

äthylat rasch und vollständig in hochschmelzende, den Ausgangsproducten isomere Verbindungen umgewandelt.

Es findet hier offenbar keine Tautomerisation, sondern Polymerisation statt. Ich werde über diese Reactionen später Näheres berichten.

Pisa, 25. Mai 1898.

234. John Leathart Heinke: Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen einige Nitramine und aromatische Nitrokörper.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 31. Mai.)

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitramine liegt eine Abhandlung von H. v. Pechmann und O. Degner¹⁾ vor, worin angekündigt wird, dass ich damit beschäftigt bin, das Verhalten des Diazomethans gegen Nitromethan und Nitramid zu untersuchen.

Bezüglich des Nitrourethans habe ich festgestellt, dass dieses dabei die grösste Aehnlichkeit mit dem Methylnitramid zeigt, aus welchem v. Pechmann und Degner nur Dimethylnitramid erhalten haben. Nitrourethan wird durch ätherisches Diazomethan quantitativ in Nitromethylurethan²⁾ verwandelt, was auf die Nitroformel des Nitrourethans, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, hindeutet.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Nitramid, welches als Hauptproduct Dimethylnitramid liefert. Als Nebenproduct entstehen noch zwei andere Verbindungen in untergeordneter Menge, das von Franchimont und Umgrove³⁾ entdeckte Isomere des Dimethylnitramids, welches nur durch seine Reactionen erkannt wurde, und in grösserer Menge ein farbloses, bei 110—115° siedendes, stickstoffarmes und sauerstoffreiches Oel, dessen Natur bei der Schwierigkeit, grössere Quantitäten zu gewinnen, leider nicht aufgeklärt werden konnte.

Nach den bisherigen Erfahrungen wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroverbindungen die Nitrogruppe selbst im Allgemeinen nicht verändert. Bei der bekannten Eigenschaft des Diazomethans, sich an Doppelbindungen zu addiren, war aber nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen auch die Nitrogruppe selbst an

¹⁾ Diese Berichte 30, 646.

²⁾ Franchimont, Rec. trav. chim. 13, 309; Thiele und Lachmann, Ann. d. Chem. 28, 291.

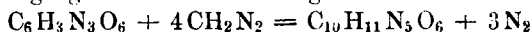
³⁾ Rec. trav. chim. 15, 211.

der Reaction theilnehmen könnte. Ueber diese Frage Aufklärung zu verschaffen, war der Zweck der weiteren Untersuchung, deren erste Resultate hier vorläufig mitgetheilt werden sollen. Zunächst handelte es sich darum festzustellen, ob und welche Nitrokörper, deren Constitution einwandsfrei feststeht, von Diazomethan angegriffen werden. Dabei zeigte sich, dass unverändert bleiben aus der aliphatischen Reihe Nitromethan, aus der aromatischen Reihe Nitrobenzol, Nitrotoluol, *p*-Bromnitrobenzol, Bromdinitrobenzol; mit grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit reagiren dagegen sym. Trinitrobenzol und diejenigen seiner Derivate, welche noch Wasserstoffatome am Benzolring enthalten, so z. B. sym. Trinitrotoluol, Trinitrobenzoesäureester, Pikrylchlorid und sym. Trinitrophenylacetat. Nur sehr schwierig wird Trinitrometaxylool angegriffen. Trinitromesitylen verhält sich dagegen passiv gegen Diazomethan.

Auf Grund der merkwürdigen Beobachtungen Lobry de Bruyn's¹⁾ über das Verhalten hochnitrierter Benzolderivate gegen Alkalien und der Wahrscheinlichkeit, dass dabei, wie V. Meyer²⁾ betont hat, die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen, welche am Benzolring haften, eine Rolle spielt, schienen jene Wahrnehmungen darauf hinzudeuten, dass das Diazomethan methylyrend auf die genannten Nitrokörper wirkt, in dem Sinn, dass Benzolwasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt.

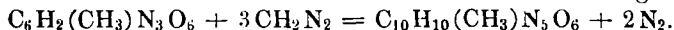
Die Reaction verläuft leider wenig glatt und in völlig unvorhergesehener Weise. Die Untersuchung des Hauptproductes hat bisher Folgendes ergeben.

Trinitrobenzol reagirt mit 4 Mol. Diazomethan, wovon 1 Mol. addirt wird, während die drei anderen ihren Stickstoff abgeben, so dass der Vorgang durch die Gleichung



veranschaulicht werden kann.

Trinitrotoluol — und die anderen, oben erwähnten Trinitrokörper — reagiren mit 3 Mol. Diazomethan, von dem ebenfalls 1 Mol. vollkommen addirt wird und die anderen ihren Stickstoff abgeben:



Wenn bei diesen Processen ein Ersatz der Benzolwasserstoffatome gegen Methyl stattfinden würde, so sollten die Producte aus Trinitrobenzol und Trinitrotoluol identisch sein. — Da dies nicht der Fall ist, so muss die Reaction in anderem Sinne verlaufen.

Die bisherigen Beobachtungen deuten darauf hin, dass die drei Nitrogruppen an der Reaction theilnehmen. — Dafür spricht, dass

¹⁾ Rec. trav. chim. 14.

²⁾ Diese Berichte 29, 848.

die neuen Verbindungen nicht das Verhalten von Nitrokörpern zeigen. Charakteristisch ist ferner, dass sie die Liebermann'sche Reaction geben und, am besten unter dem Einfluss von Säuren, salpetrige Säure abspalten. Dabei entstehen Producte, welche gleichzeitig den Charakter von Phenolen und schwachen Basen zeigen. Gegen Oxydationsmittel sind sie ausserordentlich beständig, mit Ausnahme der Verbindung aus Trinitrophenylacetat, welche sehr leicht verseift und dann von alkalischem Permanganat unschwierig angegriffen wird.

In Betracht der Schwierigkeit, grössere Mengen der angeführten Verbindungen zu beschaffen, ist die Untersuchung sehr mühevoll und zeitraubend. Deshalb sollen, obwohl die Natur der erwähnten Körper noch nicht aufgeklärt ist, doch einige der erhaltenen Resultate mitgetheilt werden, wobei von der Erwähnung zahlloser vergeblicher Versuche Abstand genommen wird.

Experimentelles.

Nitrourethan.

20 g Nitrourethan werden in ätherischer Lösung mit etwas mehr, als der äquimolekularen Menge ätherischem Diazomethan versetzt, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt. Der Aether hinterlässt über 20 g gelbes Oel, welches etwas über 100° verpufft, daher nicht destillirt werden kann.

5 g des Oels wurden in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, wobei Methylnitramidammoniaksalz ausfällt, woraus nach Franchimont und Klobbie 2.3 g Methylnitramid (berechnet 2.6 g) vom Schmp. 37—38° gewonnen wurden.

In dem ätherischen Filtrat waren 2.7 g Urethan (berechnet 3.0 g) enthalten.

Daraus folgt, dass die Verwandlung des Nitrourethans in Nitromethylurethan so gut wie quantitativ verläuft.

Nitramid.

70 g Nitramid, welche nach Thiele und Lachmann¹⁾ dargestellt worden waren, wurden in Portionen von etwa 5 g in ätherischer Lösung mit ätherischem Diazomethan versetzt, bis letzteres nicht mehr entfärbt wurde. Auf 1 Mol. Nitramid waren dazu etwas weniger als 2 Mol. Diazoverbindung nöthig. Aus dem nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden Oel konnten annähernd zu gleichen Theilen zwei Producte isolirt werden, nämlich Dimethylnitramid vom Schmp. 58° und eine anfänglich zwischen 100° und 125° siedende

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 287.

farblose Flüssigkeit, von welcher übrigens eine beträchtliche Menge auch mit dem abdestillirenden Aether übergegangen war und daraus abgeschieden werden konnte. Nach wiederholtem Fractioniren resultirte ein bei 110—112° übergehendes, nicht unangenehm ätherisch riechendes Liquidum, welches annähernd den Siedepunkt des von Franchimont und Umgrove¹⁾ erhaltenen flüssigen Isomeren des Dimethylnitramids besass, auch dessen Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Naphtylamine zeigte, aber jedenfalls nur geringe Mengen davon enthielt und der Hauptsache nach aus einem oder vielleicht mehreren anderen Körpern bestand. Die Analyse lieferte Zahlen, welche annähernd einer Verbindung von der Formel $C_5H_{11}NO_4$ entsprachen. Ihre Resultate deuten aber darauf hin, dass das Product auch durch oft wiederholtes Fractioniren nicht homogen gewonnen werden konnte.

Die einzige charakteristische Reaction zeigte die Substanz gegen alkoholisches Kali, wodurch sie unter lebhafter Erwärmung zu Kaliumcarbonat verseift wurde.

So lange das Nitramid nicht leichter als bisher zugänglich wird, dürfte die Aufklärung jener Verbindung auf sich warten lassen.

Symmetrisches Trinitrobenzol.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Aether wurde dieselbe feingepulvert in ätherische Diazomethanlösung eingetragen. Unter Stickstoffentwicklung geht sie in Lösung und das Reactionsproduct scheidet sich alsbald als rothes Pulver ab. Es wird zunächst aus verdünntem Aceton, dann aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute 20 pCt. des Nitrokörpers. Farblose rhombische Tafeln. Schmp. 194—195° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Ligroin. Löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol. Schwerlöslich in Essigester, Chloroform, Aether.

$C_{10}H_{11}N_5O_6$. Ber. C 40.4, H 3.7, N 24.5.
Gef. » 49.1, 40.6, 40.2, » 3.7, 3.9, 3.9, » 23.5, 24.0.

Beständig gegen kalte Natronlauge, beim Kochen entsteht unter Zersetzung eine rothe Lösung; giebt die Liebermann'sche Reaction. Säuren und Alkalien spalten, am besten in alkoholischer Lösung, die Verbindung in salpetrige Säure und eine



Am besten schüttelt man die vorhergehende Verbindung mit starkem alkoholischem Kali, wobei sie in Lösung geht; gleich darauf scheidet sich ein Kaliumsalz ab, aus welchem Essigsäure die Base frei macht. In allen Lösungsmitteln löslich, krystallisirt sie am leichtesten aus

¹⁾ Rec. trav. chim. 15, 211.

verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser in Gestalt weisser schimmernder Tafeln. Schmp. 164—165°, wurde manchmal auch niedriger gefunden.

$C_{10}H_{10}N_4O_4$. Ber. C 48.0, H 4.0, N 22.4.

Gef. » 48.1, 47.7, » 4.7, 4.7, » 21.5, 21.4.

Die Analysen stimmen besser auf eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung, doch kann darüber keine Entscheidung getroffen werden. Die Verbindung liefert krystallisirende Salze mit Salzsäure und Salpetersäure.

Kochende Alkalien zersetzen unter Rothfärbung; salpetrige Säure ist ohne Einwirkung; Reductions- und Oxydations-Versuche, bei welchen sich die Verbindung sehr beständig erwies, haben noch keine entscheidenden Resultate geliefert.

Symm. Trinitrotoluol.

Die Wechselwirkung mit Diazomethan ist etwas weniger lebhaft, als bei Trinitrobenzol; das aus der Lösung auskrystallisirende Reactionsproduct kommt aus verdünntem Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmp. 177° heraus.

Ist in seinem Verhalten dem Benzolderivat sehr ähnlich.

$C_{10}H_{11}N_3O_6$. Ber. C 40.4, H 3.7, N 23.5.

Gef. » 40.5, » 4.2, » 23.7.

Pikrylchlorid.

Da sich bei der Berechnung einer Formel aus den vorstehend angeführten analytischen Zahlen Unsicherheiten ergaben, so wurde zum Nachweis des in den Verbindungen enthaltenen Benzolringes die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylchlorid untersucht.

Die Reaction verläuft ziemlich lebhaft. Wird der Aether abdestillirt, so scheiden sich aus dem syrupförmigen Rückstand allmählich Krystalle aus, die aus verdünntem Eisessig in hellgelben Nadeln krystallisiren. Schmp. 176—177°.

Löslich in Alkohol, Benzol, Essigester, Chloroform. Unlöslich in Wasser, Ligroin.

$C_9H_8N_3O_6Cl$. Ber. C 34, H 2.5, N 22.05, Cl 11.2.

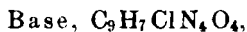
Gef. » 34, 33.8, » 3.5, 3.5, » 21.4, 22, » 10.9, 10.9.

Mol.-Gewicht im kochenden Essigester:

Ber. 317. Gef. 310, 343, 400.

Auch hier scheint der analytische Befund vielleicht auf eine um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung zu deuten.

Die Verbindung zeigt das Verhalten des analogen Körpers aus Trinitrobenzol. Alkoholische Salzsäure verwandelt sie unter Austritt von salpetriger Säure glatt in das salzsaure Salz der



welche aus jenem durch Soda oder heisses Wasser abgespalten wird. Sie krystallisirt aus Eisessig und Wasser oder verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln. Schmp. 179—180°.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_4\text{O}_4$. Ber. C 39.9, H 2.6, N 20.7, Cl 13.1,
Gef. » 39.8, 40.1, » 3.5, 3.4, » 20.0, 19.7, » 12.9, 12.8.

Auch diese Zahlen stimmen besser auf einen um 2 Wasserstoff-atome reicheren Körper. Die Verbindung liefert einerseits gut krystallisirende Salze mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, andererseits aber auch Alkalisalze und ein Silbersalz. Auch eine Acetylverbindung konnte mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen werden. Farblose Nadeln aus Eisessig und Wasser. Schmp. 156—157°.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_4.(\text{COCH}_3)$. Ber. C 42.3, H 2.9, N 18.
Gef. » 42.8, » 3.7, » 17.7.

Symm. Trinitrophenylacetat.

In der Absicht eine chlorfreie Verbindung vom Typus der vorhergehend beschriebenen darzustellen, welche durch Verseifung alkalisch löslich und darum alkalischen Oxydationsmitteln leichter zugänglich wird, habe ich zuerst symm. Trinitrobenzoësäureester mit Diazomethan behandelt. Es fand zwar lebhafte Reaction statt, jedoch war die Gewinnung krystallisirender Reactionsproducte äusserst schwierig. Deshalb wurde dann Trinitrophenylacetat gewählt, welches von der Diazoverbindung leicht angegriffen wird. Das Reactionsproduct krystallisirt aus der eingeeengten Aetherlösung. Gelbliche hexagonale Prismen bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus Eisessig und Wasser. Schmp. 144°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln!

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6.(\text{COCH}_3)$. Ber. C 38.7, H 3.2, N 20.5.
Gef. » 38.8, » 3.7, » 20.4.

Zeigt in jeder Beziehung das Verhalten der vorhergehend beschriebenen Körper.

Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.