

Benzol). 5 ccm davon zeigten mit Eisenchlorid noch eine gut merkliche Reaction, falls die Lösung ungefähr eine Stunde mit dem Alkoholat in Berührung stand.

Alle gesättigten und ungesättigten Nitroverbindungen, theils von mir dargestellt, theils sonst mir zu Gebote stehende, etwa 25 an der Zahl, zeigten ausnahmslos diese Reaction.

Unter Anderm habe ich diese Reaction auf die Ester der salpetrigen Säure angewandt, welche mir gerade zur Verfügung standen. Einer derselben — Isopropylnitrit — war als Nebenproduct bei der Darstellung von Nitroisopropan gewonnen; ein anderer, Amylnitrit, wurde von Kahlbaum bezogen. Das reine, gut fractionirte Isopropylnitrit vom Sdp. 44—46° zeigte keine Spur von der Reaction; die um etwas höher flüchtige Fraction dagegen ergab mit Eisenchlorid nach der ersten Behandlung mit dem Alkoholat eine deutliche Reaction der Nitroverbindungen. Sobald ich dem reinen Isopropylnitrit  $\frac{1}{4}$  Tropfen Phenylnitropropan zugab, konnte ich eine sehr deutliche Reaction der Nitroverbindungen wahrnehmen. Das Präparat des Amylnitrits destillirte mit einem Dephlegmator innerhalb weiter Grenzen. Die Hälfte wurde unter 110°, ein Drittel zwischen 110—150° und der Rest über 150° abdestillirt. Ebendasselbe Amylnitrit zeigte nach der ersten Behandlung mit Alkoholat eine deutliche Reaction mittels Eisenchlorid, nach der zweiten eine kaum merklich röthliche Färbung, bei der drittmaligen Behandlung keine Reaction. Getrennt zeigte die niedrigste Fraction des Amylnitrits (bis 110°) keine Reaction der Nitroverbindungen.

Moskau, Juni 1895. Universitätslaboratorium.

---

**382. M. Konowalow: Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.**

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Nachdem ich meine Untersuchungen über die nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe, welche im Jahre 1893<sup>1)</sup> ausführlich veröffentlicht wurden, wieder aufgenommen hatte, war ich während der letzten Jahre unter Anderm mit der Nitrirung von Diisobutyl, Nitrodiisobutyl, Diisoamyl, Isopropylbenzol, von drei Butylbenzolen, Dibenzyl, Toluol

---

<sup>1)</sup> Ursprünglich in den »Wissenschaftlichen Beiträgen der kaiserl. Moskauer Universität«, sodann im Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 1893, [1], 509; 1894, [1], 68.

und Mesitylen beschäftigt, und ich halte es für zweckmässig, die Resultate dieser allerdings noch nicht zum Abschluss gebrachten Arbeit jetzt, wenn auch kurz, mitzutheilen. Ein unbedeutender Theil der hier mitgetheilten Thatsachen gelangte bereits in den Sitzungen der chemischen Section in Moskau zur Mittheilung und findet sich in deren Protocoll abgedruckt (J. der russ. Phys.-Chem. Ges.).

In allen folgenden Fällen kam stets dasselbe von mir ausgearbeitete Nitrirungsverfahren zur Anwendung. Die betreffende Verbindung wurde in zugeschmolzenen Glasröhren mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, wobei Temperatur und Dauer der Erhitzung für jeden einzelnen Fall durch Versuche ermittelt wurden.

Die Trennung der entstandenen Nitroverbindungen von den Nebenproducten der Reaction wurde ebenfalls nach einer von mir früher ausgearbeiteten Methode ausgeführt, nämlich die sauren Producte durch Auswaschen mit Sodalösung entfernt, während der unangegriffene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf oder mit dem Dephlegmator abdestillirt wurde. Primäre und secundäre Nitroverbindungen wurden in Alkalisalze mittels concentrirter Kali- oder Natronlauge (1 Theil Alkali auf 1 oder 2 Theile Wasser) übergeführt und aus dem reinen Salz dann unmittelbar die Nitroverbindung durch Schwefelwasserstoff oder Kohlenensäure rein ausgeschieden.

## I.

Diisobutyl vom Sdp. 108.5° wurde mittels Salpetersäure von 1.075 spec. Gew. bei einer Temperatur von 105—110° nitriert. Von dem Rohproduct gingen nur 22 pCt. der Substanz in die alkalische Lösung über. Die aus der Alkalilösung ausgeschiedene Nitroverbindung erwies sich als secundär und wird erst später von mir untersucht werden; vorläufig wurde nur die in Alkali unlösliche, also tertiäre Nitroverbindung einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Durch fractionirte Destillation wurde eine bei 201—202° constant siedende Fraction abdestillirt (corr. bei 755 mm). Die Analyse ergab Zahlen, die der Zusammensetzung  $C_8H_{17}NO_2$  entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 60.37, H 10.72, N 8.80.

Gef. » » 60.41, » 10.68, » 9.02.

Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, dessen Geruch an den junger Sprösslinge von *Prunus Padus* erinnert; das spec. Gew. beträgt  $d_0^0 = 0.9396$ ;  $d_0^{20} = 0.9205$  krystallisirt nicht im Schnee mit Salz; Brechungsindex (n) bei 20° für Na-Flamme = 1.43156; Molecularrefraction  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^{20}} = 44.76^1$ ). Durch Zinn und Salzsäure wird die

<sup>1)</sup> Die hier mitgetheilten Thatsachen über Brechungsvermögen stickstoffhaltiger Körper zugleich mit den früher ermittelten werden in einer besondern Abhandlung für den Druck bearbeitet.

Nitroverbindung zu einem Amin reducirt, dessen Siedepunkt bei 145° (bei 746.5 mm) liegt. Das Amin verbindet sich mit Salzsäure zu einem Salz, welches sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, weniger in Petroleumäther löst; krystallisirt aus Aether in Form vielseitiger Täfelchen, aus Alkohol und Petroleumäther als dünne Nadeln, die bei 157—160° flüssig werden. Aus Wasser scheidet es sich im Exsiccator als eine gelatinöse Masse aus. Das Chloroplatinat krystallisirt aus Wasser in dünnen orangegelben Blättchen; der Platingehalt entspricht der Formel  $(C_8H_{17}NH_2 + HCl)_2PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente:	Pt (194.4)	29.12.
Gef. » »	»	29.09.

Neben dem Amin wurde bei der Reduction eine übrigens sehr geringe Menge eines öligen Neutralkörpers (vielleicht ein Keton oder Alkohol) gewonnen. Durch fractionirte Destillation der Nitroverbindung wurde ausserdem ein krystallinischer Körper erhalten, der in Aether schwer, in Benzol leicht löslich ist, mit dem Schmelzpunkt bei 125—126°.

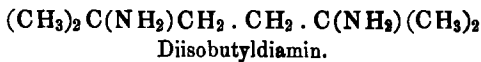
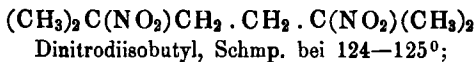
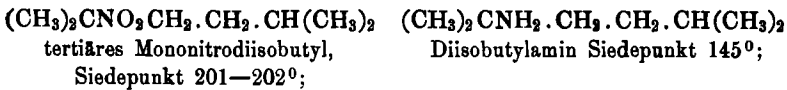
Nitrodiisobutyl,  $C_8H_{17}NO_2$ , bildet, mit Salpetersäure von 1.075 spec. Gew. bis 120—125° erhitzt, einen krystallisirbaren Körper, welcher in Aetzalkalien unlöslich ist. Ausgewaschen mit Aether, welcher ihn nur schwer löst, wurde dieser Körper aus Benzol umkrystallisirt; es bildeten sich dünne farblose Blättchen von genau derselben Art wie die eben erwähnten. Der Schmelzpunkt, der mit absolut wasserfreiem Aether ausgewaschenen und bei 108° getrockneten Krystalle liegt bei 124—125°; die Zusammensetzung ist  $C_8H_{16}(NO_2)_2$ .

Analyse: Ber. Procente:	C 47.45,	H 7.84.
Gef. » »	» 47.28,	» 7.73.

Im reinen Zustand ist Dinitrodiisobutyl vollkommen geruchlos und bei Erhitzung bis auf 205° unveränderlich; wird von Zinkstaub in essigsaurer Lösung bei schwacher Erhitzung sehr energisch und schnell zum Diamin reducirt; Bildung von Ammoniak wurde hierbei nicht wahrgenommen.

Das Diamin bildet eine starke, rauchende Base, welche sich bei Neutralisation mit Salzsäure erwärmt und mit atmosphärischer Kohlensäure leicht verbindet. Sein chlorwasserstoff- und salpetersaures Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus sehr gesättigten Lösungen. Die Platindoppelverbindung löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol; aus heissem Wasser krystallisirt letztere in orangegelben Schuppen. Im Vacuum zur Trockne gebracht, bleibt dies Salz, bis auf 130° erhitzt, unveränderlich und enthält Pt 35.38 pCt., während die Theorie für die Formel  $C_8H_{16}(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  35.13 pCt Pt (194.4) verlangt.

Die Constitution aller untersuchten Verbindungen, ausgehend von der Formel des Diisobutyls,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , muss offenbar die folgende sein:



Bei Nitrirung von Diisopropyl, Octan, Heptan, Nononaphten etc. wurde bereits früher von mir auf die Bildung von stickstoffhaltigen Körpern hingewiesen, deren Siedepunkt weit höher liegt als bei den Mononitroverbindungen. Die Ergebnisse des eben besprochenen Theiles meiner Arbeit werfen auch auf die Beschaffenheit dieser Körper ein Licht: letztere sind wahrscheinlich Dinitroverbindungen.

Aus Diisopropyl wurde ein krystallinischer Körper gewonnen, der bei 206—208° flüssig wird. Eine ähnliche Verbindung (zwischen beiden Präparaten wurde ein Vergleich gemacht) erhielt Prof. Zelinisky bei der Elektrolyse des Kaliumnitroisopropansalzes.

Dinitrodiisobutyl und Dinitrodiisopropyl (in beiden ist die Stellung der Nitrogruppe tertiär) bilden infolge dessen in der Fettreihe die ersten Glieder von unzweifelhaft reinen Dinitroverbindungen, in denen die Nitrogruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Beide zeichnen sich im Vergleich zu dem von V. Meyer und Kepler<sup>1)</sup> dargestellten Dinitropropan durch grosse Beständigkeit aus und lässt sich ausserdem mein Dinitrodiisobutyl im Gegensatz zu Dinitropropan leicht zu dem entsprechenden Amin reduciren.

## II.

Die Nitrirungsweise von Diisoamyl vom Sdp. 158—159° und dem spec. Gew.  $d_0^{20} = 0.7255$  blieb genau dieselbe, und nur der Erhitzungsgrad war um etwas höher als im vorhergehenden Falle gewählt. Auch hier resultirte hauptsächlich eine tertiäre Nitroverbindung (mehr als 60 pCt. vom Gesamtproduct). Letztere destillirte (bei 22.5 mm Quecksilberstand) bei 125° mit unbedeutender Zersetzung, während sie bei 749 mm Druck zwischen 235—237° unter starker Zersetzung siedet. Die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  fand sich durch eine Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Procente: C 64.17, H 11.23.

Gef.        »        » 63.97.    » 11.24.

Das tertiäre Nitrodiisoamyl bildet eine Flüssigkeit und hat einen schwachen angenehmen Geruch, erinnernd an den des Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1709.

stoffs, von dem ausgegangen war; in Schnee mit Salz erstarrt es nicht; das spec. Gew.  $d_4^{20} = 0.9092$ . Durch Zinn und Salzsäure wird dasselbe zu dem entsprechenden Amin vom Sdp.  $190^{\circ}$  reducirt (Thermometersäule in Dampf, bei 758 mm).

Ausserdem wurde zu gleicher Zeit ein Neutralkörper abgesondert, welcher mit primärem Natriumsulfit eine krystallisirbare Verbindung bildet. Endlich hatte ich neben flüssigen Nitroverbindungen aus Diisoamyl eine beträchtliche Menge eines krystallinischen Körpers, vielleicht Dinitrodiisoamyl, erhalten.

### III.

Die Nitrirung von Isopropylbenzol wurde von mir bereits vor mehreren Jahren ausgeführt und darüber berichtet. Während damals eine Reindarstellung des Präparats nicht in meiner Absicht lag, war ich jetzt zwecks einer eingehenderen Untersuchung über verschiedene Reactionen und besonders Reduction dieser Nitroverbindung bestrebt, letztere in genügender Menge und durchaus rein zu erhalten. Zu diesem Zweck nitrirte ich Isopropylbenzol, das ich synthetisch aus Brompropyl und Benzol unter Anwendung von Aluminiumchlorid erhalten hatte. Nitriert wurde die Fraction des Kohlenwasserstoffs, deren Siedepunkt bei  $152.5\text{--}153.5^{\circ}$  liegt und das spec. Gew.  $d_0^0 = 0.8791$  besitzt, mittels Salpetersäure von 1.075 spec. Gew. bei  $100^{\circ}$ . Das entstandene rohe Nitroproduct wurde mit concentrirter Kalilauge <sup>1)</sup> (1 : 2) sorgfältig gereinigt und bei 15 mm fractionirt. Die Zusammensetzung der grössten Fraction vom Siedepunkt  $125\text{--}127^{\circ}$  wurde analytisch bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}NO_2$ .

Procente: C 65.45, H 6.66, N 8.48.

Gef. » » 65.71, » 6.61, » 8.62.

Bei atmosphärischem Druck siedet diese Nitroverbindung bei  $224^{\circ}$  unter starker Zersetzung; das spec. Gew. ist  $d_0^0 = 1.1176$ ;  $d_4^{20} = 1.1025$ ; zeigt Liebermann's Reaction. Die Constitutionsformel wurde durch die früheren Untersuchungen festgestellt und entspricht dem Phenylnitroisopropan (Phenyldimethylnitromethan),  $C_6H_5C(NO_2)(CH_3)_2$ , ebendasselbst findet sich auch eine Beschreibung des entsprechenden Amins.

### IV.

Die Nitrirung der drei Butylbenzole war für mich insofern von Interesse, als dadurch meine früheren Behauptungen bestätigt und

<sup>1)</sup> In die Kalilauge ging eine beträchtliche Menge von Nitroproducten über. Damit im Zusammenhang steht meine neue Arbeit über die Isomerisation bei der Synthese nach Friedel. Ein Theil davon ist bereits veröffentlicht, während der andere sogleich nach dieser Arbeit in Druck erscheinen wird.

andererseits neue Fragen, welche mit der Structur dieser Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang stehen, gelöst werden konnten.

Es wurde Normalbutylbenzol vom Sdp. 183—185° und  $d_0^0 = 0.8761$ ;  $d_0^{20} = 0.8620$  spec. Gew. mittels Salpetersäure von 1.075 spec. Gew. bei einer Temperatur von 100° nitrirt. Die Zusammensetzung der gewonnenen Nitroverbindung  $C_{10}H_{13}NO_2$  wurde auf Grund einer Analyse festgestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.04, H 7.26.  
Gef. » » 66.98, » 7.08.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche im Schnee mit Salz nicht erstarrt; destillirt zwischen 151—152° bei 25 mm Druck ohne Zersetzung, zwischen 250—256° bei 758 mm Druck unter starker Zersetzung; das spec. Gew.  $d_0^0 = 1.0756$ ;  $d_0^{20} = 1.0592$ . Brechungsindex ( $n$ ) bei 20° für Na-Flamme = 1.507464; Molecularrefraction nach der Formel  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^{20}} = 50.33$ . Mit salpetriger Säure nach V. Meyer giebt diese Verbindung eine deutliche Reaction der Pseudonitrole, wobei eine Bildung von Nitrolsäure nicht im Geringsten zu bemerken war. Bei Behandlung ihrer Kaliumsalzlösung mit Brom bildete sich ein Monobromid, dessen Krystalle in Aetzalkalien unlöslich sind und bei 55—56° flüssig werden. Das Eisenoxydsalz gleicht den Salzen der übrigen von mir dargestellten Nitroverbindungen<sup>1)</sup>. Auf Grund dieser That-sachen muss die Constitutionsformel für diese secundäre Nitroverbindung:  $C_6H_5CHNO_2(CH_2)_2CH_3$  sein, da früher bereits von mir nachgewiesen worden war, dass unter den angegebenen Bedingungen die Nitrogruppe an das Kohlenstoffatom gebunden wird, das mit Phenyl in Verbindung steht.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurden ein Amin und ein Neutralkörper (wahrscheinlich ein Keton in Mischung mit dem entsprechenden Alkohol) gewonnen. Der Siedepunkt desamins liegt bei 748 mm Druck zwischen 220—220.5° (Thermometersäule in Dampf); das spec. Gew.  $d_0^0 = 0.9505$ ;  $d_0^{20} = 0.9367$ .

Sein salzsaures Salz ist in Wasser, Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich; aus Wasser krystallisirt es in Nadelform, aus Benzol in seidenartigen dünnen Fäden. Bei einer Temperatur von 250° verkohlt das Salz, noch ehe es geschmolzen. Oxalsaures Salz krystallisirt in knollenartigen Aggregaten. Das Platindoppelsalz — goldgelbe Schuppen — ist in kaltem Wasser nur schwer löslich; wird unter schwacher Zersetzung bei 184—184.5° flüssig. Der ermittelte Platingehalt beträgt 27.5 pCt., während er für die Formel

<sup>1)</sup> Vergl. meine sehr empfindliche Reaction der primären und secundären Nitroverbindungen, angefangen von Nitrohexan.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NH}_2\text{HCl}]_2 \text{Pt Cl}_4$  berechnet 27.43 pCt. Pt (194.4) betragen sollte.

Isobutylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vom Siedepunkt 170 bis  $173^\circ$  und dem spec. Gew.  $d_0^0 = 0.8752$  und  $d_0^{20} = 0.8596$  wurde genau unter denselben Bedingungen wie die früheren Kohlenwasserstoffe nitriert. Die Ausbeute an tertiärem Nitroproduct war äusserst gering. Die aus dem Alkalisalze mittels Schwefelwasserstoff oder Borsäure ausgeschiedene Nitroverbindung hatte die Constitution  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » » 66.87, » 7.11, » 7.7.

Es ist eine farblose, schwach riechende, ölige Flüssigkeit, welche im Schnee mit Salz nicht erstarrt; Siedepunkt bei 25 mm Druck zwischen  $145-146^\circ$ ; bei gewöhnlichem Druck destillirt dieselbe bei  $244^\circ$  unter starker Zersetzung. Der Brechungsindex (n) beträgt bei  $20^\circ$  für Na-Flamme = 1.50746;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{d_0^{20}} = 50.52$ .

Mit salpetriger Säure nach V. Meyer zeigt diese Nitroverbindung deutlich die Reaction der Pseudonitrole; Bildung von Nitrolsäure wurde hierbei nicht wahrgenommen. Bei Einwirkung von Brom auf das Salz resultirt ein Monobromid  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$  (gefunden Br = 31.33 pCt., berechnet = 31.07 pCt.): eine ölige Flüssigkeit, die in Aetzkalkalien vollkommen unlöslich ist; das spec. Gewicht  $d_0^0 = 1.4525$ ;  $d_0^{20} = 1.4333$ ; Brechungsindex (n) bei  $20^\circ$  für Na-Flamme = 1.55172;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^{20}} = 57.538$ . Für die eben besprochene Nitroverbindung ist die einzig mögliche Constitutionsformel:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

Das Natron- und Kalisalz krystallisiren leicht aus heissen verdünnten Alkalilösungen; Natronsalz löst sich in Wasser schwerer als das Kalisalz. Die Zusammensetzung des Natronsalzes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNa}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  wurde analytisch festgestellt.

Analyse: Ber. Procente: Na 11.44.

Gef. » » 11.67.

Die Wasserlösung des Natronsalzes zeigt charakteristische Reactionen mit verschiedenen Salzlösungen; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich; viele davon in Aether und Benzol löslich, wie z. B. das Eisenoxydsalz — wie bei den Nitroverbindungen überhaupt; das Silberoxydsalz löst sich in Aether, das Kupferoxydsalz bildet mit Ammoniak und Benzol intensiv blaue Lösungen. Im trocknen Zustande und bei gutem Verschluss erleidet dies Salz keine Veränderung, während hingegen andauernder Zutritt von Luft und wahrscheinlich sauren Dämpfen eine Zersetzung desselben bewirkt. Seine Zusammensetzung wurde analytisch bestimmt.

Analyse: Ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2]_2\text{Cu}$ .

Procente: Cu 15.03.

Gef. » » 15.21.

Die Aetherlösung des Silberoxydsalzes reagirt bei gewöhnlicher Temperatur energisch mit verschiedenen Halogenverbindungen. So entsteht mit dem Monobromid dieser Nitroverbindung ein krystallinischer Körper; wahrscheinlich erfolgt hierbei die Synthese einer Dinitroverbindung.

Bei der Reduction des Natronsalzes der Nitroverbindung mittels Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht nur ein einziges Amin. Der Neutralkörper, welcher in sehr unbedeutender Menge auftritt, ist offenbar ein entsprechendes Keton.

Das durch fractionirte Destillation gereinigte Amin destillirt zwischen 213.5—215° (Thermometersäule in Dampf) bei 743 mm Quecksilberstand; das spec. Gewicht  $d_0^0 = 0.9390$ ;  $d_0^{20} = 0.9199$ ; Brechungsindex ( $n$ ) bei 20° für Na-Flamme = 1.51226;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^{20}} = 48.623$ .

Die Salzsäureverbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol wenig löslich; krystallisirt aus Wasser in eckigen Nadeln; wird bei 275—277° flüssig und dabei braun gefärbt. Das salpetersaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich; krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die strahlenförmig aus einander gehen. Die neutrale Verbindung mit Oxalsäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in heissem Benzol sehr wenig und in Aether gar nicht löslich; krystallisirt aus Wasser in knollenartigen Aggregaten, aus Alkohol in dünnen langen Nadeln; wird unter Zersetzung bei 120.5 bis 122° flüssig. Das Pikrinsalz bildet gelbe Nadeln, die bei 166—168° schmelzen. Das Platindoppelsalz scheidet sich anfangs aus heisser concentrirter Lösung des salzsauren Salzes als eine dicke ölige Flüssigkeit aus, welche erst nach Zugabe von Wasser erstarrt; ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in goldgelben Schuppen; nimmt bei 206—210° eine sehr dunkle Farbe an. Im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht, besitzt es die Zusammensetzung  $[C_{10}H_{13}NH_2HCl]_2PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt (194.4) 27.43.

Gef. » » 27.55.

Das tertiäre Butylbenzol,  $C_6H_5C(CH_3)_3$ , vom Siedepunkt 166 bis 168° lässt sich leicht nur bei einer Temperatur von ungefähr 130° mittels Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht nitriren, während eine solche von 1.075 spec. Gewicht beim Erhitzen auf 100° auch nach drei Tagen keine merkliche Wirkung zeigte. Das gewonnene Nitroproduct ist im vollkommen reinen Zustande noch nicht dargestellt.

Es ist eine mit Wasserdampf sich langsam verflüchtigende Flüssigkeit; zeigt deutlich V. Meyer's Reaction der Nitroisäuren. Das Eisenoxydsalz gleicht den Salzen anderer Nitroverbindungen. Das Kupferoxydsalz löst sich in Aether; das Kaliumsalz krystallisirt sehr schwer, das Natriumsalz ist in Alkohol leicht löslich.



## V.

Dibenzyl,  $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$ , wurde mittels Salpetersäure von 1.075 specifischem Gewicht bei  $100^{\circ}$  nitriert. Das durch Kohlensäure aus dem Kaliumsalz ausgeschiedene Nitroproduct destillirt, obwohl langsam, mit Wasserdampf. Die abdestillirte Substanz hat die Constitution  $C_6H_5CHNO_2CH_2C_6H_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 74.01, H 5.73.

Gef. » » 74.62, » 5.84.

Das Eisenoxyd verhält sich wie überall bei den Nitroverbindungen. Das Kupferoxydsalz ist in Wasser unlöslich, dagegen in Benzol löslich. Bei Behandlung des Kaliumsalzes mit Brom resultirt ein krystallinisches Bromid. Bei der Reduction durch Zinn und Salzsäure werden ein neutraler Körper (wahrscheinlich ein Keton oder ein entsprechender Alkohol) und ein Amin gebildet. Das salzsaure Salz krystallisirt sehr gut in seidenartigen Nadeln, wird bei  $251.5$ — $252.5^{\circ}$  flüssig und dabei braun gefärbt. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser mit zwei Molekülen Wasser und hat folgende Zusammensetzung:  $(C_{14}H_{13}NH_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  4.49,  $Pt_{(194.4)}$  23.95.

Gef. » » 4.43, » 23.77.

Dieses Resultat der Nitrirung gab mir die Veranlassung, um des Vergleiches willen das isomere Dibenzyl — unsymmetrisches Diphenyläthan,  $(C_6H_5)_2CHCH_3$ , unter genau denselben Bedingungen zu nitriren, da Anschütz und Römig<sup>1)</sup> bei Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung ganz andere Producte — keine Nitroproducte — erhielten. Meine Versuche darüber sind noch nicht zu Ende geführt.

## VI.

Nitrirungsversuche der Seitenkette des Toluols wurden von mir bereits vor vier Jahren ausgeführt und ihre günstigen Resultate schon veröffentlicht. Jetzt lag es in meiner Absicht, Darstellungsweisen zu finden, die eine gute Ausbeute der gewünschten Nitroverbindung möglich machten. Am besten gelingt die Nitrirung mittels Salpetersäure von 1.12 specifischem Gewicht bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$ . Im Durchschnitt gewann ich an rohem Nitroproduct 50 pCt. von der theoretisch berechneten Menge. Die Ausscheidung aus dem Salz gelingt mit gleichem Erfolg mittels Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff oder Borsäure.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7(NO_2)$ .

Procente: C 61.31, H 5.11, N 10.22.

Gef. I. (mittels $CO_2$ )	»	»	61.36,	»	5.02,	»	—
» II. ( » $H_2S$ )	»	»	—	»	—	»	10.19.
» III. ( » $BO(OH)_3$ )	»	»	61.73,	»	5.29,	»	10.35.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 233, 327.

Das auf diesem Wege hergestellte Phenylnitromethan,  $C_6H_5CH_2(NO_2)$ , bildet eine gelbe, sehr schwach riechende Flüssigkeit, welche in Schnee mit Salz nicht erstarrt. Destillirt bei 35 mm Druck zwischen  $141^{\circ}$  bis  $142^{\circ}$  unter geringer Zersetzung. Das gelbliche Destillat erlitt im Verlauf von 2 Monaten keine Veränderung. Bei gewöhnlichem Druck destillirt es unter starker Zersetzung bei  $225-227^{\circ}$  (es tritt Wasser auf, Stickstoffoxyde, Benzaldehyd); specifisches Gewicht  $d_0^0 = 1.1756$ ;  $d_0^{20} = 1.1598$ ; Brechungsindex ( $n$ ) bei  $20^{\circ}$  für Natrium-Flamme  $= 1.53230$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^{20}} = 36.61$ .

Nach dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck zu urtheilen, erweist sich meine Nitroverbindung als identisch mit Phenylnitromethan, das längst vorher<sup>1)</sup> von Gabriel dargestellt worden war; unterscheidet sich aber im Siedepunkt bei 35 mm Druck sehr wesentlich von Phenylnitromethan, welches vor Kurzem erst von Hollemann<sup>2)</sup> nach V. Meyer's Methode aus Benzylchlorid erhalten wurde. Hollemann's Verbindung destillirte bei 35 mm Druck zwischen  $158-160^{\circ}$ . Worin die Ursache liegt, dass die Siedetemperaturen nicht übereinstimmen, kann definitiv nur durch weitere Untersuchungen ermittelt werden; Vermuthungen auszusprechen, die mehr oder weniger wahrscheinlich sind, erscheint im Augenblick nicht nothwendig. Die Eigenschaften des Natronsalzes meines Präparats stimmen vollständig mit denen Hollemann's überein; es zeigt scharf V. Meyer's Reaction der Nitrolsäuren; seine Lösung zeigt charakteristische Reactionen mit Wasserlösungen anderer Salze. Das Eisenoxydsalz — wie bei anderen Nitroverbindungen. Das Kupferoxydsalz ist in Benzol löslich; das Silberoxydsalz dagegen weder in Benzol noch in Aether löslich. Mit den Salzen der schweren Metalle wurden mittels verschiedener Halogenverbindungen synthetische Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, ausgeführt. Bei der Reduction von Phenylnitromethan mittels Zinn und Salzsäure wurde ein Amin gewonnen, das bei  $182^{\circ}$  (Bar. 749 mm) siedet und das specifische Gewicht  $d_0^{20} = 0.9797$  besitzt; Brechungsindex ( $n$ ) bei  $20^{\circ}$  für Natrium-Flamme  $= 1.54015$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d_0^{20}} = 34.275$ .

Die physikalischen Eigenschaften diesesamins bestätigen seine Identität mit Benzylamin. Das salzsaure Salz meines Präparats krystallisirt aus Alkohol in viereckigen rechtwinkligen Tafeln. Bei  $120^{\circ}$  getrocknet wird dasselbe bei langsamer Temperatursteigerung zwischen  $246-250^{\circ}$  flüssig. Wenn man jedoch die mit diesem Salz gefüllte Capillarröhre in ein bis auf  $240^{\circ}$  erwärmtes Bad eintaucht, so wird

<sup>1)</sup> Jahresber. 1885, 1492 und diese Berichte 19, 1145.

<sup>2)</sup> Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 13, 403.

das Salz unter langsamer Temperatursteigerung bei 248° flüssig; ist endlich das Bad bis auf 248° erwärmt, so schmilzt das Salz im Capillarrohr bei 255—256°. Einmal erstarrt wird das Salz zum zweiten Mal bei 230—235°, zum dritten Mal bei 220—225° flüssig. Offenbar wird durch anhaltende Erwärmung bei hoher Temperatur eine Zersetzung bewirkt, wodurch die verschiedenen Verflüssigungsangaben verschiedener Autoren<sup>1)</sup> möglicherweise sich erklären lassen.

## VII.

Mesitylen, von Kahlbaum bezogen, wurde mittels Salpetersäure von 1.155 spec. Gew. bei 100° nitriert. Die auf gewöhnlichem Wege aus dem Salz mittels Kohlensäure ausgeschiedene Nitroverbindung wurde unmittelbar krystallinisch gewonnen und zur Reinigung mit Wasserdampf abdestillirt. Die im Vacuum getrockneten Krystalle werden bei 46—47° (fast vollständig bei 46.8°) flüssig. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol, Aether, Petroleumäther erleidet der Schmelzpunkt keine Veränderung. Krystalle, welche nicht mit Wasserdampf abdestillirt waren, wurden bei 45—46° flüssig. Die Zusammensetzung wurde analytisch bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_2$ .

Procente: C 65.45, H 6.66, N 8.48.

Gef. » » 65.07, » 6.47, » 8.33.

Dieses Xylynitromethan,  $C_6H_3 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \text{---} \\ CH_2NO_2 \end{matrix}$ , bildet dicke spindelartige oder (aus Alkohol) viereckig längliche farblose, fast geruchlose Krystalle. Auch bei langer Aufbewahrung im Exsiccator verändert es sich nicht. Ist in Aether, Benzol, Alkohol leicht, in Petroleumäther nur schwer löslich; reagirt bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Alkalilösungen; erwärmt wird es langsam aber vollständig durch Sodalösung aufgelöst und aus der Lösung durch schwache Schwefelsäure unverändert gefällt. Alkalisalze sind in Alkohol leicht löslich, in kalten concentrirten Laugen unlöslich, obwohl sie daraus, allerdings nur schwer, krystallisiren können. Die Reaction auf Nitrolsäure nach V. Meyer gelingt damit sehr gut; andere Salzlösungen zeigen charakteristische Reactionen. Das Eisenoxydsalz wie bei allen übrigen Nitroverbindungen, das Kupferoxydsalz ist in Benzol und Aether löslich, das Silbersalz löst sich in Benzol, in Aether dagegen nicht. Mit Salzen der schweren Metalle wurden auch in diesem Falle synthetische Versuche, die noch nicht zu Ende geführt sind, ausgeführt. Bei Behandlung mit Brom giebt diese Nitroverbindung in alkalischer Lösung ein flüssiges Monobromid, welches mit Aetzkali ein in Wasser schwer lösliches Salz bildet. Letzteres zeigt mit Eisenchlorid eine Reaction

<sup>1)</sup> Spica, Curtius, Lederer, Hoogewerff, v. Dorp. Siehe Beilstein's Handbuch der organ. Chemie.

analog andern Nitroverbindungen. Zu gleicher Zeit mit dem Monobromid entsteht eine schwere Flüssigkeit, welche mit Alkali nicht reagirt. Bei weiterer Einwirkung von Brom auf das Monobromidsalz bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher noch nicht näher untersucht worden ist.

Xylylnitromethan wird mittels Zinn und Salzsäure zu einem Amin reducirt, das bei 220—221° siedet (corr. bei 758 mm) und die Zusammensetzung  $C_9H_{11}NH_2$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: C 80.00, H 9.63.

Gef. » » 80.29, » 9.68.

Es ist eine starke Base, welche sich mit der atmosphärischen Kohlensäure sehr energisch verbindet; der Geruch ist ähnlich dem anderer Fettamine; das spec. Gew.  $d_0^0 = 0.9631$ ;  $d_0^{20} = 0.9509$ , Brechungsindex  $(n)_D^{20.5} = 1.53046$ ;  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M^0}{d_0^{20.5}} = 43.927$ .

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in unregelmässigen Nadeln, welche zu Bündeln vereinigt sind; geht bei 245—246° unter einiger Zersetzung in eine braune Flüssigkeit über. Salpetersaures Salz löst sich unschwer in Wasser und Alkohol und krystallisirt gleich dem salzsauren Salz; bläht sich bei der Verflüssigung bei 180° auf. Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich; krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden orangegelben Schuppen. Bei der Verflüssigung erleidet es eine volle Zersetzung. Ueber Schwefelsäure getrocknet besitzt das Chloroplatinat die Zusammensetzung  $[C_9H_{11}NH_2HCl]_2PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt (194.4) 28.78.

Gef. » » 28.57.

Bei andauerndem Kochen mit Salpetersäure von 1.155 spec. Gewicht bildet Xylylnitromethan eine mit Wasserdampf flüchtige — Mesitylensäure — und unflüchtige Säuren, welche letztere wahrscheinlich identisch sind mit denen, welche von Fittig<sup>1)</sup> bei unmittelbarer Einwirkung von Salpetersäure auf Mesitylen gewonnen wurden.

Durch alle angeführten Thatsachen werden meine früheren Schlüsse bestätigt:

1. Lässt sich in der Fettreihe die CH-Gruppe leichter nitriren.
2. Tritt in der aromatischen Reihe bei Anwendung schwacher Salpetersäure die Nitrogruppe vorwiegend an das Kohlenstoffatom, welches an Phenyl gebunden ist.
3. Werden die Methylgruppen sogar wenn sie unmittelbar an Phenyl gebunden sind, schwerer als andere Gruppen nitriert.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 141, 144; 147, 296.

4. Verläuft am schwersten die Nitrirung der Methylgruppen, welche nicht unmittelbar an Phenyl gebunden sind.

5. Werden mittels schwacher Salpetersäure Mononitroverbindungen weiter nitrit.

Um auch hier etwaige Regelmässigkeiten der Nitrirung zu erforschen, wurde von mir eine ganze Reihe von Versuchen mit sowohl fetten als auch aromatischen Nitroverbindungen (darunter isomere Nitrotoluole) vorgenommen.

6. Als erste Oxydationsphase der Kohlenwasserstoffe mittels schwacher Salpetersäure erscheint deren Nitrirung.

Um sich bei andern Verbindungen davon zu überzeugen, wurde eine Reihe von Nitrirungsversuchen verschiedenartiger organischer Körper mittels schwacher Salpetersäure in Angriff genommen. Einige Versuche mit Pyridinbasen, Säuren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen haben bereits zu den erwarteten Ergebnissen geführt und wurden seinerzeit veröffentlicht<sup>1)</sup>.

7. Sowohl jetzt, als auch früher gewann ich in allen Fällen zuerst Salze von primären und secundären Nitroverbindungen; eine andere Trennungsmethode derartiger Nitroproducte existirt vorläufig nicht. Durch fractionirte Destillation konnten die hochsiedenden Nitroverbindungen, welche sich, besonders im Gemisch mit Nebenproducten, leicht zersetzen, schwer gereinigt werden. Anfangs wollte mir die Reindarstellung von freien Nitroverbindungen lange Zeit nicht gelingen. Sogar bei Anwendung von verdünnter Schwefel-Salpeter-Essigsäure fand bei 0° stets eine Zersetzung statt mit Ausscheidung von Stickstoffoxyden, Ketonen und Aldehyden. Diese Beobachtung wurde von mir bereits vor 3 Jahren veröffentlicht<sup>2)</sup>, und es freut mich, dieselbe durch die Arbeit von Nef<sup>3)</sup> bestätigt zu finden. Doch damals schon wurde von mir eine Ausscheidungsmethode vorgeschlagen, welche vollkommen reine Nitroverbindungen aus deren Salzen mittels Schwefelwasserstoff und Kohlensäure darzustellen ermöglicht. Die neuen von mir festgestellten Thatsachen bestätigen meine frühere Behauptung, dass diese schwachen Säuren zur Ausscheidung der Nitroverbindungen sehr bequem angewandt werden können; als drittes, gleichfalls sehr bequemes Ausscheidungsmittel liesse sich Borsäure empfehlen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 1894, [1], 380, [2], 16; 1893, [2], 102.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 1892, 202, [2].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 280, 263.

<sup>4)</sup> Auf die Schrift von Nef »Ueber Structur der Nitroparaffinsalze« erschien vor Kurzem eine Bemerkung von V. Meyer. Ich theile vollkommen die Ansicht des Letzteren, genau dieselben Bemerkungen wurden vor  $\frac{1}{2}$  Jahr von mir in der chem. Section zu Moskau gemacht.

8. Bei der Reduction der Nitroverbindungen resultirten stets Neutralkörper in grösseren oder kleineren Mengen: Aldehyde, Ketone, deren Condensationsproducte, Alkohole.

## VIII.

Theils um das Nitrirungsverfahren mittels schwacher Salpetersäure zu vereinfachen, theils um die in Punkt 6 aufgestellte Behauptung zu begründen, habe ich bereits seit langer Zeit Nitrirungsversuche mittels Salpetersäure im offenen Gefäss gemacht, und die Resultate lassen sich vorläufig wie folgt zusammenfassen.

Kohlenwasserstoffe, die sich bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren nitriren lassen, können auch beim Kochen mit Salpetersäure von derselben Concentration in offenen Gefässen nitrirt werden, obwohl im letzten Fall die Reaction mehr Zeit in Anspruch nimmt und die Ausbeute geringer ist. Durch Zugabe von Kaliumnitrit wird weder die Reaction beschleunigt, noch die Ausbeute erhöht. Bei Nitrirung im offenen Gefäss war die Ausbeute sehr gross für Diphenylnitromethan.

Bekanntlich giebt Mesitylen bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure von 1.155 spec. Gewicht Mesitylensäure. Wenn man nun die Einwirkung der Salpetersäure unterbricht, sobald die ölige Schicht schwerer geworden als die Wasserlösung, so resultirt eine bedeutende Menge des oben besprochenen Xylylnitromethans. Nach Angaben von Fittig und Storer<sup>1)</sup> wird als Oxydationsnebenproduct des Mesitylens in diesem Falle Nitromesitylen vom Schmp. 41—42° gewonnen. In welchem Verhältniss die letztere Verbindung zu der meinigen steht, muss nothwendigerweise bestimmt werden. Um einen Vergleich möglich zu machen, muss Fittig's Nitromesitylen auch auf anderm Wege hergestellt werden.

Die Untersuchungen über die genannten Verbindungen und die Nitrirungsreaction selbst werden von mir fortgesetzt und das bereits gesammelte Material für den Druck bearbeitet.

Ich halte es für eine angenehme Pflicht, den Studenten: E. Orlof, Prihotko, Brick, Nikitin, Sidorenko für ihre Theilnahme an der abgehandelten Untersuchung meine Anerkennung auszusprechen.

Universitätslaboratorium zu Moskau. Juni 1895.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 147, 2.