

Chem. Ber. 55, 1751-1759 (1922)

208. Erich Schmidt, Richard Schumacher, Willy Bäjén und Adalbert Wagner: Zur Kenntnis des Tetranitro-methans, V. Mitteilung: Tetranitro-methan als Nitrierungsmittel (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1922.)

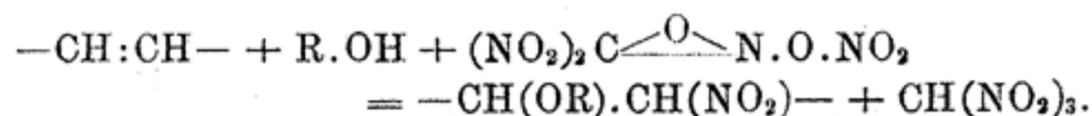
Mittels Tetranitro-methans gelingt es bei Gegenwart von Pyridin, Wasserstoff an Kohlenstoffatomen mit olefinischer Doppelbildung durch die Nitrogruppe zu ersetzen, wie an der Überführung von Isosafrol und *p*-Anethol in die entsprechenden β -Nitroverbindungen gezeigt wurde¹⁾.

Jedoch ist für den Eintritt der Nitrogruppe die Lage der olefinischen Doppelbildung zum aromatischen Kern entscheidend. Es werden nämlich Allylverbindungen, wie z. B. *o*-Esdragol, Safrol, Eugenol-methyläther, Myristicin, Apiol, mit Tetranitro-methan und Pyridin in acetonischer Lösung unter gleichen Bedingungen wie Isosafrol behandelt, nicht in der Seitenkette nitriert, sondern unverändert zurückgehalten. Dagegen lassen sich die den genannten Allylverbindungen isomeren Propenylverbindungen wie *o*-Anethol, Isosafrol, Isocugenol-methyläther, Isomyristicin, Isoapiol, sowie Asaron in die entsprechenden β -Nitroderivate überführen.

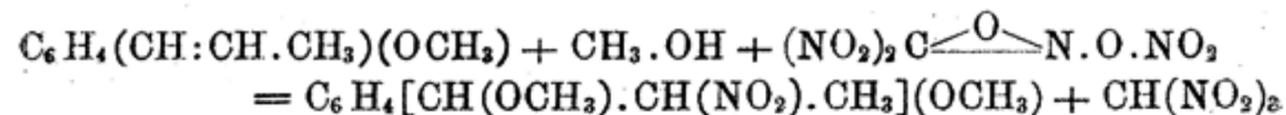
¹⁾ E. Schmidt und H. Fischer, B. 53, 1535 [1920].

Die bisherige Untersuchung ergab, daß mittels Tetranitro-methans die Lage einer olefinischen Doppelbindung zum aromatischen Kern, d. h. zwischen einer Allyl- bzw. Propenyl-Gruppe, entschieden werden kann.

Ungesättigte Verbindungen, die durch Tetranitro-methan und Pyridin unter Beibehaltung der Doppelbindung nitriert werden, ergeben, mit Tetranitro-methan bei Abwesenheit von Pyridin in alkoholischer Lösung behandelt, ebenfalls Nitroverbindungen. In ihnen ist aber die olefinische Doppelbindung im Sinne folgenden Schemas aufgehoben durch Anlagerung des als Lösungsmittel verwandten Alkohols:



Nach dieser Reaktion, die die Anlagerung von Alkylnitrat an Doppelbindungen ermöglicht, erhält man aus *p*-Anethol in methylalkoholischer Lösung nach folgender Gleichung:



das krystallisierende α -Methoxy- β -nitro-dihydro-*p*-anethol, eine Verbindung, die nach dem Verfahren von J. Meisenheimer und L. Jochelson¹⁾ unrein erhalten wird.

In der gleichen Weise entsteht aus *p*-Anethol und Tetranitro-methan in äthylalkoholischer Lösung das α -Äthoxy- β -nitro-dihydro-*p*-anethol. Entsprechend dem *p*-Anethol verhalten sich *o*-Anethol und Isosafrol.

Anhangsweise sei noch die Überführung einiger tertiärer fettaromatischer Amine in sekundäre Nitrosamine mittels Tetranitro-methans bei Gegenwart von Essigsäure²⁾ beschrieben.

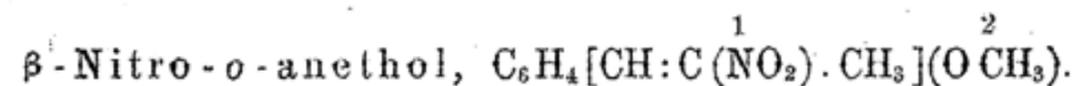
Für die Überlassung größerer Tetranitro-methan-Mengen sei es uns gestattet, auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank dem Generaldirektor der Köln-Rottweil Aktiengesellschaft, Hrn. Dr. Max Duttenhofer, auszusprechen, auf dessen Veranlassung in der Zweigniederlassung Rottweil Tetranitro-methan nach eigenem Verfahren hergestellt wurde.

¹⁾ A. 355, 296 [1907].

²⁾ E. Schmidt und R. Schumacher, B. 54, 1417 [1921].

Beschreibung der Versuche.

Die folgenden fünf β -Nitroderivate sind nach der für die Darstellung von β -Nitro-isosafrol aus Isosafrol beschriebenen Methode¹⁾ dargestellt worden.

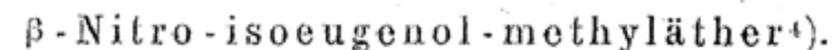


Aus 7.4 g *o*-Anethol²⁾, 4.8 g Pyridin und 9.8 g Tetranitro-methan in acetonischer Lösung erhält man nach Verwendung einer Lösung von 6.7 ccm 33-proz. Kalilauge in 50 ccm Wasser β -Nitro-*o*-anethol, das nach der Destillation³⁾ unter 0.5 mm Druck neben einigen Tropfen Vorlauf und etwas Kolbenrückstand als gelbes Öl in einer Ausbeute von 6.2 g (= 64.2% der Theorie) erhalten wird.

Die Verbindung, in eine Krystallisationsschale ausgegossen, ist nach etwa 24-stündigem Stehen in Eiswasser und öfterem Reiben mit einem Glasstab erstarrt und wird, um sie von öligen Beimengungen zu befreien, auf Ton ausgebreitet. Die Ausbeute an festem Nitro-anethol, das unter 0.5 mm Druck bei 127—128° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 150°) restlos destilliert, beträgt 3 g (= 31.1% der Theorie). Aus siedendem Petroläther umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 52—53°.

0.1489 g Sbst.: 0.3388 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1487 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 759 mm Hg).

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. C 62.14, H 5.74, N 7.25.
Gef. » 62.06, 62.19, » 5.89, 5.90, » 7.32.



Aus 4.5 g Isoeugenol-methyläther, 2.4 g Pyridin und 4.9 g Tetranitro-methan in acetonischer Lösung erhält man nach Verwendung einer Lösung von 3.4 ccm 33-proz. Kalilauge in 30 ccm Wasser β -Nitro-isoeugenol-methyläther, der aus 15 ccm siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute der so gewonnenen analysenreinen Verbindung beträgt 4.2 g, entspr. 75% der Theorie. Schmp. 72°. Nach Einengen der Mutterlauge erhält man noch etwa 0.3 g Nitroverbindung.

¹⁾ E. Schmidt und H. Fischer, B. 53, 1535 [1920].

²⁾ L. Claisen, A. 418, 87 [1919].

³⁾ Um das Erstarren von Nitro-anethol im Abflußrohr des Destillationskolbens zu verhindern, schickt man durch den angebrachten Kühler anstelle von Wasser Wasserdampf.

⁴⁾ O. Wallach und E. Beschke, A. 332, 335 [1904].

0.1938 g Subst.: 0.4195 g CO₂, 0.1027 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₄N. Ber. C 59.18, H 5.87.

Gef. » 59.05, » 5.93.

β-Nitro-asaron, C₆H₂[CH:C(NO₂).CH₃](OCH₃)₂.

Nach dem Zutropfen einer acetonischen Lösung von 3.9 g Tetranitro-methan in eine eisgekühlte Lösung von 4.2 g Asaron und 1.9 g Pyridin in Aceton ist der Geruch nach Tetranitro-methan bereits fast vollkommen verschwunden. Das gelbgefärbte Reaktionsgemisch wird nach etwa 1-stündigem Stehen in Eiswasser unter Verwendung einer Lösung von 2.7 ccm 33-proz. Kalilauge in 25 ccm Wasser aufgearbeitet¹⁾. Man erhält in gelben Prismen krystallisierendes β-Nitro-asaron, das aus 28 ccm siedendem gewöhnl. Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute der so gewonnenen analysenreinen Verbindung vom Schmp. 98—99° beträgt 3.7 g. Nach Einengen der Mutterlauge erhält man noch etwa 0.4 g β-Nitro-asaron, dessen Gesamtausbeute 80.2% der Theorie beträgt.

0.1515 g Subst.: 0.3167 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1499 g Subst.: 7.2 ccm N (21°, 760 mm Hg).

C₁₂H₁₅O₅N. Ber. C 56.89, H 5.97, N 5.53.

Gef. » 57.01, » 6.16, » 5.50.

β-Nitro-isomyristicin, C₆H₂[CH:C(NO₂).CH₃](OCH₃)(O₂CH₂).

Aus 3.2 g Isomyristicin²⁾, 1.6 g Pyridin und 3.3 g Tetranitro-methan in acetonischer Lösung erhält man nach Verwendung einer Lösung von 2.3 ccm, 33-proz. Kalilauge in 20 ccm Wasser β-Nitro-isomyristicin¹⁾, das aus 60 ccm siedendem gewöhnl. Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute der so gewonnenen analysenreinen Verbindung beträgt 2.8 g, entspr. 71% der Theorie. Schmp. 111—112°.

0.1316 g Subst.: 0.2688 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.2023 g Subst.: 10.2 ccm N (18°, 748 mm Hg).

C₁₁H₁₁O₅N. Ber. C 55.67, H 4.68, N 5.91.

Gef. » 55.71, » 4.84, » 5.75.

β-Nitro-isoapiol, C₆H[CH:C(NO₂).CH₃](OCH₃)₂(O₂CH₂).

Nach dem Zutropfen einer acetonischen Lösung von 2 g Tetranitro-methan in eine eisgekühlte Lösung von 2.2 g Isoapiol

¹⁾ Zuweilen scheidet sich nach einigen Stunden die Nitroverbindung aus der ätherischen Lösung gewöhnlich auf dem als Trockenmittel dienenden Natriumsulfat ab, das dann mittels warmen Äthers ausziehen ist.

²⁾ H. Thom's, B. 36, 3447, 3451 [1903].

(Schmp. 56°) und 1 g Pyridin in Aceton wird das Reaktionsgemisch nach etwa 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und Verwendung einer Lösung von 1.4 ccm 33-proz. Kalilauge in 15 ccm Wasser aufgearbeitet¹⁾. Man erhält in gelben Nadeln krystallisierendes β-Nitro-isoapiol, das aus 16 ccm siedendem gewöhnl. Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute der so gewonnenen, analysenreinen Verbindung vom Schmp. 110—111°, beträgt 1.2 g. Nach Einengen der Mutterlauge erhält man noch etwa 0.2 g β-Nitro-isoapiol, das man durch Ausbreiten auf Ton von öligen Beimengungen befreit hat. Die Gesamtausbeute beträgt 52.9% der Theorie.

0.1528 g Subst.: 0.3030 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1120 g Subst.: 5.17 ccm N (16°, 766 mm Hg).

C₁₂H₁₃O₆N. Ber. C 53.91, H 4.90, N 5.24.

Gef. » 54.08, » 5.13, » 5.44.

Die nachstehend beschriebenen Verbindungen werden folgendermaßen gewonnen: Unter Verwendung eines Kolbens mit eingeschlifftem Kühlrohr läßt man in eine auf dem Wasserbad siedende alkoholische Lösung von 1 Mol. ungesättigter Verbindung eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Tetranitro-methan langsam eintropfen. Nach Zugabe desselben wird das gelbrot gefärbte Reaktionsgemisch noch einige Stunden bei Wasserbad-Temperatur zum Sieden erhitzt. Bei Verwendung von etwa 10 g Tetranitro-methan wird das Reaktionsgemisch nunmehr in einen Scheidetrichter mit etwa 250 ccm Wasser gegossen, kräftig durchgeschüttelt und nach Zugabe von gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeäthert. Die ätherische Schicht wird durch ein trocknes Filter gegossen und nach Zusatz von Tierkohle etwa 20—30 Min. zum Sieden erhitzt. Hierauf wird die ätherische Lösung in eine Stöpselflasche filtriert und mit 2—3 g Magnesiumoxyd²⁾, in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, etwa 3—4 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird im Scheidetrichter abgelassen und die ätherische Schicht durch Filtrieren vom mitgeführten schwammigen Magnesiumoxyd getrennt, dessen größter Teil gewöhnlich beim Dekantieren des Äthers an der Wandung des Scheidetrichters haften bleibt. Die filtrierte wäßrige Schicht wird nochmals ausgeäthert, und die vereinigten ätherischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck hinterbleibt das Reaktionsprodukt, dessen Reindarstellung unten beschrieben wird.

α-Methoxy-β-nitro-dihydro-p-anethol³⁾,

C₆H₄[CH(OCH₃).CH(NO₂).CH₃](OCH₃).

Nach dem Zutropfen einer methylalkoholischen Lösung von 9.8 g Tetranitro-methan in eine Lösung von 7.4 g p-Anethol

¹⁾ vergl. E. Schmidt und H. Fischer, B. 53, 1536 Anm. 4 [1920].

²⁾ Verwandt wurde Magnesiumoxyd D. A. B. 5, zuvor im Mörser mit wenig Wasser zum Brei angerührt.

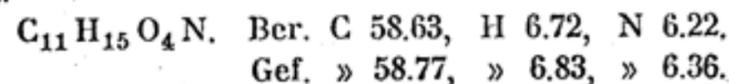
³⁾ vergl. J. Meisenheimer und L. Jochelson, A. 335, 296 [1907].

in Methylalkohol läßt man das Reaktionsgemisch noch etwa 4 Stdn. sieden. Nach Verwendung von 2 g Magnesiumoxyd wird nach der Destillation unter 0.5 mm Druck neben einigen Tropfen Vorlauf und etwas Kolbenrückstand α -Methoxy- β -nitro-dihydro-*p*-anethol als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 8.7 g (= 77.3% der Theorie) erhalten. Vergl. S. 1753 Anm. 3.

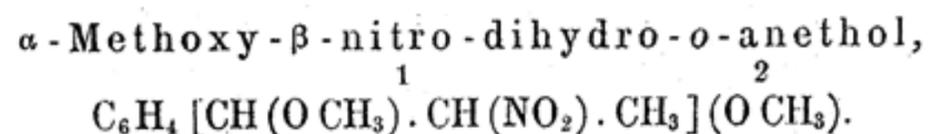
Die Verbindung, in eine Krystallisationsschale ausgegossen, ist nach etwa 24-stündigem Stehen in Eiswasser erstarrt und wird durch Ausbreiten auf Ton von öligen Beimengungen befreit. Die Ausbeute an fester Verbindung beträgt 6.5 g (= 57.7% der Theorie), die unter 0.5 mm Druck bei 133—135° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 155°) restlos destilliert.

Die aus siedendem Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 49—50°.

0.1530 g Subst.: 0.3297 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.1367 g Subst.: 7.6 ccm N (17°, 748 mm Hg).



Durch Behandeln von α -Methoxy- β -nitro-dihydro-*p*-anethol mit Brom nach den Angaben von J. Meisenheimer und L. Jochelson¹⁾ erhält man in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie das α -Methoxy- β -brom- β -nitro-dihydro-*p*-anethol, wodurch die oben angenommene Konstitution der aus *p*-Anethol, Tetranitro-methan und Methylalkohol erhaltenen Verbindung bewiesen ist.



Unter Verwendung von 7.4 g *o*-Anethol²⁾ erhält man in der für die Darstellung des *p*-Isomeren angegebenen Weise das entsprechende *o*-Derivat. Die Ausbeute nach erstmaliger Destillation beträgt 8.5 g, entspr. 75.5% der Theorie. Vergl. S. 1753 Anm. 3.

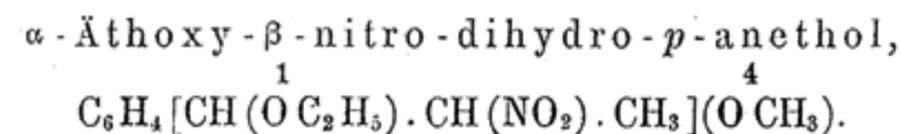
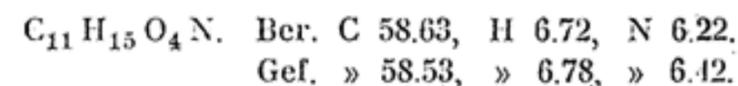
Nach der Krystallisation und dem Ausbreiten auf Ton hinterbleiben 6 g feste Verbindung (= 53.3% der Theorie), die unter 0.5 mm Druck bei 127—128° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 150°) restlos destilliert.

Löst man 2 g destillierte Nitroverbindung in 1 ccm warmem Benzol und fügt 5 ccm Petroläther hinzu, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung prachtvoller, zu Drusen vereinigter Nadeln, die durch Eiskühlung vervollständigt wird. Schmp. 63—64°.

0.1513 g (umkrystallisierte) Subst.: 0.3247 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.1637 g Subst.: 8.9 ccm N (13°, 759 mm Hg).

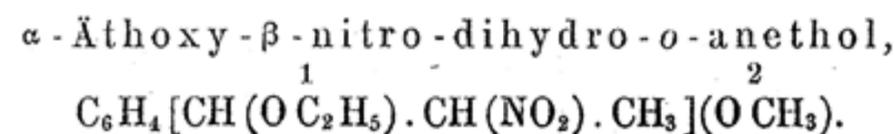
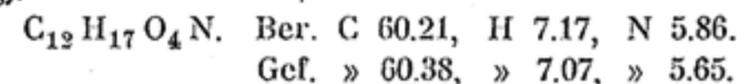
¹⁾ A. 355, 297 [1907].

²⁾ L. Claisen, A. 418, 87 [1919].



Nach dem Zutropfen einer äthylalkoholischen Lösung von 9.8 g Tetranitro-methan in eine Lösung von 7.4 g *p*-Anethol in gewönl. Äthylalkohol läßt man das Reaktionsgemisch noch etwa 4 Stdn. sieden. Nach Verwendung von 2 g Magnesiumoxyd wird nach der Destillation unter 0.5 mm Druck neben einigen Tropfen Vorlauf und etwas Kolbenrückstand α -Äthoxy- β -nitro-dihydro-*p*-anethol in einer Ausbeute von 8.7 g (= 72.7% der Theorie) erhalten. Vergl. S. 1753 Anm. 3. Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 0.5 mm Druck bei 137° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 165°) als hellgelbes, analysenreines Öl über.

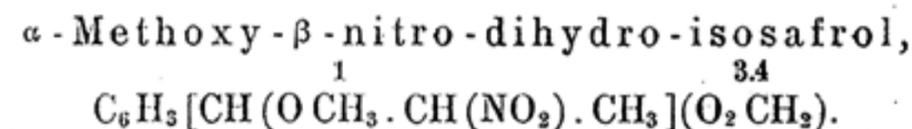
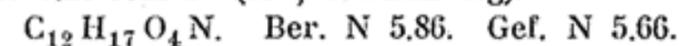
0.1584 g Subst.: 0.3507 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.1550 g Subst.: 7.45 ccm N (15°, 761 mm Hg).



Unter Verwendung von 7.4 g *o*-Anethol und den für die Darstellung des entsprechenden *p*-Derivates angegebenen Bedingungen wird das α -Äthoxy- β -nitro-dihydro-*o*-anethol nach der Destillation unter 0.5 mm Druck in einer Ausbeute von 8.5 g (= 71.1% der Theorie) erhalten. Vergl. S. 1753 Anm. 3.

Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 0.5 mm Druck bei 125° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 150°) als hellgelbes, analysenreines Öl über.

0.1533 g Subst.: 7.28 ccm N (15°, 772 mm Hg).



Nach dem Zutropfen einer methylalkoholischen Lösung von 9.8 g Tetranitro-methan in eine Lösung von 8.1 g Isosafrol in Methylalkohol läßt man das Reaktionsgemisch noch etwa 3 Stdn. sieden. Nach Verwendung von 2—3 g Magnesiumoxyd wird nach der Destillation unter 0.5 mm Druck neben einigen

Tropfen Vorlauf und Kolbenrückstand α -Methoxy- β -nitro-dihydro-isosafrol als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 8 g (=66.9% der Theorie) erhalten. Vergl. S. 1753 Anm. 3.

Die Verbindung, in eine Krystallisationsschale ausgegossen, ist nach 24-stündigem Stehen in Eiswasser erstarrt und wird durch Ausbreiten auf Ton von öligen Beimengungen befreit. Die Ausbeute an fester Verbindung beträgt 7.4 g (=61.9% der Theorie), die unter 0.5 mm Druck bei 138—140° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 160°) destilliert.

Löst man 1 g destillierte Nitroverbindung unter Zusatz von Tierkohle in einem warmen Gemisch von 1.5 ccm Benzol und 3.5 ccm Petroläther, so beginnt beim allmählichen Erkalten der Lösung die Krystallisation der farblosen Nitroverbindung, worauf man noch 2.5 ccm Petroläther hinzufügt. Schmp. 67—68°.

0.1133 g Sbst.: 0.2293 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 7.1 ccm N (17°, 761 mm Hg).

C₁₁H₁₃O₅N. Ber. C 55.20, H 5.48, N 5.86.
Gef. » 55.19, » 5.65, » 5.83.

N-Methyl-*p*-nitrophenyl-nitrosamin^{1,2}).

5 g *N*-Dimethyl-*p*-nitranilin (1 Mol.) werden nach Zugabe einer Lösung von 6.6 g Tetranitro-methan (1.1 Mol.) und 3.6 g Eisessig (2 Mol.) in 20 ccm gewöhnl. Alkohol im Einschlußrohr 3 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Ist die Reaktion beendet, so erstarrt der Inhalt des Einschlußrohres nach einigem Stehen in Eiswasser zum Krystallbrei. Aus der Mutterlauge, die man zweckmäßig beim Absaugen des abgeschiedenen Nitrosamins in Kalilauge (20 ccm 33-proz. Lauge, mit 120 ccm Wasser verdünnt) tropfen läßt, scheidet sich noch etwas Nitrosamin aus. Die Gesamtausbeute an Nitrosamin beträgt 5 g, entspr. 91.7% der Theorie. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung — 1 g aus 8.5 ccm gewöhnl. Alkohol — schmilzt analysenrein bei 100—101°.

0.1320 g Sbst.: 0.2254 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.1280 g Sbst.: 25.3 ccm N (17°, 763 mm Hg).

C₇H₇O₃N₃. Ber. C 46.40, H 3.90, N 23.21.
Gef. » 46.58, » 4.01, » 23.08.

¹) Bearbeitet von Hrn. Alfred Lübke.

²) O. Fischer und E. Hepp, B. 19, 2993 [1886]; Meldola und Salmon, Soc. 53, 775 [1888]; E. Bamberger, B. 27, 370 [1894]; R. Stoermer, B. 31, 2529 [1898].

p-[Methyl-nitrosamino]-benzocnitril^{1,2}).

5 g *p*-Dimethylamino-benzocnitril (1 Mol.) werden nach Zugabe einer Lösung von 7.4 g Tetranitro-methan (1.1 Mol.) und 4.1 g Eisessig (2 Mol.) in 40 ccm gewöhnl. Alkohol im Einschlußrohr 3 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Inhalt des Einschlußrohres in der für das zuvor beschriebene Nitrosamin angegebenen Weise aufgearbeitet. Die Gesamtausbeute an *p*-[Methyl-nitrosamino]-benzocnitril beträgt 4.8 g, entspr. 87.1% der Theorie. Unter Verwendung von Tierkohle erhält man durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser die analysenreine, farblose Verbindung vom Schmp. 125°.

0.1145 g Sbst.: 25.85 ccm N (17°, 752 mm Hg).

C₈H₇O₃N₃. Ber. N 26.09. Gef. N 25.98.

N-Äthyl-2.4-dinitranilin^{1,3}).

5 g *N*-Diäthyl-2.4-dinitranilin (1 Mol.) werden nach Zugabe einer Lösung von 4.5 g Tetranitro-methan (1.1 Mol.) und 5 g Eisessig (4 Mol.) in 20 ccm gewöhnl. Alkohol im Einschlußrohr 17 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Ist die Reaktion beendet, so scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch nach einigem Stehen in Eiswasser *N*-Äthyl-2.4-dinitranilin in einer Ausbeute von 2.5 g, entspr. 56.9% der Theorie ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure — 1 g aus 20 ccm 50-proz. Essigsäure — ist die Verbindung analysenrein und schmilzt bei 113—114°.

0.1529 g Sbst.: 0.2540 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1011 g Sbst.: 17.55 ccm N (23°, 764 mm Hg).

C₈H₉O₄N₃. Ber. C 45.49, H 4.30, N 19.91.
Gef. » 45.32, » 4.43, » 19.78.

¹) Bearbeitet von Hrn. Alfred Lübke.

²) F. Sachs und P. Steinert, B. 37, 1741 [1904].

³) L. M. Norfon und A. W. Allen, B. 18, 1997 [1885]; A. Hempel, J. pr. [2] 39, 199; R. Stoermer, B. 31, 2531 [1898]; P. van Romburgh und J. D. Jansen, C. 1911 I 1412.