

Benzoat charakterisirt wurde, und ferner geringe Mengen von Benzoesäure, Präparate, die in secundärer Reaction aus den primären Spaltungsproducten sich bildeten, in keiner Weise aber an der Deutung der Constitutionsformel irgend welche Zweifel zu erregen im Stande sind.

245. Heinrich Biltz: Aliphatische Nitrokörper.

(Eingeg. am 5. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Vor einiger Zeit hatte ich gezeigt ¹⁾, dass bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von Stickstoffdioxyd auf Tetrajodäthylen, $CJ_2:CJ_2$, Nitrokörper entstehen, die sich unter Ersatz eines oder zweier Jodatome durch Nitrogruppen bilden. Es wurden das Nitrotrijodäthylen, $CJ_2:CJ.NO_2$, und das Dinitrodijodäthylen, $NO_2.JC:CJ.NO_2$, erhalten. In gleicher Weise soll nach Hoch ²⁾ das Tetrachloräthylen unter Bildung eines Nitrotrichloräthylens, $CCl_2:CCl.NO_2$, reagiren, wenn man es in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eintropfen lässt. Eine Revision der Hoch'schen Versuche hat zu völlig abweichenden Resultaten geführt, über die in der folgenden Publication berichtet werden soll. Das von Hoch beschriebene Nitrotrichloräthylen giebt es nicht.

Dagegen gelang es leicht, zwei Nitrogruppen an das Tetrachloräthylen und an das Tetrabromäthylen anzulagern, wobei Dinitrotetrachloräthan, $NO_2.Cl_2C.CCl_2.NO_2$, und Dinitrotetrabromäthan, $NO_2.Br_2C.CBr_2.NO_2$, entstanden. Chlor und Brom werden also nicht wie das Jod durch Nitrogruppen verdrängt; sie haften eben, wie längst bekannt ist, fester am Kohlenstoff als Jod. Chlor und Brom beanspruchen ferner weniger Raum als Jod, wie schon die Existenz eines Hexachloräthans und eines Hexabromäthans zeigt, während ein ihnen entsprechendes Hexajodäthan fehlt; Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen haben aus diesem Grunde für die Aufnahme von Nitrogruppen noch genügend Platz zur Verfügung, nicht aber das Tetrajodäthylen, in das Nitrogruppen nur unter gleichzeitiger Eliminirung von Jodatomen eintreten können. Im Einklange damit steht die bemerkenswerthe Thatsache, dass Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen ihrerseits die Nitrogruppen viel schwerer addiren, als es halogenfreie, ungesättigte Körper thun; es ist Erwärmen mit reinem Stickstoffdioxyd auf etwa 50—100° im geschlossenen Rohre nöthig, um eine glatte Addition herbeizuführen, während die Reaction bei halogenfreien Kör-

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 30, 1209 [1897]; H. Biltz und E. Kedesdy, diese Berichte 33, 2190 [1900].

²⁾ K. Hoch, Journ. für prakt. Chem., [2] 6, 95 [1873].

pern wie Aethylen ¹⁾, Amylen ²⁾, Stilben ³⁾, Tolan ⁴⁾ bei Atmosphärendruck und in Gegenwart verdünnter Lösungsmittel vor sich geht.

Dinitro-tetrachlor-äthan, $\text{NO}_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NO}_2$.

Das zu den Versuchen verwandte Tetrachloräthylen entstammte zum Theile der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, zum Theile stellte ich es mir selbst aus Hexachloräthan nach der Methode von Geuther ⁵⁾ her: Hexachloräthan wurde reichlich mit Zinkgranalien gemischt und mit Wasser übergossen; etwa alle 2—3 Stdn. wurden 1—2 Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, während der Kolben zur Kühlung dauernd in Wasser stand. Nach 1—2 Tagen war alles Hexachloräthan verschwunden. Nun blieb die Mischung noch einen Tag stehen; dann wurde das gebildete Tetrachloräthylen mit Wasserdampf abdestillirt, getrocknet und fractionirt. Es ging fast alles bei 120—121° über. Bei einer zweiten Destillation lag der Siedepunkt scharf bei 121° (765 mm Druck). Die Ausbeute war quantitativ.

Je 5 g Tetrachloräthylen wurden mit ungefähr je 8 g reinem Stickstoffdioxid ⁶⁾ während 3 Stdn. im Rohre auf 100° erhitzt. Nach völligem Erkalten wurden die Röhren, in denen dann kein oder nur ein sehr geringer Ueberdruck herrschte, geöffnet, der Inhalt in eine Schale gegossen und der Stickstoffdioxidüberschuss bei Zimmertemperatur abdestillirt. Der feste, weisse Rückstand wurde in niedrig siedendem Ligroin, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, unter schwachem Erwärmen aufgenommen und unter Abdunsten des Lösungsmittels krystallisirt. Ein Erwärmen der Lösung über 60° ist zu vermeiden, da sich sonst Stickstoffdioxid abspaltet.

Der Körper scheidet sich in unregelmässigen, gefiederten Blattaggregaten, die keine gerade Begrenzung zeigen, aus. Die Krystalle sind biegsam und auch nach mehrfachem Umkrystallisiren etwas klebrig zusammenbackend. Sie riechen unangenehm chlorpikrinartig. Im geschlossenen Röhrechen schmelzen sie unter Zersetzung bei 143—144° (am kurzen Thermometer). Beim Erhitzen im offenen Röhrechen beginnen sie von etwa 130° ab, reichlich rothe Dämpfe von Stickstoffdioxid zu entwickeln, und der Schmelzpunkt liegt niedriger.

¹⁾ A. Semenov, Jahresbericht für 1864, 480.

²⁾ F. Guthrie, Ann. d. Chem. 119, 84 [1861].

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 18, 2438 [1885]; Jul. Schmidt, diese Berichte 34, 3536 [1901].

⁴⁾ Jul. Schmidt, diese Berichte 34, 619 [1901].

⁵⁾ A. Geuther, Ann. d. Chem. 107, 212 [1858].

⁶⁾ Das Stickstoffdioxid wurde durch Sättigen des aus Arsenitoxid und Salpetersäure erhaltenen und als Dampf mit Calciumnitrat getrockneten Rohproducts mit Sauerstoff erhalten.

Das Dinitrotetrachloräthan ist in Aether und Benzol sehr leicht löslich; in Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln durch Wasserzusatz in Krystallen gewinnen. Das beste Krystallisationsmittel ist niedrig siedendes Ligroin.

0.1706 g Sbst.: 16.0 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1543 g Sbst.: 0.3430 g AgCl.

$C_2Cl_4N_2O_4$. Ber. N 10.9, Cl 55.0.
Gef. » 10.7, » 55.0.

Dasselbe Dinitrotetrachloräthan entsteht, wenn man Tetrachloräthylen mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur bis zur Lösung stehen lässt, was mehrere Tage dauert, und dann mit Wasser ausfällt; doch ist die erst empfohlene Darstellungsmethode vorzuziehen.

Dinitrotetrachloräthan ist — allerdings mit geringer Ausbeute — zuerst von Kolbe¹⁾ dadurch gewonnen worden, dass er die aus Arsen-trioxyd und Salpetersäure gewonnenen Stickstoffoxyde unter Druck bei etwa 110—120° auf Tetrachloräthylen einwirken liess. Hierbei wurde ein erheblicher Theil des Tetrachloräthans zu Kohlenstoffoxychlorid oxydirt, das beim Oeffnen des Rohres in Strömen entwich. Die gute Ausbeute an reinem Producte und das Fehlen jedes Nebenproducts bei meiner Vorschrift erklärt sich offenbar durch die Anwendung reinen Stickstoffdioxyds und einer um 10—20° niedrigeren Temperatur.

Tetrabromäthylen, $Br_2C:CBr_2$.

Zur Gewinnung von Tetrabromäthylen wurde zunächst Hexabromäthan dargestellt und zwar durch drei Mal zehnstündiges Erhitzen von je 20 g Tetrabromäthan (aus Acetylen und Brom) mit je 30 g Brom in Einschlussröhren. Am ersten Tage wurde auf 160—170°, am zweiten auf 180—190°, am dritten auf 200—205° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren über Nacht wurde je der starke Druck herausgelassen und der in der Flüssigkeit gelöst gebliebene Bromwasserstoff durch Erwärmen der Röhren im Wasserbade grösstentheils entfernt. Zuletzt wurde der Inhalt der Röhren vereint im Eisschranke stehen gelassen und die Krystallmasse auf Thon abgesaugt. Dies Rohproduct von Hexabromäthan wurde durch Krystallisiren aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in grossen Tafeln rein gewonnen, die sich bei etwa 200° unter Bromabspaltung zersetzen.

Das durch einmaliges Krystallisiren genügend gereinigte Hexabromäthan wurde aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei es in Brom und Tetrabromäthylen zerfiel. Durch Wiederholung der Destillation, wobei das Destillat direct in verdünnte Natriumhydroxydlösung tropfte, wurde die Zersetzung vollendet. Das so erhaltene Rohproduct wurde zwei Mal aus verdünntem Alkohol krystallisirt, wodurch kleine Mengen

¹⁾ H. Kolbe, diese Berichte 2, 326 [1869].

ölicher Verunreinigungen entfernt wurden. Tetrabromäthylen krystallisirt in grossen, aber sehr dünnen Tafeln, die sich aus kleinen Blättchen farnkrautähnlich zusammensetzen. Die Kanten der Tafeln sind nicht gerade. Der Schmelzpunkt lag bei $56\frac{1}{2}$ — $57\frac{1}{2}$ °, der Siedepunkt bei 226—227° (Th. i. D.). Beim Aufbewahren in einer Flasche sublimirt das Tetrabromäthylen zum Theile in den kälteren Theil der Flasche zu derben, kleinen Krystalltafeln von starker Lichtbrechung oder zu dünnen Tafelaggregaten.

Nach dieser Methode wurden aus 72 g Tetrabromäthan, das durch Einleiten von Acetylen in Brom leicht erhalten werden kann und zu vorliegendem Zwecke nicht erst durch Vacuumdestillation gereinigt wurde, 56 g reinsten Tetrabromäthylens gewonnen, d. h. etwa 80 pCt. der berechneten Menge.

Dinitro-tetrabrom-äthan, $\text{NO}_2 \cdot \text{Br}_2\text{C} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$.

Je 5 g Tetrabromäthylen wurden mit je 5 g Stickstoffdioxyd drei Stunden im Rohre auf 50—60° erhitzt. Beim Oeffnen der abgekühlten Rohre war kein Druck in ihnen. Der nach dem Abdunsten des überschüssigen Stickstoffdioxyds bleibende, fast quantitative Rückstand wurde aus viel niedrig siedendem Ligroïn unter Vermeidung einer bis zum Aufkochen gehenden Erwärmung krystallisirt, wobei federige Krystallaggregate ohne geradlinige Begrenzung entstanden; sie waren biegsam, aber nicht klebend, und besaßen einen deutlichen, dem Dinitrotetrachloräthan ähnlichen, aber schwächeren Geruch, der stark an Chlorpikrin erinnerte, jedoch die Schleimhäute kaum mehr reizte.

Dinitrotetrabromäthan ist in Alkohol und Benzol leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich. Es schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 154—156° (am kurzen Thermometer) unter Aufschäumen und starker Entwicklung rother Dämpfe. Bei langsamem Erhitzen erweicht die Substanz schon einige Grade früher; rothe Dämpfe treten regelmässig etwa zehn Grad unter dem eigentlichen Schmelzpunkte auf.

0.3114 g Sbst.: 0.0611 g CO_2 , 0.0058 g H_2O . — 0.1920 g Sbst.: 10.5 cem N (14.5°, 750.5 mm). — 0.1547 g Sbst.: 0.2666 g Ag Br. — 0.1747 g Sbst.: 0.3018 g Ag Br.

$\text{C}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 5.5, H 0.0, N 6.4, Br 73.4,
Gef. » 5.3, » 0.2, » 6.3, » 73.3, 73.5.

Diphenyl-dinitro-dichlor-äthan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO}_2)\text{C} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_2$.

Je 5 g Diphenyldichloräthylen wurden mit je 6 g Stickstoffdioxyd im Rohre auf 50—60° während 3—4 Stunden erhitzt. Die Röhren zeigten beim Oeffnen sehr geringen Druck. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Stickstoffdioxyds blieb ein gelbliches, dickes Oel zurück, das nicht erstarrte. Es wurde durch längeres Stehenlassen mit

Calciumchlorid getrocknet, wobei es sich etwas dunkler färbte. Mit Alkohol und Eisessig mischte es sich in jedem Verhältnisse und schied sich auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Beim Versuche, es zu destilliren, zersetzte es sich unter Stickstoffdioxydentwicklung. Eine weitere Reinigung war also nicht möglich. Das Oel besass einen sehr unangenehmen, chlorpikrinartigen Geruch.

0.2414 g Sbst.: 17.0 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_4$. Ber. N 8.2. Gef. N 8.3.

Diese Verbindung besitzt insofern ein grösseres Interesse, als in ihr an dem einen der beiden Aethan-Kohlenstoffatome neben der Nitrogruppe zwei Phenylreste Platz finden. Das Raumbedürfniss einer Phenylgruppe ist demgemäss geringer als das eines Jodatoms. Nun hat Schmidt¹⁾ festgestellt, dass Tolan nur zwei Nitrogruppen zu addiren vermag, wobei das symmetrische Diphenyldinitroäthylen sich bildet. Da ferner mehrere Nitrogruppen am selben Kohlenstoffatome stehen können, wie die Existenz des Nitroforms, des Tetranitromethans, des Trinitromethans und des Trinitrottribromäthans beweist, ist es sehr wahrscheinlich, dass das Diphenyldinitroäthylen unter geeigneten Bedingungen noch weitere zwei Nitrogruppen zu addiren fähig sein wird.

Phenyl-dichlor-äthylen²⁾ und Stickstoffdioxyd.

Stickstoffdioxyd wirkt schon bei Zimmertemperatur auf Phenyl-dichloräthylen, $C_6H_5.CH:CCl_2$, ein, doch gelang es mir nicht, beide zum Phenyldinitrodichloräthylen zusammenzulagern, weder beim Mischen beider für sich in der Kälte oder beim Erhitzen auf etwa 50°, noch in Gegenwart von Lösungsmitteln. Doch fand Reaction statt, wie die Selbsterwärmung beim Mischen zeigte. Wurden beide Stoffe im Einschliessrohr auf 80—100° erhitzt, so gingen Oxydation und Nitrirung vor sich; es entstand ein Gemisch von Benzoësäure und *p*-Nitrobenzoësäure, die durch Wasserdampfdestillation zu trennen waren. Die Benzoësäure schmolz bei 120—121°; sie zeigte die bekannten Lösungsverhältnisse und beim Erhitzen den charakteristischen Geruch. Die *p*-Nitrobenzoësäure liess sich aus Benzol gut umkrystallisiren; sie schmolz bei 237—238° und zeigte einen Stickstoffgehalt von 8.3 pCt. (ber. 8.4 pCt. Stickstoff).

Phenyl-trichlor-äthylen³⁾ und Stickstoffdioxyd.

Phenyltrichloräthylen reagirte bei Zimmertemperatur nicht merklich mit Stickstoffdioxyd. Erst bei 100° ging Reaction vor sich; doch

¹⁾ J. Schmidt, diese Berichte 34, 619 [1901].

²⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 268 [1897].

³⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 270 [1897].

gelang es nicht, aus dem stark nach Chlorpikrin riechenden Reactions-producte ein Phenyl-dinitro-trichloräthylen zu isoliren; es wurden nur Benzoesäure und *p*-Nitrobenzoesäure nachgewiesen.

Wahrscheinlich wirkt Stickstoffdioxyd auf das Phenyl-dichloräthylen und das Phenyl-trichloräthylen in der in der folgenden Abhandlung bei anderen Körpern beschriebenen Weise oxydirend und umlagernd ein, sodass zunächst Phenyl-chloressigsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot Cl$, und Phenyl-dichloressigsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot Cl$, entstehen. Als die Versuche mit Phenyl-dichloräthylen und Phenyl-trichloräthylen ausgeführt wurden, war diese Reaction von mir noch nicht erkannt. Eine Wiederholung der Versuche, zu der es zur Zeit an dem nicht leicht zu beschaffenden Ausgangsmateriale fehlt, wird jetzt leicht Klarheit schaffen können.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

246. Heinrich Biltz: Ueber die Oxydation von Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen.

(Eingeg. am 5. April 1902; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist darauf hingewiesen worden, dass einer Angabe von Hoch¹⁾ zu Folge Tetrachloräthylen beim Eintragen in ein abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eines der Chloratome durch eine Nitrogruppe ersetzen und Trichlornitroäthylen, $Cl_2C : CCl \cdot NO_2$, geben soll. Nach den in der vorhergehenden Abhandlung niedergelegten Untersuchungen über Tetrachloräthylen und seine Nitro-Addition war diese Angabe recht unwahrscheinlich und forderte zu einer Wiederholung der Hoch'schen Versuche heraus.

Genau der Hoch'schen Vorschrift zu Folge wurde ein Gemisch von 60 g concentrirter Schwefelsäure und 60 g rother rauchender Salpetersäure mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Während einer halben Stunde tropften 20 g reines Tetrachloräthylen ein. Nach weiter einer halben Stunde liess ich das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und schüttelte tüchtig um, wobei die Masse sich zu erwärmen begann und offenbar Reaction vor sich ging. Unter Kühlung mit Wasser wurde oftmals umgeschüttelt und die Schichten nach etwa zwei Stunden im Scheidetrichter getrennt. Die Oelschicht wog 20 g. Dass eine Reaction vor sich gegangen war, zeigte sich, ausser an der erwähnten Erwärmung, auch daran, dass das Säuregemisch beim Ver-

¹⁾ K. Hoch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 95 [1873].