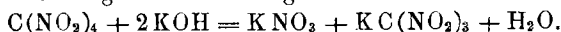


54. Erich Schmidt: Über die Konstitution des Tetranitro-methans.

(Eingegangen am 23. April 1918.)

Das Tetranitro-methan wurde von Schischkoff¹⁾ entdeckt und von ihm als Vierfach-Nitrokohlenstoff, $C(NO_2)_4$, beschrieben. Die gleiche Konstitution wurde auch von Hantzsch und Rinkenberg²⁾ angenommen, die das Verhalten von Tetranitro-methan gegenüber Alkali untersuchten. Eine von der Ansicht dieser Autoren abweichende Konstitutionsformel für Tetranitro-methan, über die weiter unten berichtet wird, wurde von Willstätter und Hottenroth³⁾ gelegentlich des Studiums am Brom-nitro-malonester aufgestellt.

Mittels wäßriger Kalilauge erhielten Hantzsch und Rinkenberg⁴⁾ aus Tetranitro-methan unter Eliminierung einer Nitrogruppe als Nitrat nach folgender Gleichung Nitroform-kalium:

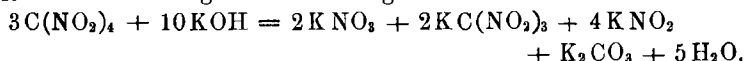


Außer Nitroform-kalium und Kaliumnitrat finden sich nun, wie unten gezeigt wird, bei der Einwirkung wäßrigen Alkalis auf Tetranitro-methan als weitere Spaltprodukte noch Kaliumnitrit⁵⁾ und Kaliumcarbonat. Diese beiden Verbindungen sind aus Tetranitro-methan durch Abspaltung sämtlicher Nitrogruppen entstanden:



Die Spaltung des Tetranitro-methans durch wäßriges Alkali verläuft demnach in zweifacher Weise, als Nitroform- und als Kohlensäure-Spaltung.

Nachdem es mir gelungen war, Bestimmungsmethoden für die bei der Zersetzung von Tetranitro-methan auftretenden Spaltprodukte zu finden, konnte ermittelt werden, daß Tetranitro-methan durch $\frac{2}{10}$ -Alkali nach folgender Gleichung zerfällt:



Die Gleichung läßt erkennen, daß $\frac{2}{3}$ des angewandten Tetranitro-methans der Nitroform-Spaltung, $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure-Spaltung unterliegen.

Von der Konzentration des Alkalis ist nun das zahlenmäßige Verhältnis beider Spaltungen abhängig. Um dieses Verhältnis zu bestimmen, genügt es, den Betrag der Kohlensäure-Spaltung zu messen,

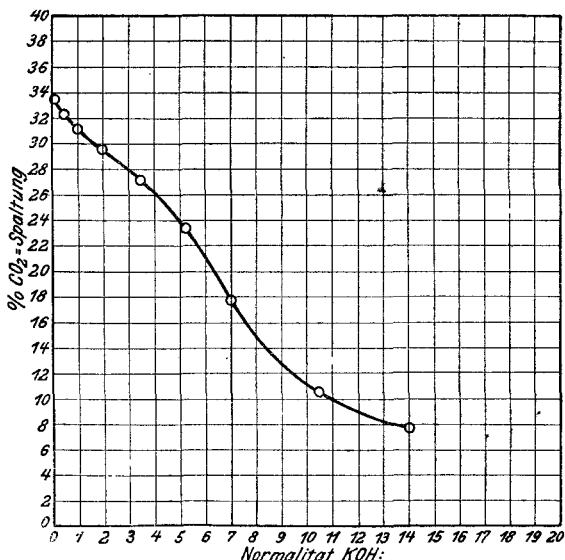
¹⁾ A. 119, 247 [1861]. ²⁾ B. 32, 628 ff. [1899].

³⁾ B. 37, 1779 [1904]. ⁴⁾ B. 32, 629 [1899].

⁵⁾ Die bei der Zersetzung mit wäßrigem Ammoniak auftretende Stickstoff-Entwicklung beruht auf dem Zerfall von Ammoniumnitrit.

indem man die Menge der salpetrigen Säure ermittelt, deren Auftreten an die Kohlensäure-Spaltung gebunden ist. Der prozentuale Verlauf der Spaltungen ist nachstehend in einer Tabelle zusammengestellt, sowie graphisch veranschaulicht.

Normalität von KOH:	% CO ₂ -Spaltung:	% CH(NO ₂) ₃ -Spaltung:
$\frac{n}{10}$	33.53	66.47
$\frac{n}{2}$	32.29	67.71
n	31.12	68.88
2- n .	29.49	70.51
3.50- n . ¹⁾	27.10	72.90
5.25- n .	23.11	76.89
7.00- n .	17.68	82.32
10.51- n .	10.43	89.57
14.04- n .	7.70	92.30

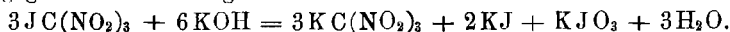


Man erkennt, daß mit zunehmender Konzentration des Alkalis die Kohlensäure-Spaltung zugunsten der Nitroform-Spaltung sinkt, während mit abnehmender Alkalikonzentration der Zerfall in Kohlensäure und salpetrige Säure zunehmen wird. Die Abnahme der Kohlensäure-Spaltung beträgt bei einem Intervall von $\frac{n}{10}$ - bis 14.04- n . Kalilauge 25.83 %. Auch in saurem Medium zerfällt Tetranitro-methan.

¹⁾ Die genauen Angaben bezüglich der Normalitäten finden sich auf S. 407.

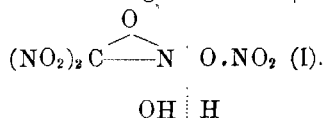
unter Bildung von salpetriger Säure, und somit gelingt es, *N*-Dimethyl-*m*-toluidin in chlorwasserstoffsaurer Lösung in das bekannte *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-*m*-toluidin überzuführen.

Wegen der genetischen Beziehung des Tetranitro-methans zum Jod-trinitro-methan¹⁾, das mittels Silbernitrits in wäßrig-alkoholischer Lösung fast augenblicklich in Tetranitro-methan übergeführt wird, wurde Jod-trinitro-methan bezüglich seines Verhaltens gegen Alkali mit Tetranitro-methan verglichen. Die an letzterer Verbindung beobachtete Kohlensäure-Spaltung unterbleibt beim Jod-trinitro-methan²⁾, das durch Alkali nur in Nitroform nach der bereits von Hantzsch¹⁾ angegebenen Gleichung zerfällt:



Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, eine Erklärung des beobachteten Tatsachenmaterials zu geben.

Der Übergang des Tetranitro-methans in Nitroform unter Eliminierung einer Nitrogruppe als Nitrat veranlaßte Willstätter und Hottenroth³⁾, bei der Formulierung des Tetranitro-methans zwei Nitrogruppen eine Sonderstellung anzuweisen:



Da nun Jod-trinitro-methan nur in Nitroform zerfällt, so scheint demnach die Kohlensäure-Spaltung des Tetranitro-methans an seine vierte »Nitro«-Gruppe gebunden. Die Nitrit-Spaltung des Tetranitro-methans macht eine :C.O.NO-Gruppierung im Molekül wahrscheinlich. Eine entsprechende Erklärung dürfte nachstehende isomere Tetranitro-methan-Formel geben:



Beide Formen befinden sich im Gleichgewicht; die bei Gegenwart von konzentriertem Alkali beständigere Form entspricht der Formel I.

Die Auffassung des Tetranitro-methans gemäß Formel II als Nitritester des Trinitro-methylalkohols trägt dem leichten Zerfall in Kohlensäure und salpetrige Säure Rechnung. Infolge der

¹⁾ B. 39, 2479 [1906].

²⁾ Der Einwand, daß beim Zerfall des Jod-trinitro-methans entstehendes Nitrit durch Jod in alkalischer Lösung in Nitrat übergeführt und infolgedessen die Nitrit-Spaltung bei der Analysenmethode nach Gerlinger nicht angezeigt wird, ist hinfällig, da Jod in alkalischer Lösung auf Alkalinitrit nicht einwirkt, vergl. S. 412.

³⁾ B. 37, 1779 [1904].

Atomgruppierung :C.O.NO wird die Nitrosogruppe leicht als Nitrit abgespalten, worauf der zunächst zu erwartende Trinitro-methylalkohol in drei weitere Moleküle salpetrige Säure und in Kohlensäure zerfällt.

Auch die bereits erwähnte Bildung des Tetranitro-methans aus Jod-trinitro-methan steht mit Formel II im Einklang, da bekanntlich der Umsatz von Halogenalkyl mit Silbernitrit zu Salpetrigsäureestern führt.

Die Zersetzungsprodukte des Tetranitro-methans wurden nach folgenden Methoden quantitativ ermittelt.

Die salpetrige Säure wurde nach Gerlinger ¹⁾ durch Verkochen mit Chlorammonium gasvolumetrisch als Stickstoff bestimmt.

Da sich ²/₁₀-Bariumhydroxyd in dem gleichen Maße wie Kalilauge zersetzend auf Tetranitro-methan erwies, wurde letzteres durch ²/₁₀-Barytlösung gespalten, wodurch die Kohlensäure als Bariumcarbonat ausfiel.

Die Bestimmung von Salpetersäure mittels Nitrons ist bei Gegenwart von Nitroform infolge des gleichzeitig ausfallenden Nitron-Nitroforms nicht ohne weiteres möglich. In alkalischer Lösung läßt sich nun Nitroform durch Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in eine gegenüber Nitron indifferente Verbindung von bisher unaufgeklärter Konstitution überführen. Zwar wird auch Nitrat hierbei zum Teil in Nitrit ²⁾ umgewandelt; indessen ist die Nitritbildung verhältnismäßig so gering, daß die Richtigkeit des ermittelten molekularen Verhältnisses von angewandtem Tetranitro-methan zur gebildeten Salpetersäure vollkommen gewährleistet wird.

Andererseits besitzt man im Nitron ein Mittel, Nitroform quantitativ zu bestimmen. Letzteres wird von der gleichzeitig in Lösung befindlichen Salpetersäure nach Verkochen der salpetrigen Säure mit Chlorammonium und Zusatz einiger ccm 84-proz. wäßriger Phosphorsäure abdestilliert, ohne daß Salpetersäure in störender Menge übergeht. Im Destillat kann alsdann Nitroform durch Nitron gefällt werden.

Um die Brauchbarkeit der Nitroform-Bestimmung zu prüfen, wurde in einigen bisher unbekanntem Nitroformsalzen Nitroform als Nitron-Nitroform bestimmt. Die Salze wurden durch Neutralisation wäßriger Nitroformlösungen mit den entsprechenden Basen gewonnen. Die weiter unten beschriebenen prächtig krystallisierenden Salze

¹⁾ Z. Ang. 1901, 1250.

²⁾ Gladstone und Tribe, Chem. N. 37, 68 [1878]; C. 1878, 579. Cooke, Chem. N. 58, 103 [1888]; C. 1888, 1326 ff.

einiger sekundärer Basen unterscheiden sich charakteristisch von den Nitroformsalzen der primären Basen durch ihre Schwerlöslichkeit in der Kälte.

Zum Schluß mag nicht unerwähnt bleiben, daß Versuche, auch Dinitro-methan mittels Nitrons quantitativ zu bestimmen, zu keinem Ergebnis geführt haben. Beim Hinzufügen einer Nitronacetat-Lösung zu einer Lösung von Dinitro methankalium schied sich ein zähes Öl aus.

Bestimmung des Alkaliverbrauchs bei der Zersetzung von Tetranitro-methan durch n_{10} -Alkali.

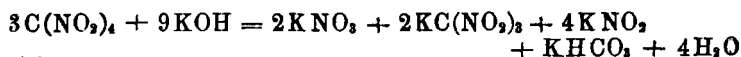
In ein trocknes Stehkölbchen von 250 ccm Inhalt läßt man abgemessene ccm (etwa 40) n_{10} -Kali- oder Natronlauge fließen und fügt etwa 0.13 g im Vakuum destilliertes Tetranitro-methan, in einem Glaskügelchen abgewogen, hinzu. Hierauf verschließt, man das Kölbchen mit einem einmal durchbohrten Gummistopfen, durch den ein am unteren Ende scheibenartig verbreiteter Glasstab führt, mit dessen Hilfe man das Kügelchen zertrümmert. Durch kräftiges Schütteln bringt man das Tetranitro-methan bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung, wobei die Lauge sich gelb färbt. Sind die Öltropfen des Tetranitro-methans verschwunden, so läßt man die Lösung noch etwa eine Stunde bis zur völligen Zersetzung des Tetranitro-methans stehen und titriert in der Kälte nach Zusatz von Phenolphthalein als Indicator mit n_{10} -Schwefelsäure auf gelb.

Angewandte Substanz von CO_2N_4 : g	Verbrauchte ccm KOH:	Molekulares Verhältnis von CO_2N_4 : KOH:
0.1112	16.8	1 : 2.962
0.1040	15.9	1 : 2.972
0.1376	20.9	1 : 2.978
0.1782	27.02	1 : 2.973

In ganzzahligen Verhältnissen ausgedrückt, beansprucht demnach 1 Molekül Tetranitro-methan zu seiner Zersetzung mittels n_{10} -Lauge 3 Moleküle Alkali.

Das Auftreten von Kohlensäure bringt es mit sich, daß die titrimetrische Bestimmung des Alkaliverbrauchs bei der Zersetzung von Tetranitro-methan nur 9 Moleküle anstatt der theoretisch geforderten 10 Moleküle (S. 400) ergibt. Bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator tritt bekanntlich der Farbumschlag bei Anwesenheit von Carbonaten bereits nach Übergang derselben in Bicarbonat ein,

weshalb sich die Bestimmung des Alkaliverbrauchs auf die Gleichung:



bezieht.

Bestimmung der bei der Zersetzung von Tetranitromethan mit Alkali gebildeten salpetrigen Säure.

Man zersetzt in der zuvor beschriebenen Weise Tetranitromethan mit Alkali von verschiedener Konzentration. Um während der Spaltung stets gleichbleibende Alkalikonzentration beizubehalten, wurde jedesmal ein Überschuß von Lauge angewandt. Der Überschuß betrug bei $\frac{n}{10}$ -Alkali mit Rücksicht auf die Flüssigkeitsmenge das Dreifache, bei $\frac{n}{2}$ das Vierfache des erforderlichen Alkalis. Bei Verwendung von n - und $2n$ -Lauge wurde mit 20—30 ccm gespalten. Von da ab wurde Tetranitromethan mit 5—10 ccm Kalilauge zersetzt. Nach der Zersetzung verdünnt man die konzentrierten Laugen, neutralisiert nach Zusatz von Phenol-phthalein mit Schwefelsäure und macht die Lösung nach Auftreten der Gelbfärbung durch einige Tropfen Lauge wieder schwach alkalisch. Um Verluste von salpetriger Säure zu vermeiden, neutralisiert man die konzentrierten Laugen unter Eiskühlung. Alsdann wird der Gehalt an salpetriger Säure nach der gasvolumetrischen Methode von Gerlinger¹⁾ durch Verkothen mit Chlorammonium bestimmt, nachdem man zuvor die Lösung durch Auskochen oder Erwärmen auf dem Dampfbade von Luft befreit hat. An die Zersetzung von Tetranitromethan muß sich von n -Alkali ab die Nitrit-Bestimmung sofort anschließen. Andernfalls ergeben sich nach längerem Stehen schwankende und höhere Analysenwerte, da wohl Nitroformkalium in alkalischer Lösung der Zersetzung unter Bildung von Nitrit unterliegt. Die Hälfte der entwickelten Stickstoffmenge entspricht dem Gehalt an salpetriger Säure. Durch Umrechnung ergibt sich aus

$$\frac{\text{gef. } \frac{\text{ccm}}{2} \cdot F^2)}{\text{angew. Subst.}} \times \frac{\text{CO}_2 \text{ N}_4}{\text{N}}$$

eine Zahl, deren reziproker Wert das molekulare Verhältnis von angewandtem Tetranitromethan zu gefundener salpetriger Säure angibt. Beträgt dieses 3:4 oder 1:1.333, so vollzieht sich die Kohlensäure-Spaltung zu 33.33%. Demnach ergeben sich durch Multiplikation obiger Formel mit $\frac{33.33}{1.333}$ die Prozente der Kohlensäure-Spaltung.

Herstellung der Normallösungen.

Die Normallösungen von 3.5-facher Normalität ab sind folgendermaßen bereitet worden. Zunächst wurde der durchschnittliche

¹⁾ Z. Ang. 1901, 1250.

²⁾ Faktor der Gas-Reduktions-Tabelle.

prozentuale KOH-Gehalt des zur Bereitung der Normallösung verwandten festen Kaliumhydroxyds durch Titration von verschiedenen Stücken genau ermittelt. Hierauf wurde in einem Meßkolben zu 100 ccm eine genau abgewogene Menge festen Kaliumhydroxyds gelöst. Durch Multiplikation derselben mit dem durchschnittlichen prozentualen KOH-Gehalt ergibt sich der KOH-Gehalt der hergestellten Lauge und somit ihre Normalität.

Normalität von KOH	Angew. Substanz (CO ₂ N ₄) g	Gef. ccm N	Molekulares Verhältnis von CO ₂ N ₄ :HNO ₂	Mittlerer Wert	CO ₂ -Spaltung %
n/10	0.1254	20.9 ccm (21°, 761 mm Hg)	1 : 1.336	1 : 1.341	33.53
	0.1422	23.6 ccm (19°, 761 mm Hg)	1 : 1.341		
	0.1188	20.0 ccm (20°, 755 mm Hg)	1 : 1.343		
	0.1149	19.15 ccm (20°, 761 mm Hg)	1 : 1.341		
	0.2082	34.7 ccm (22°, 758 mm Hg)	1 : 1.346 ²⁾		
n/2	0.1669	27.3 ccm (23°, 757 mm Hg)	1 : 1.292	1 : 1.291	32.29
	0.1854	30.3 ccm (23°, 757 mm Hg)	1 : 1.291		
n/1	0.1272	19.7 ccm (21°, 761 mm Hg)	1 : 1.242	1 : 1.245	31.12
	0.1631	25.4 ccm (21°, 761.6 mm Hg)	1 : 1.248		
	0.1886	29.6 ccm (21°, 754.7 mm Hg)	1 : 1.246		
	0.1815	27.8 ccm (23°, 764 mm Hg)	1 : 1.243		
2n	0.2241	33.9 ccm (23°, 748 mm Hg)	1 : 1.180	1 : 1.179	29.49
	0.2160	31.9 ccm (22°, 758.7 mm Hg)	1 : 1.175		
	0.2023	30.2 ccm (23°, 757.8 mm Hg)	1 : 1.181		
	0.2203	32.8 ccm (21°, 754 mm Hg)	1 : 1.182		

1) Bei nachstehenden N-Bestimmungen wurde der entwickelte Stickstoff über 33-proz. KOH aufgefangen.

2) Mit n/10-NaOH gespalten.

Normalität von KOH	Angew. Substanz (CO ₂ N ₄) g	Gef. ccm N	Molekulares Verhältnis von CO ₂ N ₄ :HNO ₂	Mittlerer Wert	CO ₂ -Spaltung %
3.5012-n.	0.1789	24.1 ccm (21°, 763 mm Hg)	1 : 1.083	1 : 1.083	27.10
	0.1777	24.2 ccm (23°, 763.5 mm Hg)	1 : 1.084		
5.2540-n.	0.1810	21.0 ccm (20°, 755 mm Hg)	1 : 0.9258	1 : 0.9241	23.11
	0.1681	19.8 ccm (22°, 749 mm Hg)	1 : 0.9247		
	0.1817	21.45 ccm (23°, 747 mm Hg)	1 : 0.9199		
	0.1972	23.2 ccm (20°, 745 mm Hg)	1 : 0.9261		
7.0021-n.	0.1922	16.9 ccm (19°, 752 mm Hg)	1 : 0.7022	1 : 0.7069	17.68
	0.3250	28.9 ccm (22°, 761 mm Hg)	1 : 0.7095		
	0.2593	22.8 ccm (21°, 762 mm Hg)	1 : 0.7058		
	0.2450	22.1 ccm (24°, 757.6 mm Hg)	1 : 0.7100		
10.5121-n.	0.3163	16.5 ccm (22°, 765 mm Hg)	1 : 0.4184	1 : 0.4174	10.43
	0.3030	15.8 ccm (22°, 764 mm Hg)	1 : 0.4177		
	0.2715	14.0 ccm (22°, 763.6 mm Hg)	1 : 0.4125		
	0.4701	25.0 ccm (24°, 761.9 mm Hg)	1 : 0.4209		
14.0452-n.	0.3458	13.5 ccm (24°, 762.8 mm Hg)	1 : 0.3094	1 : 0.3081	7.70
	0.4081	15.8 ccm (21°, 754.3 mm Hg)	1 : 0.3075		
	0.4130	16.1 ccm (22°, 752.6 mm Hg)	1 : 0.3073		

Bestimmung der bei der Zersetzung von Tetranitro-methan durch N_{10} -Alkali gebildeten Kohlensäure.

In der gleichen Weise wie mit N_{10} -Kalilauge wird Tetranitro-methan durch N_{10} -Bariumhydroxydlösung gespalten. Das ausgefallene Bariumcarbonat wird abfiltriert, in verdünnter Salzsäure gelöst und in Bariumsulfat übergeführt. Aus nachstehender Nitritbestimmung ergibt sich, daß Tetranitro-methan durch N_{10} -Bariumhydroxydlösung in der gleichen Weise wie durch N_{10} -Kalilauge zersetzt wird.

0.3029 g Sbst.: 0.1148 g BaSO_4 . % CO_2 -Spaltung: 33.75. — 0.1648 g Sbst.: 28.0 ccm N (21°, 754 mm Hg). % CO_2 -Spaltung: 33.74.

Bestimmung der bei der Zersetzung von Tetranitro-methan durch N_{10} -Alkali gebildeten Salpetersäure.

(Mitarbeitet von Hrn. Fritz Zetzsche.)

Nach der Zersetzung von etwa 0.2 g Tetranitro-methan durch N_{10} -Alkali wird die Lösung mit 0.2 g palladiertem¹⁾ Bariumsulfat und 1 ccm 33-proz. Kalilauge versetzt. Hierauf wird Wasserstoff so lange in die Lösung eingeleitet, bis dieselbe nach Absetzen des Katalysators eine schwach-gelbliche Farbe besitzt, was nach Verlauf einer Stunde eintritt. Die filtrierte Lösung wird auf dem Wasserbade auf etwa 5—10 ccm eingedunstet, mittels einer Pipette aufgesaugt und, um die salpetrige Säure zu entfernen, auf 1.5 g feingepulvertes Hydrazinsulfat getropft. Alsdann fügt man etwa 70 ccm Wasser hinzu und filtriert vom zuvor durchs Filter gelaufenen Bariumsulfat ab. Das Filtrat versetzt man mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und fällt die Salpetersäure durch Zusatz von 10 ccm Nitronacetatlösung.

Angew. Subst. von $\text{CO}_2 \text{N}_4$: g	Gef. Nitronnitrat: g	Molekulares Verhältnis von $\text{CO}_2 \text{N}_4$: HNO_3 :
0.2694	0.3548	1 : 0.6881
0.2052	0.2705	1 : 0.6888

In ganzzahligen Verhältnissen ausgedrückt, beträgt das molekulare Verhältnis von Tetranitro-methan zu gebildeter Salpetersäure 3 : 2.

Wie bereits auf S. 403 mitgeteilt, wird auch Kaliumnitrat durch Wasserstoff bei Anwesenheit von palladiertem Bariumsulfat angegriffen. Die Stärke der Reduktion zu Kaliumnitrit betrug nach Verlauf einer Stunde bei gleichzeitiger Anwesenheit von ca. 0.1 g Nitroformkalium 1.6 %.

¹⁾ Zimmer & Co., D. R.-P. 252136.

Angew. Kaliumnitrat: 0.1495 g; gef. Nitronnitrat: 0.5457 g; gef. Kaliumnitrat: 0.1471 g.

Der Vollständigkeit halber sei die Vorschrift zur Herstellung von palladiertem Bariumsulfat (Palladiumgehalt 5 %) nach Zimmer & Co. in etwas veränderter Form wiedergegeben.

Zu 20 Tln. in der Hitze gefällttem Bariumsulfat, das in 400 Tln. heißen Wassers aufgeschlämmt ist — man führt dies zweckmäßig in einer flachen Porzellanschale aus —, wird eine Lösung von 1.7 Tln. Palladiumchlorür — entsprechend 1 Tl. Palladium — in 50 Tln. Wasser sowie 1 Tl. 40—50-proz. Formaldehyd hinzugefügt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht (Lackmuspapier) und die Mischung einige Zeit zum Sieden erhitzt. Ist die überstehende Flüssigkeit völlig klar und farblos, so wird abfiltriert und der graue Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Nachdem der Katalysator im Vacuum₃ über Ätzkali getrocknet ist, wird er staubfein zerrieben und in einer gut schließenden Glasflasche aufbewahrt.

Bestimmung des bei der Zersetzung von Tetranitro-methan durch $\frac{n}{10}$ -Alkali gebildeten Nitroforms.

Nach der Zersetzung von etwa 0.3 g Tetranitro-methan durch $\frac{n}{10}$ -Alkali fügt man zur Lösung 4 g Chlorammonium hinzu und verkocht das vorhandene Nitrit. Hierauf spült man die Lösung in ein Kölbchen mit eingeschlifftem Destillationsaufsatz, da Gummiverschlüsse durch Nitroformdämpfe angegriffen werden, und verdünnt auf etwa 100 ccm. Nach Zugabe von 15 ccm ca. 84-proz. Phosphorsäure (spez. Gew. 1.70) erhitzt man den Inhalt des Kolbens zum lebhaften Sieden. Das abdestillierende Nitroform fängt man in einer Stockschen Vorlage auf, die man zuvor mit etwa 30 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge beschickt hat. Ist der übergelassene Wasserdampf farblos geworden, was nach 20—25 Minuten eingetreten ist, so bestimmt man das in der Vorlage befindliche Nitroform als Nitron-Nitroform in der weiter unten angegebenen Weise.

Angew. Subst. von CO_2N_4 : g	Gef. Nitron- Nitroform: g	Molekulares Verhältnis von CO_2N_4 : $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$:
0.3080	0.4834	1 : 0.6643
0.3228	0.5096	1 : 0.6682

In ganzzahligen Verhältnissen ausgedrückt, beträgt das molekulare Verhältnis von Tetranitro-methan zu gebildetem Nitroform 3 : 2.

Bei der Destillation geht auch gleichzeitig Salpetersäure über; indessen ist die Menge so gering, daß die Richtigkeit des ermittelten molekularen Verhältnisses vollkommen gewährleistet wird. Es ergab sich, daß aus Kaliumnitrat, das in 100 ccm Wasser gelöst und 25 Minuten mit 15 ccm ca. 84-proz. Phosphorsäure destilliert wird, 0.4 % Salpetersäure freigemacht wird.

Angew. Kaliumnitrat: I. 0.1008 g; II. 0.1208 g. Zur Neutralisation der übergegangenen Salpetersäure verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge: I. 0.04; II. 0.05.

Nitrosieren mittels Tetranitro-methans.

Zu einer Lösung von 5 g *N*-Dimethyl-*m*-toluidin in 20 ccm Alkohol und 3.1 ccm wäßriger Salzsäure (spez. Gew. 1.19, 1 Mol) fügt man 2.4 g Tetranitro-methan (1.3 Mol). Beim Erwärmen auf dem Wasserbad ist nach 20—25 Minuten der Geruch nach Tetranitro-methan verschwunden und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-*m*-toluidin-Hydrochlorid hat sich abgeschieden. Hierauf läßt man erkalten, versetzt mit 30 ccm Äther, saugt nach beendeter Krystallisation in Eiswasser ab und wäscht den Niederschlag mit Äther bis zum farblosen Ablauf nach. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 4 g, entsprechend 54 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und etwas Salzsäure erhält man die reine Verbindung, die mit der aus *N*-Dimethyl-*m*-toluidin-Hydrochlorid und salpetriger Säure erhaltenen¹⁾ übereinstimmt.

Quantitative Bestimmung von Nitroform.

Die etwa 0.12 g Nitroform enthaltende Verbindung wird in 100 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbad erhitzt, darauf mit 1 ccm Eisessig angesäuert und mit 10—12 ccm 10 proz. Nitron-acetatlösung unter Umrühren auf einmal versetzt. Das sofort zunächst ölig ausfallende Nitron-Nitroform ist auf dem Wasserbad beim Rühren mit einem Glasstab nach 2—3 Minuten in zierlichen Nadelchen krystallisiert und setzt sich ab. Nach 2 stündigen Stehen in Eiswasser wird der Niederschlag unter Zuhilfenahme einer Gummifabne in einen Gooch-Tiegel filtriert und mit 5 ccm Eiswasser, das man in kleinen Portionen zusetzt, nachgewaschen. Der Niederschlag wird nach mehrstündigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd gewogen. Durch Umrechnung:

$$\frac{\text{CH}(\text{NO}_2)_3}{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{CH}(\text{NO}_2)_3} \times \frac{\text{gef. Nitron-Nitroform}}{\text{angew. Substanz}}$$

erhält man % Nitroform. Nitron-Nitroform ist im Gegensatz zu den bisher bekannten Nitroformsalzen vollkommen lagerbeständig. Im Ca-

¹⁾ Wurster und Riedel, B. 12, 1797 [1879].

pillarrohr erhitzt, zersetzen sich Proben verschiedener Darstellung innerhalb 136—141° unter Schwärzung.

Frisch bereitetes, etwa 3—4 Std. im Vakuum über Phosphor-
pentoxyd getrocknetes Nitroformkalium ergab folgende Analysenwerte:

0.1548 g Sbst.: 0.3792 g Nitron-Nitroform.

$\text{CO}_6\text{N}_3\text{K}$. Ber. CHO_6N_3 79.84. Gef. CHO_6N_3 79.87.

Darstellung von Nitroformsalzen.

Die unten beschriebenen Nitroformsalze wurden durch Neutralisation wäßriger Nitroformlösungen mit der entsprechenden Base gewonnen. Man verfährt folgendermaßen:

Etwa 3 g aus reinem Tetranitro-methan frisch bereitetes und aus heißem Wasser umkrystallisiertes Nitroformkalium werden mit 50 ccm Schwefelsäure — durch Vermischen gleicher Volumina Säure und Wasser erhalten — in einem Kolben mit eingeschlifftem Destillationsaufsatz erhitzt. Das Destillat wird, sobald der übergehende Wasserdampf farblos zu werden beginnt, mit 1 g der betreffenden, durch einige Kubikzentimeter Wasser oder Alkohol verdünnten Base unter Kühlung versetzt. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird nach einigem Stehen in Eiswasser abgesaugt und nach dem Umkrystallisieren in prächtigen, gelben Krystallen erhalten. Allgemein läßt sich über die Löslichkeit der aufgeführten Nitroformverbindungen aussagen, daß sie in Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig leicht, in Benzol, Chloroform dagegen sehr schwer löslich sind. Ihre Löslichkeit in Wasser ist abhängig von der Wasserlöslichkeit der betreffenden Base. Bemerkte sei noch, daß der Zersetzungspunkt der Verbindungen im Capillarrohr durch langsames Erhitzen Grad für Grad ermittelt wurde.

Diisobutylamin-Nitroform, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$, $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 1.8 g^a (Theorie 2.1 g). 1 g der Verbindung wird aus einem Gemisch von 2 ccm Alkohol und 4 ccm Wasser umkrystallisiert. Zersp. 121—123°. Einmal umkrystallisiert (verfilzte Nadeln), ergab das Produkt nach 4—5 stündigem Trocknen im Vakuum über Phosphor-
pentoxyd folgende Analysenzahlen:

0.2674 g Sbst.: 0.4413 g Nitron-Nitroform.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. CHO_6N_3 53.9. Gef. CHO_6N_3 53.81.

Beim Aufbewahren ist die Verbindung nicht unverändert haltbar. Ein 2 Tage altes Produkt ergab 52.78 % Nitroform.

Piperidin-Nitroform, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{:NH}$, $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 2—2.4 g (Theorie 2.8 g). Zum Umkrystallisieren von 1 g Piperidin-Nitroform eignet sich vortrefflich ein Gemisch von 2 ccm getrocknetem Essigäther und 4 ccm Chloroform. Das ein-

mal umkrystallisierte Produkt vom Zersp. 100° ergab nachstehende Analysenzahlen:

0.2088 g Sbst.: 0.4105 g Nitron-Nitroform.

$C_6H_{12}O_6N_4$. Ber. CHO_6N_3 63.96. Gef. CHO_6N_3 64.10.

Die Krystalle sind prächtig, an den Rändern gesägte Blätter. Nach einiger Zeit des Aufbewahrens beginnt Piperidin-Nitroform sich zu verflüssigen.

Dibenzylamin-Nitroform, $(C_6H_5.CH_2)_2NH, CH(NO_2)_3$.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1.7 g (Theorie 1.8 g). Zum Umlösen von 1 g Dibenzylamin-Nitroform ist eine Mischung von 6 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser erforderlich. Das einmal umkrystallisierte Produkt (Nadeln vom Zersp. 160—163°) ergab folgende Analysenzahlen:

0.3194 g Sbst.: 0.4250 g Nitron-Nitroform.

$C_{15}H_{16}O_6N_4$. Ber. CHO_6N_3 43.38. Gef. CHO_6N_3 43.39.

Dibenzylamin-Nitroform unterliegt einer allmählichen Zersetzung. Es ist lagerbeständiger als die zuvor beschriebenen Verbindungen.

Verhalten von Alkalinitrit gegen Jod in alkalischer Lösung.

2.95 g reines Natriumnitrit wurden in 1000 ccm ausgekochtem Wasser gelöst. Nach Gerlinger analysiert ergaben:

20 ccm $NaNO_2$ -Lösung: 22.0 ccm N (21.5°, 762.3 mm Hg).

Gef. HNO_2 0.0423 g.

Die Analyse wurde wiederholt, nachdem zuvor 20 ccm der Nitritlösung mit 15 ccm $\frac{2}{10}$ -Kalilauge und 10 ccm $\frac{2}{10}$ -Jodlösung (1.1 Mol) in der Kälte versetzt worden waren.

20 ccm $NaNO_2$ -Lösung: 22.0 ccm N (22°, 764.8 mm Hg).

Gef. HNO_2 0.0423 g.

Aus den übereinstimmenden Analysenwerten für salpetrige Säure ergibt sich, daß unter den geschilderten Verhältnissen eine Einwirkung von Jod auf Nitrit in alkalischer Lösung nicht stattfindet.

Verhalten von Jod-trinitro-methan gegen $\frac{2}{10}$ -Kalilauge.

Jod-trinitro-methan¹⁾ muß infolge seiner Flüchtigkeit zur Analyse in einem geschlossenen Röhrchen abgewogen werden. Nach der Spaltung des Jod-trinitro-methans durch $\frac{2}{10}$ -Alkali wird die Analyse nach Gerlinger in der für das Tetranitro-methan angegebenen Weise aus-

¹⁾ Hantzsch, B. 39, 2479 [1906]; Meisenheimer und Schwarz, B. 39, 2551 [1906]. Beabsichtigt man, das leicht zersetzliche Jod-trinitro-methan längere Zeit aufzubewahren, so empfiehlt es sich, die Verbindung auf Ton im Exsiccator über Chlorcalcium auszubreiten.

geführt. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Verkochen mit Chlorammonium entwickelten 0.3674 g Substanz nur wenig Schaum; mithin ist die Nitritspaltung unterblieben.

Es sei mir gestattet, Sr. Exzellenz Emil Fischer für das mir bei der Arbeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin.

55. D. Vorländer und Ernst Mittag: Über Triphenylmethyl-Schwefelverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. November 1918.)

Bei der Fortsetzung unserer Arbeiten über das Triphenylmethyl-thiocarbinol, $(C_6H_5)_3C.SH$, sind wir zum Triphenylmethylsulfid, $[(C_6H_5)_3C.]_2S$, gelangt und haben das Thiocarbinol in gelbes Triphenylmethylschwefelchlorid, $(C_6H_5)_3C.SCl$, farbloses Triphenylmethylsulfamid, $(C_6H_5)_3C.S.NH_2$, und in das grüne Thionitrit, $(C_6H_5)_3C.S.NO$, übergeführt. Die Versuche zur Abspaltung von freiem Thiohydroxylamin usw. wurden durch den Krieg unterbrochen.

Bistriphenylmethylmonosulfid¹⁾, $[(C_6H_5)_3C.]_2S$.

Bei der Darstellung des Thio-carbinols (Schmp. 107°) nach der früher gegebenen Vorschrift²⁾ wurde gelegentlich bei Anwendung einer nicht ausreichenden Menge Schwefelwasserstoff ein bei 175—180° schmelzender Körper, das bisher unbekanntes Monosulfid erhalten. Doch ließ sich die Reaktion zwischen Schwefelnatrium und Triphenylchlor-methan in alkoholischer Lösung nicht so leiten, daß das Sulfid in guter Ausbeute entstand. Wir bekamen es stets nur in geringer Menge.

Am sichersten verlief die Reaktion zwischen festem, fein gepulvertem Triphenylchlor-methan (22.5 g) und einer Lösung von reinem, kristallisiertem $Na_2S + 9H_2O$ (9.5 g) in 50 ccm absolutem Alkohol. Die Mischung wird 5 Minuten in siedendem Wasser erhitzt und dann gekühlt, wobei sich zwei Schichten bilden: am Boden ein braunes Öl und darüber eine trübe, alkoholische Lösung. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser erhält man beim Stehen eine teils feste, teils ölige Substanz, von der beim Waschen mit Wasser und Petroläther ein gelblich-weißes Pulver zurückbleibt. Durch Auskochen

¹⁾ Bearbeitet mit Harald Smith.

²⁾ Vorländer und Mittag, B. 46, 3453 [1913].