

samer. Es gelang aber nicht, krystallisirende Bromderivate zu gewinnen. Bei Behandlung von Breïnacetat mit Jodlösung nach v. Hübl wurde keine »Jodzähl« erhalten. Wahrscheinlich enthält daher das Breïn keine Aethylenbindung.

Breïn ist vielleicht auch deshalb von einigem Interesse, weil es wohl der erste bekannte zweiwerthige Harzalkohol ist. Mit den einwerthigen Amyrinen des Elemiharzes ist es wahrscheinlich nahe verwandt. Wenn die hier angenommene Formel $C_{30}H_{48}(OH)_2$ richtig ist, kann es vielleicht als ein Oxy-amyrin bezeichnet werden. Bestimmt verschieden ist es aber vom eingangs erwähnten, künstlichen Oxy-amyrin, $C_{30}H_{47}O.OH$, das durch Oxydation von α -Amyrinacetat mit Chromsäure erhalten worden ist. Letzteres enthält nämlich nur ein Hydroxyl, und das zweite Sauerstoffatom, welches hier H_2 im Amyrin ersetzt hat, ist wahrscheinlich, wie z. B., im Cineol durch »Brückenbindung« gebunden.

Breïn erinnert weiter an den zweiwerthigen, phyosterinartigen Pflanzenalkohol Arnisterin oder Arnidiol, $C_{28}H_{46}O_2$, das vor kurzem von Klobb¹⁾ aus den Blüten von *Arnica montana* isolirt worden ist.

Ultuna bei Upsala, Juni 1906.

392. A. Hantzsch und K. S. Caldwell: Bildung von *aci*-Nitroformester.

(Eingegangen am 19. Juni 1906.)

Die vor kurzem entdeckten *aci*-Nitrophenolester haben begreiflicher Weise zu Versuchen geführt, die daselbst nachgewiesene Isomerie von farblosen und farbigen Estern einer tautomeren Wasserstoffverbindung auch bei anderen farblosen Pseudosäuren aufzufinden, die gleich den Nitrophenolen unter Atomverschiebung farbige Salze und farbige Ionen bilden. Ein solcher, allerdings nur indirecter Nachweis ist beim Nitroform gelungen. Dasselbe ist nach meinen Untersuchungen²⁾ im undissociirten Zustande als Pseudosäure echtes, farbloses Trinitromethan, aber mit sehr grosser Tendenz zur Ionisationsisomerie begabt, da es schon weitgehend durch Wasser in die gelben Ionen der echten Säure, des *aci*-Nitroforms, und vollständig durch Alkalien in die gleich constituirten gelben *aci*-Nitroformsalze übergeht.

¹⁾ Compt. rend. 138, 763 [1904]; 140, 1700 [1905].

²⁾ Diese Berichte 32, 628 [1899].

Den beiden tautomeren Formen der Wasserstoff-Verbindung, die als bewegliches Gleichgewicht in allen gelben Nitroformlösungen existiren:

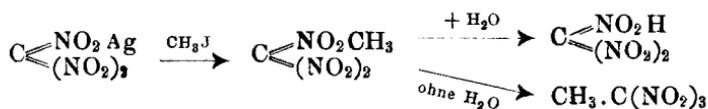


sollen zwei isomere Ester entsprechen:



Von denselben ist der Erstere, der Kohlenstoffester, als Trinitroäthan die farblose, stabile Form, die dementsprechend auch bei der Alkylierung des Silbersalzes nach den bisherigen Versuchen allein entsteht. Der labile Sauerstoffester, der wie die farbigen *aci*-Nitrophenol-ester auch farbig sein sollte, ist bisher bei dieser Reaction noch nicht nachgewiesen. Dennoch ergab die genauere Verfolgung der in der Nitrophenolreihe zu den *aci*-Estern führenden Reaction (Silbersalz + Jodmethyl) auch beim Nitroform eine auf die Bildung des *aci*-Esters hinweisende Beobachtung: Wie aus Nitrophenolsilber durch Alkylierung regelmässig eine kleine Menge freies Nitrophenol entsteht, so bildet sich analog aus Nitroformsilber stets etwas freies Nitroform, dessen Entstehung auch hier wohl nur als Verseifungsproduct des *aci*-Esters gedeutet werden kann, zumal sich ja die *aci*-Nitrophenolester thatsächlich durch Wasser sehr rasch verseifen, Wasser aber hier deshalb nicht ausgeschlossen werden kann, weil Nitroformsilber überhaupt nur als krystallwasserhaltiges Salz existirt. Die von dieser Annahme ausgehenden Versuche haben auch ergeben, dass die Menge des freien Nitroforms bei sinkender Temperatur zunimmt, also auch hierbei die Menge des *aci*-Esters zunehmen würde; sie führten bei etwa -75^0 zu einem Additionsproducte $\text{C} \begin{array}{l} \leq \text{NO}_2\text{Ag} \\ \leq (\text{NO}_2)_2 \end{array} . 2 \text{CH}_3\text{J}$, das zwar unter wasserfreien, indifferenten Flüssigkeiten bei steigender Temperatur und im trocknen Zustande explosionsartig in Trinitroäthan übergeht, aber unter wasserhaltigen Flüssigkeiten auffallender Weise quantitativ Nitroform liefert. Dagegen erhält man durch Alkylierung des ätherlöslichen Silbernitroform-Hydrats in diesem Mittel oder in wässriger bezw. alkoholischer Lösung, auch bei derselben Temperatur, bei der die feste Verbindung Nitroform liefert, fast quantitativ Trinitroäthan und nur Spuren von Nitroform. Diese auffallend verschiedenen Umsetzungen können nur so erklärt werden: Gelöstes Nitroformsilber reagirt mit Jodmethyl fast nur in Form seiner Ionen. Das Nitroformion $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ hat zwei anlagerungsfähige Stellen, die eine am Sauerstoff, die andere am Kohlenstoff. Wird Methyl addirt, so kann es a priori sowohl an den Sauerstoff treten und *aci*-Nitroformester bilden, als auch an den Kohlenstoff treten und Trinitroäthan erzeugen.

Da nun aber letzteres der stabile Ester ist, wird unter diesen Bedingungen fast ausschliesslich Trinitroäthan gebildet, und es treten unter diesen Umständen nur Spuren des *aci*-Esters, oder vielmehr seines Verseifungsproductes, auf. Das feste Additionsproduct $C \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \text{ Ag} \\ \text{(NO}_2)_2 \end{smallmatrix} \cdot 2 \text{CH}_3 \text{J}$ kann dagegen nur intramolekular, im undissociirten Zustande sich umsetzen; es wird also das noch direct am Sauerstoff fixirte Silber durch Methyl ersetzt und so primär ausschliesslich *aci*-Nitroformester, $C \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \text{ CH}_3 \\ \text{(NO}_2)_2 \end{smallmatrix}$, erzeugt. Dieser ist aber in freiem Zustande noch unbeständiger als der *aci*-Trinitrophenoläther; ist Wasser zugegen, so wird er zu freiem Nitroform verseift; ist Wasser völlig abwesend, so isomerisirt er sich spontan zu Trinitroäthan:



Da unter solchen Verhältnissen die Isolirung des *aci*-Nitroformesters aussichtslos erscheinen musste, wurden die weiteren Versuche aufgegeben. Doch ist damit wenigstens die primäre Bildung und vorübergehende Existenz des *aci*-Nitroformesters indirect nachgewiesen.

Das erwähnte Additionsproduct könnte an sich nicht nur *aci*-Nitroformsilber-Di-jodmethyl, $C(\text{NO}_2)_3 \text{Ag} \cdot 2 \text{CH}_3 \text{J}$, sondern auch *aci*-Nitroformester-Jodsilber-Jodmethyl, $C(\text{NO}_2)_3 \text{CH}_3 \cdot \text{AgJ} \cdot \text{CH}_3 \text{J}$, sein; doch ist diese letztere Auffassung aus den im experimentellen Theil enthaltenen Gründen ausgeschlossen.

Experimentelles.

Die zum Trinitroäthan führende Alkyilirung von Nitroformsilber bei gewöhnlicher Temperatur ist schon früher beschrieben worden¹⁾. Fügt man dazugegen bei etwa -75° (im Aether-Kohlensäuregemisch) zu der ätherischen Lösung des Nitroformsilberhydrats überschüssiges Jodmethyl, so beginnt augenblicklich die Ausscheidung intensiv gelber Kryställchen, die nach kurzer Zeit vollendet ist. Dieselben sind

aci-Nitroformsilber-Jodmethyl, $C(\text{NO}_2)_3 \text{Ag} \cdot 2 \text{CH}_3 \text{J}$.

So haltbar dieses Additionsproduct bei tiefer Temperatur ist, so unbeständig ist es bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Abfiltriren und Trocknen zersetzt es sich regelmässig spontan unter schwacher Explosion. Die gelben Krystalle zerspringen unter Krachen, verbei-

¹⁾ Hantzsch und Rinkenberger, diese Berichte 32, 636 [1899].

ten dabei einen Rauch von Trinitroäthan und sind dann in ein Gemisch dieses Nitrokörpers mit Jodsilber umgewandelt. Unter solchen Umständen konnten die Krystalle unmöglich abgewogen und direct analysirt werden. Ihre Zusammensetzung wurde folgendermaassen ermittelt:

1. Indirecte Analyse. Die bei -75° erzeugten Krystalle wurden mit Aether von gleicher Temperatur ausgewaschen und dann sofort in stark abgekühlten, wasserhaltigen Alkohol geworfen, worin sie sich sehr rasch zersetzen. Reines Wasser zu nehmen, ist deshalb unthunlich, weil die Krystalle alsdann nicht sofort untersinken und sich auch bei der relativ hohen Temperatur von 0° sehr rasch zersetzen. Nachdem der Inhalt des Stöpselglases gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, wurde vom Jodsilber direct in eine Silbernitratlösung filtrirt, über Nacht stehen gelassen, das hierdurch aus dem Jodmethyl gebildete Jodsilber wieder abfiltrirt und nunmehr das entstandene freie Nitroform (eventuell nach Entfernen des Silbersalzes durch Chlorkaliumlösung) mit Natron auf den neutralen Punkt titirt. Hierbei ergab sich: Direct ausgeschiedenes $\text{AgJ} = 0.3388 \text{ g}$; AgJ aus $\text{CH}_3\text{J} = 0.3401 \text{ g}$; $(\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{H})$ entsprechend 18.9 ccm NaOH ; berechnet aus der Menge des AgJ 18.0 ccm . Die Verbindung enthält also auf 1 Atom Silber 2 Atome Jod und 1 Mol. $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{H}$.

2. Annähernd directe Analyse bei ca. -7° (im Freien bei Winterkälte) ausgeführt. Die mit Aether bei etwa -75° gewaschenen Krystalle wurden in ein Stöpselglas mit wässrigem Alkohol geworfen, das mit seinem Inhalt vor- und nach-her gewogen wurde. Danach betrug die Menge der Verbindung (sehr annähernd) 0.429 g . Das nach dem Stehen abfiltrirte Jodsilber wog 0.1826 g , während nach obiger Formel sich ergeben sollten 0.1858 g . Im Filtrat wurden Jodmethyl und Nitroform gemeinsam bestimmt. Die Flüssigkeit wurde im verschlossenen Kolben bei etwa 40° mit einer bestimmten Menge ($23.3 \text{ ccm } n_{10}$) Natron 2 Tage lang digerirt, und dann das von dem Nitroform und durch Verseifung des Jodmethyls nicht neutralisirte, unverändert übrig gebliebene Natron zurücktitirt. Gefunden wurden so als restirend $15.74 \text{ ccm } n_{10}\text{-Natron}$; berechnet auf die obige Menge der Krystalle 15.81 ccm in sehr guter Uebereinstimmung mit obiger Formel.

Es war nur noch zu entscheiden, ob die Verbindung statt der obigen Formel $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Ag} \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$ nicht vielmehr der Formel $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3 \cdot \text{AgJ} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ entspricht, also ob sie nicht statt Nitroformsilber-Di-jodmethyl vielmehr eine Verbindung von 1 Mol. *aci*-Nitroformmethyl ester mit 1 Mol. Jodsilber und 1 Mol. Jodmethyl sei. Diese Annahme ist jedoch dadurch ausgeschlossen, dass die gelben Krystalle selbst bei -75° sich aus der ätherischen Lösung von Nitroformsilber + Jodmethyl sehr rasch (in einigen Secunden) ausgeschieden haben, während dieselbe Lösung, wenn sie nur auf etwa -30° abgekühlt wird, klar bleibt und erst bei etwa -10° langsam Jodsilber abscheidet. Es krystallisirt also bei sehr tiefer Temperatur nur die additiv gebildete Molekularverbindung, weil sie alsdann äusserst schwer

löslich ist; die eigentliche Umsetzung und Alkylierung, die bereits vollzogen sein müsste, wenn die gelben Krystalle ein Derivat des *aci*-Nitroformesters von der Formel $C(NO_2)_3CH_3 \cdot AgJ \cdot CH_3J$ wären, vollzieht sich thatsächlich viel langsamer und erst bei viel höherer Temperatur.

Nitroformsilber-Jodmethyl hält sich nicht nur bei -70° unter der Flüssigkeit beliebig lange, sondern bleibt auch noch bei 0° anscheinend unverändert. Zwischen $+6^\circ$ bis $+8^\circ$ zersetzt es sich dagegen spontan, gleichviel ob es sich unter einer indifferenten Flüssigkeit oder an der Luft befindet: die Krystalle zersetzen sich alsdann explosionsartig glatt in Trinitroäthan und Jodsilber. Dagegen liefern die Krystalle unter wasserhaltigen Flüssigkeiten auch weit unter 0° fast ebenso glatt Nitroform.

Zur möglichst quantitativen Bestimmung der aus der festen Doppelverbindung hervorgehenden Producte (Nitroform bezw. Trinitroäthan) und der zum Vergleich daneben untersuchten Alkylierungsproducte von Nitroformsilberlösungen durch Jodmethyl wurde so verfahren:

Nach vollendeter Reaction, die sich natürlich je nach der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels mehr oder minder rasch vollzieht und deren Ende sich durch die vollendete Ausscheidung des Jodsilbers zu erkennen giebt, wurde abfiltrirt, im Rückstande das etwa vorhandene Trinitroäthan durch Aether extrahirt und nach dessen Verdunsten sofort rein vom Schmp. 57° erhalten und gewogen, wobei freilich der durch die Flüchtigkeit des Nitrokörpers bedingte Verlust unberücksichtigt bleiben musste. Das Filtrat wurde, wenn rein wässrig, mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether oder Benzol wiederholt so lange extrahirt, bis eine Probe der wässrigen Schicht beim Alkalisiren sich nicht mehr gelb färbte; im Extract wurde das Nitroform aus der Lösung durch alkoholisches Kali oder Ammoniak gefällt und in Form dieser Salze gewogen; noch zweckmässiger aber durch Pyridin in das aus Wasser umkrystallisirbare Pyridinsalz verwandelt, das sich in wässriger Lösung mit Natron und Phenolphthaleïn scharf titriren lässt, z. B.

0.1678 g Nitroformpyridin erforderten 9.65 ccm NaOH; ber. 9.66 ccm.

0.1830 » » » 10.51 » » » 10.54 »

Wurde die Zersetzung bezw. Alkylierung in Methyl- oder Aethyl-Alkohol vorgenommen, so musste natürlich vorher der Alkohol im Vacuum grösstentheils entfernt bezw. die Mischung mit Wasser verdünnt werden, wogegen sich bei Anwendung indifferenten Medien (Aether oder Benzol) das Nitroform aus dem Filtrat vom Jodsilber durch Wasser bis zum Verschwinden der gelben Farbe extrahiren und dann titriren liess. Die gelben Krystalle von Nitroformsilber-Jodmethyl

wurden wegen ihrer Explosibilität unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Kältegemisch von -75° und Auswaschen mit Aether von gleicher Temperatur in die auf etwa -20° abgekühlten Flüssigkeiten geworfen; die Reaction des Gemisches (Nitroformsilber + Jodmethyl) wurde dann bei möglichst derselben Temperatur vollzogen. Auf diese Weise wurden die folgenden Resultate gewonnen, die der besseren Uebersicht wegen neben einander gestellt sind.

Gemisch $C(NO_2)_3 Ag \cdot H_2O + 2 CH_3J$.

In Wasser bei 0° rasch reagirend:
Aus 5 g Silbersalz:

2.8 g $CH_3 \cdot C(NO_2)_3$

0.3 g $K \cdot C(NO_2)_3$

oder in Procenten:

88 pCt. $CH_3 \cdot C(NO_2)_3$

8 » $HC(NO_2)_3$

4 • Verlust.

In fast absolutem Methyl- und Aethyl-
Alkohol:

bei -10° bis -15° langsam reagirend.
Nach ca. 1 Stunde:

Trinitroäthan fast quantitativ.

Nitroform in kleiner Menge.

In absolutem Aether
zwischen 0° und $+6^{\circ}$: Reaction nach
einigen Minuten vollendet. Wässriges
Extract schwach gelb und schwach
sauer (Nitroform). Rückstand im
Aether oder Benzol: Reines Trinitro-
äthan; also:

Trinitroäthan: fast 100 pCt.

Nitroform: Spuren.

Verbindung $C(NO_2)_3 Ag \cdot 2 CH_3J$.

Unter reinem Wasser kann die Ver-
bindung nicht untersucht werden, da
sie sich schon beim Werfen auf Eis
zersetzt. Dafür ergab die Reaction
unter wässrigem Alkohol, der auf
 -15° abgekühlt war:

Trinitroäthan: Nichts.

Nitroform: 100 pCt.

Unter fast absolutem Methyl- und
Aethyl-Alkohol:

bei etwa -10° sich langsam zersetzend.
Nach etwa 1 Stunde:

Trinitroäthan: Nichts.

Nitroform fast 100 pCt.

Unter absolutem Aether, Benzol und
Ligroin

sind die Krystalle auch über 0° kurze
Zeit beständig; sie zersetzen sich unter
diesen Flüssigkeiten bei etwa $+6^{\circ}$
plötzlich, aber nicht explosionsartig.
Wegen der völligen Abwesenheit von
Wasser gar keine Verseifung, sondern
nur Isomerisation des *aci*-Esters, also:

Trinitroäthan: 100 pCt.

Nitroform: Nichts.

Diese Versuche zeigen also evident: Die feste Verbindung ($CN_3O_6 Ag \cdot 2 CH_3J$) reagirt zwar bei Ausschluss von Wasser ebenso wie das gelöste Gemisch ($CN_3O_6 Ag + 2 CH_3J$), liefert also ebenfalls glatt Trinitroäthan, aber bei Anwesenheit von Wasser ganz anders; denn während das Gemisch auch dann fast nur Trinitroäthan liefert, bildet die Doppelverbindung quantitativ Nitroform, und zwar als Verseifungsproduct des primär entstehenden *aci*-Nitroformesters.

Jodäthyl gab mit Nitroformsilber bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung langsamer als Jodmethyl eine Fällung von Jodsilber; das zugleich gebildete, noch nicht beschriebene Tri-

nitropropan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, bildete ein Oel von salpetrigsäure-ähnlichem Geruch, das nicht weiter untersucht wurde. Dagegen schied sich aus derselben Lösung ($\text{CN}_3\text{O}_6\text{Ag} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) bei -70° keine gelbe Doppelverbindung, sondern höchstens (bei grösserer Concentration) festes, farbloses Jodäthyl ab. Wohl aber entstand bei dieser tiefen Temperatur aus Benzyljodid die analoge Doppelverbindung, die jedoch noch unbeständiger war, als das Methyljodidproduct, da es sich augenblicklich an der Luft, selbst bei etwa -7° unter Explosion zersetzte. Allyljodid reagirte analog wie Benzyljodid; die gelbe Doppelverbindung fiel bei -75° noch rascher aus, zersetzte sich aber noch rascher, so z. B. unter Aether schon bei -10° . Die erhaltenen Trinitroderivate wurden nicht untersucht.

393. A. Hantzsch: Trinitromethan und Triphenylmethan.

(Eingegangen am 19. Juni 1906.)

Die Derivate des Trinitromethans und die des Triphenylmethans zeigen nicht nur eine formelle, sondern auch eine weitgehende chemische Analogie, die wegen der Wichtigkeit der Triphenylmethanderivate für die Theorie der Farbstoffe und auch wegen der Eigenartigkeit des durch Gomberg's ausgezeichnete Untersuchungen bekannt gewordenen »freien Triphenylmethyls« um so mehr hervorgehoben zu werden verdient, als sich aus der sicher bestimmten Constitution der farbigen Trinitromethanderivate auch neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der noch unsicheren Constitution der farbigen Triphenylmethanderivate ergeben.

Die Analogie zwischen der Trinitroreihe und der Triphenylreihe zeigt sich zunächst höchst charakteristisch in der Erfolglosigkeit der folgenden von Hrn. K. S. Caldwell angestellten Versuche zur Isolirung des Hexanitroäthans, $(\text{NO}_2)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, die den bekannten wichtigen Versuchen Gomberg's zur Isolirung des Hexaphenyläthans, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, vergleichbar sind.

Bei der grossen Reactionsfähigkeit des Nitroformsilbers, das auch in indifferenten (ätherischen) Lösung selbst weit unter 0° mit Alkylhaloïden schnell und glatt Jodsilber und Trinitroäthane erzeugt, war eine analoge Reaction auch mit freiem Jod zu erwarten, die zum Hexanitroäthan führen sollte:



Allein die Umsetzung führt nicht zum Hexanitrokörper, sondern zu dem bisher noch unbekanntem Jodpikrin:

