

β -Naphthylnitrosamin, $C_{10}H_7.NH.NO$,

wird aus dem Natriumsalze durch Zusatz von Essigsäure erhalten, wie Böcking angiebt. In festem Zustande mit Wasser befeuchtet, röthet es Lakmuspapier nicht, sondern bleicht es nur ähnlich wie die meisten Diazoverbindungen. Eine Bläuung von Jodkaliumstärkepapier konnte selbst nach längerem Stehen nicht wahrgenommen werden. In Wasser löst es sich erst in einer Verdünnung v_{1024} vollständig auf. Doch konnten diese Lösungen zu Leitfähigkeitszwecken nicht in der üblichen Weise hergestellt werden, da das feste Nitrosamin, abgesehen von seiner Schwerlöslichkeit, bekanntlich so zersetzlich ist, dass es innerhalb weniger Minuten in eine kohlige, poröse Masse verwandelt ist; es wurden daher $\frac{1}{512}$ -normale Antidiazonaphtalinnatriumlösung und $\frac{1}{512}$ -normale Salzsäure bei 0^0 gemischt und gemessen. Die gefundenen Werthe überschritten den Kochsalzwerth anfangs um ca. 4 Einheiten und stiegen innerhalb 15 Minuten um 7 Einheiten, wohl in Folge geringer Zersetzung unter Freiwerden von salpetriger Säure. Mit einer Curve, deren einzelne Punkte sich aus den Schnittpunkten der Zeiten (Abscisse) und den jeweiligen Leitfähigkeitswerthen (Ordinate) zusammensetzten, konnte ich aber durch Extrapoliren den Leitfähigkeitswerth für die Zeit $0 =$ Mischungszeit ermitteln; derselbe betrug im Mittel 1.6 Einheiten. Dieser geringe Ueberschuss über den Kochsalzwerth bei der hohen Verdünnung (1024) kann selbstverständlich nur von einer Verunreinigung, nicht aber von der Substanz $C_{10}H_7.N_2.OH$ als solcher herrühren; dieselbe ist also auch ein Nichtleiter, wie die sogenannten Isodiazohydrate der Benzolreihe.

In weiterer Uebereinstimmung mit denselben erweist das Naphtalinderivat auch die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe dadurch, dass es mit Phosphorchloriden und mit Acetylchlorid in benzolischer Lösung nicht reagirt und dass es, als Pseudosäure, in derselben Lösung durch Ammoniak nicht als Ammoniumsalz des Naphtalin-Antidiazohydrats gefällt wird.

348. Heinrich Biltz und Erich Kedesdy: Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor einigen Jahren hat Nef ¹⁾ bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dijodacetylen oder auf Tetrajodäthylen eine gelbe, krystallinische Substanz erhalten, die er auf Grund der Analysenergebnisse als Trijodvinylnitrat, $CJ_2:CJ.O.NO_2$, beschrieb. Der

¹⁾ J. U. Nef, Ann. d. Chem. 296, 346 (1897).

Schmelzpunkt der mehrfach aus Benzol und Ligroin umkrystallisirten Substanz lag bei 109–110°.

Eine ähnliche Substanz war kurz zuvor von H. Biltz¹⁾ durch Einleiten von salpetriger Säure (aus Arsenitrioxyd und Salpetersäure) in eine ätherische, am besten überschüssiges Jod enthaltende Lösung von Dijodacetylen gewonnen worden; es waren gelbe Kryställchen vom Schmp. 107°. Analyse und Molekelgewichtbestimmung hatten zur Formel eines Nitrotrijodäthylens, $CJ_2:CJ.NO_2$, geführt.

Da der Ursprung beider Substanzen der gleiche, die Darstellung eine ähnliche war, lag der Gedanke nahe, dass beide Substanzen identisch seien, und dass auf der einen Seite ein Analysenfehler vorliege. Diese Vermuthung war um so gerechtfertigter, als die Perjodderivate des Aethylens und Acetylens nur sehr wenig zu einfachen Umsetzungen neigen, es also nicht wahrscheinlich war, dass auf verhältnissmässig ähnlichem Wege, und zwar in energischer Reaction, verschiedene Derivate entstehen würden. Zur Aufklärung der Verhältnisse haben wir uns vereinigt.

Nitrotrijodäthylen oder Trijodvinylnitrat.

Der Nef'schen Vorschrift zufolge wurden 3 g reines Dijodacetylen portionsweise in 20 g rauchende, reine Salpetersäure eingetragen; es trat heftige Reaction unter theilweiser Zerstörung der Substanz und Jodabscheidung ein. Es erwies sich nicht als vortheilhaft, die Einwirkung durch Abkühlen zu mässigen, da dabei das auf Salpetersäure schwerer einwirkende Tetrajodäthylen entsteht. Nach kurzem Stehen wurde die Masse in Wasser gegossen und das Jod, das sich frei ausschied, durch Zusatz von Natriumhydrosulfidlösung gebunden. Die jetzt rein gelb erscheinende Ausscheidung wurde abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und aus einem Gemische von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Die gelben Krystalle glichen — auch krystallographisch und optisch — völlig den nach der H. Biltz'schen Methode dargestellten; sie schmolzen wie diese bei 107°. Auch durch mehr als zehnmaliges Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt nicht auf die von Nef angegebene Zahl erhöht werden. In ganz ähnlicher Weise gelang die Darstellung des Körpers, wenn statt des Dijodacetylens das Tetrajodäthylen genommen wurde; die Reaction war gelinder, sodass die ganze Menge Tetrajodäthylen auf einmal in die Salpetersäure eingegeben werden konnte; erst nach einigen Minuten verschwanden die eingeschütteten Krystalle und machten einer weisgrauen Abscheidung von Jodsäure Platz, während das Reactionsproduct in Lösung ging. Auf jeden Fall erweist es sich nicht als zweckmässig zu kühlen, da dann der Reactionsverlauf zu lange dauert.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 30, 1200 (1897).

sodass ein Theil des Productes schon weiter oxydirt wird, ehe alles Ausgangsmaterial in Umsetzung getreten ist. Lässt man ein Gemisch von Tetrajodäthylen und rauchender Salpetersäure über Nacht stehen, so wird sämmtliche organische Verbindung unter Bildung von Jodsäure oxydirt. Jodsäure ist das ständige Nebenproduct, dessen Bildung sich auf keine Weise hat vermeiden lassen, auch nicht, als statt der reinen Salpetersäure ein Gemisch von gleichen Theilen von ihr mit concentrirter Schwefelsäure genommen wurde. Die Ausbeute der wie eben beschrieben angestellten Versuche schwankte zwischen 40 und 70 pCt.

Da die Zusammensetzung des Nitrotrijodäthylens, $C_2J_3NO_2$, und des Trijodvinylnitrats, $CJ_2:CJ.ONO_2$, ausser im Sauerstoffgehalte nur im Jodgehalte wesentlich von einander abweicht, wurden Jodbestimmungen und zwar theils mit dem nach der Nef'schen Methode dargestellten Präparate, theils mit einem frischen und mit einem 1 $\frac{1}{2}$ Jahre alten, nach H. Biltz gewonnenen Präparate ausgeführt. Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-Bestimmungen sind schon von Nef und H. Biltz veröffentlicht worden. Bei der Jodbestimmung wurde die Carius'sche Methode und der Gooch'sche Tiegel verwandt.

$C_2J_3NO_2$. Ber. J 84.5. $C_2J_3NO_3$ 81.6.

Gef. Präparat nach Nef: J 81.4.

Frisches Präparat nach H. Biltz: 84.8, 84.2.

18 Monate altes » » » » : 84.2.

Die auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparate haben also unzweifelhaft die gleiche Zusammensetzung, $C_2J_3NO_2$. Zweifelhaft wäre nur, ob man es mit einem Nitrotrijodäthylen, $C_2J_3(NO_2)$, oder mit einem Trijodvinylnitrit, $C_2J_3O.NO$, zu thun hat.

Nitrotrijodäthylen oder Trijodvinylnitrit.

Es ist auffallend, dass Berend¹⁾, der die Substanz, wenn auch in unreinem Zustande, zuerst unter Händen gehabt hat, und ebenso Nef sie für unbeständig erklären. »Der Körper«, sagt Nef, »ist unbeständig und dissociirt im Exsiccator, schneller im Sonnenlichte, in Jod und Dijodacetylen«. Meine Präparate haben sich im Exsiccator und im einfachen Standgefässe, im Dunkeln wie im zerstreuten Tageslichte stets dauernd haltbar erwiesen, wie auch die oben angeführte Analyse eines anderthalb Jahre alten Präparates zeigt. Bei starker, andauernder Belichtung färben sich die Krystalle, wie das die meisten Jodverbindungen thun, dunkler. Im Dunkeln aufgehobene Präparate zeigten selbst nach mehreren Monaten auch nicht Spuren des so intensiven Geruches von Dijodacetylen (identisch mit dem Nef'schen Dijodacetylen). Selbst nach kurzem Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Kaliumhydroxydlösung oder mit verdünnter

¹⁾ L. Berend, Ann. d. Chem. 135, 26 (1865).

alkoholischer Schwefelsäure fiel der Körper aus der Lösung auf Wasserzusatz wieder unverändert aus. Auch trat keine Veränderung auf, als eine Substanzprobe mit ätherischer Jodwasserstoffsäure drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Ebenso wenig bildete sich beim Erwärmen mit Methylalkohol Methylnitrit, wie es die Nitrite höherer Alkohole beim Erwärmen mit Methylalkohol geben. Bei mehrfachem Abrauchen mit Brom auf dem Wasserbade trat keine Veränderung ein; erst als eine Substanzprobe mit Brom im Rohre während einiger Stunden auf 100—110° erhitzt wurde, ging sie in Hexabromäthan über. Danach scheint mir, dass die bisher von mir vertretene Auffassung, die Substanz sei ein Nitrokörper, auch weiter aufrecht zu erhalten sei.

Dagegen könnte angeführt werden, dass die beim Erhitzen einer Substanzprobe mit concentrirter Kaliumhydroxydlösung erhaltene Lösung nach Ansäuern mit Essigsäure die Griess'sche Nitritreaction mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin giebt. Dieser Einwand ist aber nicht stichhaltig, da die Einwirkung des Kaliumhydroxyds unter völliger Zersetzung der Substanz, wobei sich Kaliumjodid, Kaliumjodat und Dijodacetylen bilden, vorsichgeht, sodass bindende Schlüsse auf die Constitution des Ausgangsmaterials nicht zu ziehen sind —, um so weniger, als auch Chlorpikrin und Nitromethan in gleicher Weise zersetzt, ebenfalls Nitrit geben. In der Hoffnung, die Frage durch eine Untersuchung der Reductionsproducte des Körpers (Aethylamin oder Ammoniak) endgültig lösen zu können, wurde die Reduction studirt.

Reduction des Nitrotrijodäthylens.

Eine alkoholische Lösung der gelben Krystalle blieb mit 4-procentigem Natriumamalgam bei Zimmertemperatur stehen, bis — nach etwa drei Tagen — Entfärbung eingetreten war. Die Lösung wurde destillirt, das Destillat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, eingeeengt und mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Es fiel, wie die Eigenschaften des Chlorhydrats und die Analyse des Platinsalzes zeigten, das reine Ammoniumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure aus.

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 43.9. Gef. Pt 43.4, 44.1.

Aber auch dies Resultat erweist nicht die Nitritformel der Substanz, da reines Nitroäthan, genau in gleicher Weise reducirt, ebenfalls nur Ammoniak liefert; die Analyse des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes ergab 44.0 pCt. Pt statt 43.9 pCt. Pt. Die Reduction des Nitrotrijodäthylens in saurer Lösung lieferte ebenfalls nur Ammoniak, sowohl, als Eisessig und Zinkstaub in der Hitze angewandt wurden, wie auch beim Stehenlassen einer alkoholischen Substanzlösung mit Zink und wenig Chlorwasserstoffsäure, und schliesslich beim Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure.

An einem exacten Beweise für die Nitroformel fehlt es zur Zeit also noch. Da der Substanz aber die für Nitrite so charakteristische leichte Verseifbarkeit völlig fehlt, scheint die zuerst von H. Biltz gewählte Formel eines Nitrotrijodäthylens, $CJ_2:CJ.NO_2$ zur Zeit den Eigenschaften der Substanz am besten zu entsprechen.

Dinitrodijodäthylene.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tetrajodäthylene wurde ein zweites Einwirkungsproduct beobachtet, für dessen Gewinnung sich nach vielen Versuchen die folgende Vorschrift am besten bewährt hat. 4 g Tetrajodäthylene wurden in 25 g schwach erwärmte rauchende Salpetersäure eingetragen und die Mischung auf einem siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln etwa fünfzehn Minuten erhitzt. Dann wurde mit Wasser schnell abgekühlt, die Lösung mit der abgeschiedenen Jodsäure in kaltes Wasser gegossen, die Masse mit Schwefligsäurelösung entfärbt und der gelbe Niederschlag abgesogen und gewaschen. Das Product wurde mit wenig Benzol gelöst und nach Zusatz von Ligroin, Fortkochen der Hauptmenge des Benzols, erneutem Ligroinzusatz und nochmaligem Einkochen aus der stark eingedampften Lösung in mattgelben Krystallnadelchen gewonnen. Die Ausbeute beträgt bis zu 25 pCt., ist manchmal aber auch sehr gering, wie bei einer so energischen Reaction auch kaum anders zu erwarten ist. Bei niedriger Temperatur und Abkürzung der Erhitzungsdauer erhält man Nitrotrijodäthylene, bei einer Verlängerung und bei Verarbeitung grösserer Mengen fast ausschliesslich Jodsäure.

Der neue Körper schmilzt bei $68-69^\circ$. Er ist in Benzol, Aceton, Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Ligroin. Er kann auch aus stark verdünnter Essigsäure, der man während des Auskrystallisirens zweckmässig von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, umkrystallisirt werden. Eine Molekelgewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt; sie und die Analyse ergaben die Formel eines Dinitrodijodäthylens $NO_2.JC:CJ.NO_2$.

$C_2J_2N_2O_4$. Ber. C 6.5, J 68.6, N 7.6.

Gef. » 6.6, » 68.6, 68.4, » 7.7.

Molekelgewicht. Ber. 370. Gef. 355, 363, 365.

Die Krystalle sind orangegelbe, lang säulenförmige Krystalle, begrenzt durch die beiden Längspinakoide. Die Enden zeigen meist zwei Flächen der Orthodomenzone (Endfläche und Orthodoma), Monoklin (Dr. Stolley).

Dinitrodijodäthylene löst sich in verdünnter Kaliumhydroxydlösung unter Zersetzung zu einer gelben Lösung auf, aus der beim Ansäuern nichts ausfällt. Sehr energisch geht diese Zersetzung vor sich, wenn

Dinitrodijodäthylen in concentrirte, am besten schwach erwärmte Kaliumhydroxydlösung eingetragen wird; selbst bei federmesserspitzen grossen Proben Substanz tritt unter Feuererscheinung und Fortschleudern eines Theiles der Masse eine geradezu explosionsartige Zerlegung ein.

Dinitrodijodäthylen hält sich selbst im Dunkeln nur kürzere Zeit. Nach einigen Wochen sieht man Jodkryställchen an den Wandungen der Gefässe hochsublimirt und zwischen ihnen farblose, kleine Kryställchen, wahrscheinlich Dijodacetylen.

Versuche zur bequemeren Gewinnung der Nitrojodäthylene.

Um die Ausbeute zu verbessern, wurden Versuche angestellt durch Nitrirung von Nitrojodäthylen zum Dinitrokörper zu gelangen; doch ohne Erfolg; es wurde ein Theil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen, der Rest war zersetzt. Auch durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetrajodäthylen gelang es nicht, Jodatome durch die Nitrogruppe zu ersetzen; es wurde vielmehr einfach Jod abgespalten und Silberjodid gebildet. Das daneben entstehende Dijodacetylen reagierte weiter auf Silbernitrit, wesentlich unter Bildung eines gelben, flockigen, unlöslichen Niederschlages, der aus einer schwach explosiven Verbindung von Acetylsilber und Silberjodid bestand. Ganz ähnliche, hellgelbe oder auch dunklere Substanzen wurden erhalten, als reines Dijodacetylen mit Silbernitrat oder Silberacetat in alkoholischer Lösung unter Rückfluss gekocht wurde, wobei Kohlenoxyd entw. Ein sammtschwarzer, reichlich Acetylsilber enthaltender Körper von grosser Explosivität bildete sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen mit feuchtem Silberoxyd. Da es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, einheitliche Producte zu erhalten, sondern je nach der Einwirkungszeit mehr oder weniger silberjodidreiche Mischproducte — bei langem Kochen fast reines Silberjodid — erhalten wurden, wurden diese Versuche abgebrochen.

Erwähnt seien noch Versuche, durch Behandeln von Dijodacetylen mit reinem Stickstoffdioxyd (NO_2) oder Stickstofftetroxyd (N_2O_4) unter Nitro-Addition zum Dinitrodijodäthylen zu gelangen. In allen Fällen wurde mit meist recht guter Ausbeute Nitrotrijodäthylen gewonnen; so, als eine ätherische Jodlösung mit flüssigem Stickstofftetroxyd in der Kälte versetzt wurde, oder als Stickstoffdioxyd in siedende Dijodacetylen-Ligroölnlösung eingeleitet wurde, oder als man Dijodacetylen in einer Stickstoffdioxydatmosphäre ohne Lösungsmittel stehen liess. Nur als festes Dijodacetylen in flüssiges Stickstofftetroxyd unter Eiskühlung eingetragen wurde, bildete sich binnen einer Stunde ein Gemisch von Nitrodijodäthylen und Dinitrodijodäthylen, das aber, wie schon frühere Erfahrungen gezeigt hatten, sich durch Umkrystallisiren nicht trennen liess. Der Schmelzpunkt solcher Gemische schwankte zwischen 85° und 92° ; eine bei $85-86^\circ$ schmelzende Probe zeigte bei der

Analyse einen Stickstoffgehalt von 4.4 pCt. (ber. Nitrotrijodäthylen: 3.1 pCt. N, Dinitrodijodäthylen: 7.6 N). Somit bleibt zur Darstellung des interessanten Dinitrodijodäthylens nur die oben erwähnte Methode der Einwirkung warmer, rauchender Salpetersäure auf Tetrajodäthylen.

Stickstofftetroxyd wirkt auf Tetrajodäthylen auch beimehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht ein; wird aber Tetrajodäthylen oder Dijodacetylen mit Stickstofftetroxyd im Rohre während einer Stunde auf etwa 90° erhitzt, so erhält man, neben reichlichen Mengen freien Jods, etwas reines Dinitrodijodäthylen. Jedenfalls hat sich zunächst auch Nitrotrijodäthylen gebildet, ist aber im weiteren Verlaufe der Reaction zerstört worden. Dem ganz entsprechend wird auch der Verlauf der zur Darstellung des Dinitrokörpers oben empfohlenen Nitrirung mit warmer, rauchender Salpetersäure sein; auch hier wird sich zunächst ein Gemisch von Mononitro- und Dinitro-Körper bilden, aus dem bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure der weniger widerstandsfähige Mononitrokörper, fortoxydirt wird. Auf jeden Fall entsteht der Dinitrokörper nicht durch weitere Nitrirung des Mononitrokörpers.

Die den beschriebenen Verbindungen entsprechenden Bromverbindungen, das Nitrotribromäthylen, $CBr_2:CBr.NO_2$, und das Dinitro-dibromäthylen, $CBrNO_2:CBrNO_2$, sind von R. Scholl¹⁾ bei der Destillation des Tribromtrinitroäthans aufgefunden worden; Ersteres stellt ein schweres, stechend riechendes Oel dar, Letzteres gelbliche Nadelchen, die bei 45° schmelzen. Ein Nitrotrichloräthylen ist von Hoch²⁾ aus Tetrachloräthylen mit Salpeterschwefelsäure erhalten worden, bedarf aber wohl noch einer näheren Untersuchung.

Kiel, Universitätslaboratorium.

349. Einar Biilmann: Ueber die Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid.

(Eingegangen am 11. Juli.)

In einer früheren Abhandlung³⁾ habe ich neuerdings die Resultate einiger Untersuchungen über die Einwirkung von Aethylen und Allylalkohol auf Mercurisalze veröffentlicht; es werden dabei Verbindungen von der Zusammensetzung $HO.C_2H_4.HgX$ und $C_3H_5.O.HgX$ gebildet, worin X ein elektro-negatives Ion ist. Als ich mich nun einer Untersuchung der Einwirkung von Allylalkohol auf Wasserstoffplatinchlorid

¹⁾ R. Scholl, diese Berichte 31, 650, 651 (1898).

²⁾ K. Hoch, Journ. für pract. Chemie [2], 6, 95 (1873).

³⁾ Diese Berichte 33, 1641.