrieben hat. Er erkannte dann die Identität dieses Derivats mit dem von van Romburgh beschriebenen Dinitro-p-kresyl-äthylnitramin:

Als Beleg fügt er unter anderem hinzu, „daß das Trinitroäthyltoluidin die Liebermannsche Nitrosoreaktion zeigt, was sich leicht daraus erklärt, daß dasselbe beim Erwärmen mit Schwefelsäure Stickstoffoxyde abgibt; eine Tatsache, die auf eine besondere Stellung einer Nitrogruppe hinweist.“

Ich beabsichtige, diese Versuche mit einigen anderen aromatischen Nitraminen zu wiederholen und die Bedingungen aufzusuchen, unter denen sie die beobachtete Reaktion zeigen. Die Reduktion der „Nitrogruppe“ zur „Nitrosogruppe“ wird selbstredend unter gleichzeitiger Bildung von Oxydationsnebenprodukten hervorgerufen. Es dürfte interessant sein, die Natur derselben in den verschiedenen Fällen, wo dies noch nicht geschah, zu erkennen, um den innern Mechanismus dieser Umwandlung aufzuklären. Wichtig ist der Umstand, daß diese Umwandlung augenblicklich und bei niedriger Temperatur erfolgen kann. Dadurch kann die Deutung, die man gewöhnlich der Reaktion zur Charakterisierung eines Nitrosamines gibt, ungewiß werden. Es wäre interessant, andere Fälle aufzusuchen, die vermutlich denselben Charakter zeigen würden.

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitramine der aliphatischen und aromatischen Reihe war schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die direkte Bildung eines Nitrosamines unter den Bedingungen, die ich beschrieben habe, war jedoch meines Wissens nicht beobachtet.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Ber. 18, 1487 (1885).