

**205. Heinrich Wieland: Einige Beiträge zur Kenntnis des Stickstoffdioxyds.**

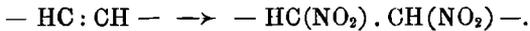
[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Bayr. Akademie der Wissenschaften und dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

I. Über Nitrierung mit Stickstoffdioxyd.

(Gemeinsam mit C. Reisenegger).

Die Äthylen-Doppelbindung addiert Stickstoffdioxyd in ganz gleicher Weise wie die Halogene. Es entstehen die sogen. Dinitrüre, die nach neueren Feststellungen<sup>1)</sup> als 1.2-Dinitrokörper aufzufassen sind:



Genau so, wie man aus Äthylendihalogeniden mit Alkalien zu Halogen-äthylenen gelangt, so spalten auch die Dinitro-äthane, und zwar noch leichter als dort, salpetrige Säure ab und gehen in Derivate des Nitro-äthylens über:



Unsere Kenntnisse über das Verhalten aromatischer Verbindungen gegenüber  $\text{NO}_2$  sind noch gering. Wir wissen nur von einigen Phenolen, wie den Naphtholen<sup>2)</sup> und der Salicylsäure<sup>3)</sup>, daß sie sich durch Stickstoffdioxyd nitrieren lassen; ferner liegen einige Untersuchungen über die Nitrierung aromatischer Basen vor, die aber fast ausschließlich mit nitrosen Gasen, also nicht mit reinem Stickstoffdioxyd, ausgeführt worden sind.

Nach den Ergebnissen, die vor kurzem über die Nitrierung des Äthylens mitgeteilt worden sind<sup>4)</sup>, wird man kaum mehr daran zweifeln, daß die Nitrierung des Benzols durch Salpeter-Schwefelsäure über ein unbeständiges Additionsprodukt verläuft. Wir haben uns, schon vor längerer Zeit, bemüht, auch die Nitrierung aromatischer Kerne durch Stickstoffdioxyd durch eine gleichartige Auffassung verständlich zu machen, und haben uns dabei vorerst mit dem Benzol, einigen Phenolen und mit dem Diphenylamin beschäftigt.

Reines  $\text{NO}_2$  tritt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Kälte ebensowenig in Reaktion wie die Halogene. Während aber

<sup>1)</sup> Eine Abhandlung über diesen Gegenstand ist im August vorigen Jahres der Redaktion der Annalen zugegangen und inzwischen erschienen (A. **424**, 77 [1921]).

<sup>2)</sup> Armstrong und Rossiter, B. **24**, Ref. 720, 722 [1891].

<sup>3)</sup> Deninger, J. pr. [2] **42**, 555 [1888].

<sup>4)</sup> B. **53**, 201 [1920]; vergl. auch die voranstehende Abhandlung.

hier eine katalytische Beeinflussung möglich ist, konnten wir für die Einführung der Nitrogruppe keinen brauchbaren Überträger finden. Auch die Nitrometalle, wie Nitrokupfer, die wir heranzogen, versagten, ebenso wie viele andere geeignet scheinende Stoffe. Es mußte daher erhöhte Temperatur zu Hilfe genommen werden. In der Tat läßt sich Benzol mit Stickstoffdioxid bei 80° zur Umsetzung bringen. Dabei entsteht Nitro-benzol nur in untergeordneter Menge. Bei dem Verhältnis von 1 Mol. Benzol zu 1 Mol. NO<sub>2</sub>, das bei allen Versuchen zur Anwendung kam, erhält man neben Produkten der Ringsprengung, Kohlendioxid, Oxalsäure u. a. hauptsächlich 1.3.5-Trinitro-benzol und Pikrinsäure. Es ist bemerkenswert, daß hier Trinitro-benzol gebildet wird, während ein Teil des eingesetzten Benzols unverändert bleibt. Nitro-benzol wird unter den gleichen Bedingungen nicht weiter nitriert, tritt überhaupt kaum in Reaktion. Daraus ergibt sich, daß es sich um keine stufenweise Nitrierung handeln kann, daß vielmehr die drei Doppelbindungen in rascher Folge 6 Mol. NO<sub>2</sub> addieren, analog wie es mit Chlor und Brom im Licht der Fall ist. Das Hexanitrid des Benzols (Hexanitro-cyclohexan) wird dann z. T. in Trinitrobenzol und 3 Mol. HNO<sub>3</sub> zerfallen, z. T. oxydativ zerstört werden.

Zur gleichen Zeit, als diese Versuche ausgeführt wurden (1912), erhielten wir Kenntnis vom Inhalt eines Patentes<sup>1)</sup>, nach dem Benzol durch NO<sub>2</sub> bei Gegenwart von Quecksilber in Pikrinsäure übergeführt wird. Während unsre zahlreichen Versuche stets harmlos verliefen, führte die Nachprüfung der Patentvorschrift zu einer ungemein heftigen Reaktion, die uns von einer Wiederholung abhielt.

Naphthalin, in Äther gelöst, setzt sich in der Kälte mit Stickstoffdioxid ebenso wenig um, wie Benzol, während der feste Kohlenwasserstoff damit in heftiger Reaktion zu  $\alpha$ -Nitro-naphthalin nitriert wird. Die leichtere Substituierbarkeit des Naphthalins macht sich also auch hier geltend.

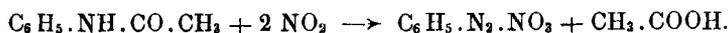
Die Phenole reagieren mit Stickstoffdioxid mit der gleich großen Geschwindigkeit wie mit den Halogenen. Gegenüber der Verwendung von Salpetersäure hat diese Nitrierungsmethode den Vorteil erheblich besserer Ausbeuten und weit reinerer Produkte. Sie scheint uns für die Klasse der Phenole entschieden empfehlenswert zu sein. Phenol selbst liefert 125 % eines Gemisches von *o*- und *p*-Nitrophenol gegenüber etwa 80 % bei der üblichen Nitrierung mit Salpetersäure<sup>2)</sup>. Die *p*-Substitution überwiegt hier beträchtlich. Da

<sup>1)</sup> D. R. P. 214 045 (Frdl. IX, 142).

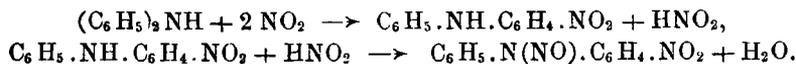
<sup>2)</sup> Die mäßigen Ausbeuten bei der Nitrierung mit Salpetersäure finden ihre Erklärung durch eine jüngst erschienene schöne Arbeit von K. II.

$\text{NO}_2$ , das technische Vorprodukt aller Salpetersäure-Synthesen ist, kommt ihm vielleicht als Nitrierungsmittel praktische Bedeutung zu. Das Verfahren ist noch an den Kresolen, am *m*-Xylenol und am  $\alpha$ -Naphthol von Hrn. A. Bernheim geprüft worden.

Acylderivate primärer aromatischer Amine erfahren, wie am Acetanilid beobachtet wurde, auffallenderweise keine Kernnitrierung. Sie werden unter Abspaltung des Acylrestes schon in der Kälte in Diazoniumnitrate verwandelt:



Beim Diphenylamin wurde eine eigenartige Beeinflussung des Reaktionsverlaufs durch das Lösungsmittel festgestellt. In ätherischer Lösung entsteht mit  $\text{NO}_2$  glatt Diphenyl-nitrosamin, während in Benzol unter sonst gleichen Bedingungen fast ausschließlich *p*-Nitrodiphenyl-nitrosamin gebildet wird. Die Kernnitrierung ist hierbei augenscheinlich der primäre Vorgang, der in Benzol rascher verläuft als in Äther. Die bei der Nitrierung frei werdende salpetrige Säure dient in zweiter Phase zur Einführung der Nitrosogruppe am Stickstoff:



Die Bildung von Nitro-nitrosaminen aus *sek.* aromatischen Aminen durch Einwirkung nitroser Gase hat Störmer<sup>1)</sup> allgemein festgestellt; in einzelnen Fällen ist von ihm auch reines Stickstoffdioxid verwendet worden.

Bei all diesen mit großer Geschwindigkeit verlaufenden Nitrierungen mit  $\text{NO}_2$  ist das primäre Additionsprodukt, das Dinitrür, wie wir es annehmen, ebenso wenig zu fassen gewesen, wie im Fall der Substitution durch Halogen. Nur beim Anthracen, in dem die aromatische Natur des mittleren Ringes stark abgeschwächt ist, stützt das von Meisenheimer<sup>2)</sup> isolierte primäre Additionsprodukt, das *meso*-Dinitrür der Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}(\text{NO}_2) \\ \text{CH}(\text{NO}_2) \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$  die Anlagerungstheorie.

## Versuche.

### Benzol und Stickstoffdioxid.

Die Versuche wurden jeweils mit gleichmolekularen Mengen der beiden Stoffe — 7.8 g Benzol und 4.6 g  $\text{NO}_2$  — ausgeführt, einmal, Meyer und Elbers (B. 54, 337 [1921]). Die dort beschriebene Nebenreaktion der Bildung von Indophenol-oxyden (2 Mol. Phenol und 1 Mol. Salpetersäure) kommt bei dem hier untersuchten Nitrierungsverfahren in Wegfall.

<sup>1)</sup> B. 31. 2523 [1898].

<sup>2)</sup> A. 330, 147 [1904].

um den Verlauf der Reaktion, die Bildung von Trinitro-benzol besonders anschaulich zu machen, und dann auch, um die Explosionsgefahr zu vermindern.

Die angegebenen Mengen der völlig reinen und trocknen Substanzen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Röhren eingeschmolzen. Durch Kühlung in Eis wurde verhindert, daß die Dämpfe am erhitzten Teil des Rohres explodierten. Dann wurde im Schießrohr 6 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren mit großer Vorsicht an der Stichflamme geöffnet; vorher muß in die Capillare eingedrungene Flüssigkeit durch behutsames Erwärmen entfernt werden. In einigen Fällen, wo darauf nicht geachtet wurde, explodierten die Röhren mit großer Hefigkeit, ohne dabei weiteren Schaden anzurichten. Das Rohr darf vor der Öffnung keinesfalls aus dem Eisenmantel herausgenommen werden.

Der Inhalt zweier Röhren wurde hierauf mit Wasserdampf destilliert. Neben ziemlich viel unverändertem Benzol wurden pro Röhre 0.6—0.8 g Nitro-benzol aus dem Destillat erhalten. Aus dem Rückstand krystallisierten nach dem Erkalten 1.11 g eines Gemisches von 1.3.5-Trinitro-benzol und Pikrinsäure aus, durch Ausäthern wurden noch 1.26 g dieses Gemisches erhalten. Das mit wenig Äther von Schmierer befreite Präparat schmolz bei 117—118° und bestand nach der Analyse aus 55 % Trinitro-benzol und 45 % Pikrinsäure. Zur Trennung wurde das Produkt mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht, das die Pikrinsäure vollständig, Trinitro-benzol zum Teil aufnahm. Der ölige Rückstand, der beim Erkalten erstarrte, ging durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in reines Trinitro-benzol über, das so in den charakteristischen breiten farblosen Nadeln vom Schmp. 120—121° erhalten wurde. Den gleichen Schmelzpunkt hatte die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat.

3.191 mg Sbst.: 0.5722 ccm N (16.4°, 724 mm). — 3.259 mg Sbst.: 0.5870 ccm N (15°, 720 mm.) — 0.1473 g Sbst. <sup>1)</sup>: 25.8 ccm N (17°, 723 mm).  
 $C_6H_3O_6N_3$ . Ber. N 19.72. Gef. N 20.35, 20.23, 19.57.

Es werden bei der beschriebenen Reaktion außer Oxalsäure und Kohlendioxyd noch verschiedene wasserlösliche stickstoff-haltige Substanzen gebildet, die wohl der Fettreihe angehören und auch durch Ringsprengung entstanden sein dürften.

In drei Versuchen wurde festgestellt, daß Nitro-benzol unter den angegebenen Bedingungen mit Stickstoffdioxyd nicht reagiert. Es wurden jedesmal 6 g Nitro-benzol mit 2.5 g  $NO_2$  im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 80° erhitzt. In keinem Fall war Trinitro-benzol oder Pikrinsäure gebildet; aus zwei Ansätzen wurden 5.8 und 5.9 g Nitro-benzol zurückgewonnen.

<sup>1)</sup> Das Material von dieser Analyse war nur durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und schmolz bei 117—118°.

An der Revision der hier geschilderten Versuche hat sich Hr. Dr. Hans Wagner mit großem Geschick in dankenswerter Weise beteiligt.

### Die Nitrierung der Phenole.

(Bearbeitet von A. Bernheim und P. Böhm.)

**Phenol.** In eine Lösung von 20 g Phenol in 160 ccm Benzol und 40 ccm Petroläther, beide über Natrium getrocknet, läßt man 20 g  $\text{NO}_2$ , in gleicher Weise mit der Hälfte an Benzol und Petroläther verdünnt, bei guter Kühlung im Kältegemisch unter kräftigem Umschütteln langsam einfließen. Die Lösung färbt sich unter  $\text{NO}$ -Entwicklung vorübergehend braun, dann grün und läßt bald schwer lösliches *p*-Nitro-phenol krystallinisch ausfallen. Nach 1-stündigem Stehen wird abgesaugt und mit Benzol-Gasolin (1:1) gewaschen. Ausbeute 11–12 g *p*-Nitro-phenol, das durch einmaliges Umkrystallisieren unter Anwendung von Tierkohle vollkommen rein wird. Die abfiltrierte Lösung wird mit Wasser durchgeschüttelt, dann destilliert man die Lösungsmittel ab und treibt aus dem Rückstand das *o*-Nitro-phenol mit Wasserdampf über. Ausbeute 8–10 g. Aus dem nicht schmierigen Rückstand krystallisieren beim Erkalten noch 4–7 g *p*-Nitro-phenol aus. Es sind bis zu 25 g, d. h. 125 % vom angewandten Phenol an Nitro-phenolen erhalten worden.

In gleicher Weise liefert *o*-Kresol; von dem 6.5 g mit 5.0 g  $\text{NO}_2$  nitriert wurden, 3.6 g der *p*-Nitro-Verbindung und ebensoviel des mit Wasserdampf flüchtigen *o*-Isomeren vom Schmp. 67°.

*m*-Kresol: 5.4 g in 50 ccm Benzol + 10 ccm Gasolin und 4.6 g  $\text{NO}_2$ . Reaktionsverhältnisse wie oben. Gasentwicklung und Grünfärbung. Nach 1½-stündigem Stehen war die Lösung braun. Nach der Aufarbeitung und Trennung durch Wasserdampf wurden 1.3 g des flüchtigen *o*-, und 2.5 g an *p* Nitro-Verbindung (Schmp. 125°) erhalten. Die letztere hatte sich schon zum Teil aus der Benzol-Gasolin-Lösung ausgeschieden.

*p*-Kresol: Gleicher Ansatz wie beim *m*-Kresol. Es wurden unter den gleichen Bedingungen 80–100 % des mit Wasserdampf flüchtigen *o*-Nitro-*p*-kresols (Schmp. 32°) erhalten. Der geringfügige Rückstand von der Wasserdampf-Destillation ist jedenfalls die *o*-Dinitro-Verbindung.

1.3.4-*m*-Xylenol gab in guter Ausbeute das 5-Nitro-Derivat vom Schmp. 72°.

$\alpha$ -Naphthol lieferte neben dem mit Wasserdampf flüchtigen 2-Nitro-1-naphthol die 2.4-Dinitro-Verbindung.

Anisol tritt unter den angewandten Bedingungen mit Stickstoffdioxid nicht in Reaktion.

Acetanilid und  $\text{NO}_2$ : Zu 5 g Acetanilid, in 400 ccm absol. Äther gelöst, wurde unter guter Kühlung allmählich die Lösung von 3.5 g  $\text{NO}_2$  in 50 ccm Äther gegeben. Ohne Gasentwicklung schied sich nach und nach ein farbloser Niederschlag ab: nach 20-stündigem Stehen wurde abgesaugt. Die in Wasser lösliche Krystallisation detonierte beim Erhitzen, kuppelte mit R-Salz, ließ sich zu Phenol umkochen und erwies sich durch diese Reaktionen einwandfrei als Benzol-diazoniumnitrat. Die erhaltene Menge betrug 3.6 g.

Aus *N'*-Acetyl-*N,N*-dimethyl-*p*-phenylendiamin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4\text{.NH.CO.CH}_3$ , entsteht mit  $\text{NO}_2$  in absolut-ätherischer Lösung kein Diazoniumsalz, sondern nach einigem Stehen in guter Ausbeute ein flockig ausfallendes Nitrat, das einer schön krystallisierten roten Base vom Schmp.  $128.5^\circ$  angehört. Hier hat offenbar Nitrierung im Kern stattgefunden, und zwar in *ortho*-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe.

### Diphenylamin.

Reaktion mit Stickstoffdioxid in absol. Äther: Zur Lösung von 5 g Diphenylamin in 50 ccm absol. Äther läßt man unter starker Kühlung und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 2.7 g Stickstoffdioxid, in 20 ccm Äther gelöst, langsam zufließen. Nach  $\frac{1}{3}$ -stündigem Stehen schüttelt man die Ätherlösung mit Wasser und verd. Natronlauge aus, trocknet mit Chlorcalcium und dampft den Äther bei niederer Temperatur ab. Der krystallisierte Rückstand ist fast reines Diphenyl-nitrosamin, Schmp.  $66^\circ$  nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol.

Reaktion in Benzol: 5 g Diphenylamin werden in 40 ccm absol. Benzol + 10 ccm Petroläther (Sdp.  $50-60^\circ$ ) gelöst. Unter den gleichen Bedingungen wie oben werden 2.7 g  $\text{NO}_2$ , in Benzol gelöst, damit zusammengebracht. Hier enthält der krystallisierte Rückstand nur geringe Mengen von Nitrosamin — die mit Petroläther herausgelöst werden können —, er besteht in der Hauptsache aus *p*-Nitro-diphenyl-nitrosamin. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein Präparat von Schmp.  $133^\circ$ , gleich dem eines Kontrollpräparats.

### II. Zur Konstitution der höheren Stickstoffoxyde.

Man könnte geneigt sein, aus den erwähnten Reaktionen von Diphenylamin und Acetanilid mit Stickstoffdioxid einen Schluß auf die Konstitution des Stickstofftetroxyds zu ziehen, das ja in Lösungen von  $\text{NO}_2$  im Gleichgewicht mit diesem Radikal enthalten ist

Die Reaktion ließe sich in die Gleichung fassen:  $(C_6H_5)_2N.H + O:N.O.NO_2 \rightarrow (C_6H_5)_2N.NO + HO.NO_2$  und würde die weit verbreitete Auffassung bekräftigen, nach der  $N_2O_4$  als das gemischte Anhydrid von Salpetersäure und salpetriger Säure gilt. Für diese Formulierung wird vor allem ins Feld geführt die Umsetzung von  $N_2O_4$  mit Alkalien, bei der zu gleichen Äquivalenten Nitrit und Nitrat gebildet wird. In analoger Weise betrachtet man die Verbindung  $N_2O_4$  als Anhydrid der salpetrigen Säure, wobei aber vergessen wird, daß  $O:N.O.N:O$  nicht blau gefärbt sein kann, sondern farblos sein müßte, ebenso wie die Ester der salpetrigen Säure oder ihre gemischten Anhydride Nitrosyl-schwefelsäure, Nitrosyl-perchlorat und ähnliche Substanzen. Stickstofftrioxyd muß seiner Farbe wegen als Nitrosoverbindung formuliert werden, als Kombination der am Stickstoff verbundenen Radikale  $NO$  und  $NO_2$ , gemäß dem Ausdruck  $O:N.NO_2$ .

Die entsprechende Formulierung  $O_2N.NO_2$  ist auch für Stickstofftetroxyd im Hinblick auf seine Reaktionen und auf die Dissoziationsverhältnisse sehr wahrscheinlich. Seine Zerlegung durch Alkalien, die zudem wohl eine Reaktion des Radikals  $NO_2$  darstellt, reiht sich ohne weiteres den ganz gleichartigen Spaltungen anderer symmetrisch gepaarter Radikale oder Atome, wie der von Dicyan in Cyanid und Cyanat, der von Halogen in Halogenid und Hypohalogenit an, kann also keineswegs als beweisend für die Anhydrid-Struktur herangezogen werden.

Die Reaktionen des Diphenylamins und des Acetanilids mit  $NO_2$  haben eine befriedigende Erklärung gefunden in der überraschenden Beobachtung, daß vollkommen wasser- und alkoholfreier Äther — das Lösungsmittel bei den Versuchen — schon in der Kälte mit  $NO_2$  unter Bildung von Äthylnitrit reagiert, wohl nach der Gleichung  $(C_2H_5)_2O + N_2O_4 \rightarrow C_2H_5.O.NO + C_2H_5O.NO_2$ . Es handelt sich also in beiden Fällen nicht um eine Reaktion von  $N_2O_4$ , sondern von salpetriger Säure. Die Einwirkung von  $NO_2$  auf Äther ist von Dipl.-Ing. P. Böhm sehr sorgfältig untersucht worden.

Der verwendete Äther, in dem jede Spur von Alkohol auszuschließen war, hatte 6 Monate über Natriumdraht gestanden. Er wurde vor dem Versuch durch drei größere U-Röhren destilliert, die, aneinander geschlossen, mit frischem Natriumdraht, kleinstückigem Ätzkali und Chlorcalcium beschickt waren. Die Röhren waren in ein Wasserbad von  $40^\circ$  eingehängt. Dieser auf Natriumdraht destillierte Äther (100 g) wurde im Kältegemisch mit 2 g frisch mit Sauerstoff, durch Phosphorperoxyd-Bleiglatte destilliertem  $NO_2$  unter Feuchtigkeitsausschluß vermischt und 10 Min. bei  $-15^\circ$  stehen gelassen. Dann wurde dreimal mit Eiswasser und ebenso oft mit 5-proz. Natronlauge, schließlich noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Es war keine Spur von nitrosen Gasen mehr vorhanden. Beim Durchschütteln des so gereinigten Äthers

mit angesäuerter Jodkalium-Lösung wurde sofort reichlich Jod in Freiheit gesetzt. Beim Ausschütteln des Äthers mit verd. Lauge und Wasser in der angegebenen Weise kommt man auch nach noch häufigerer Wiederholung der Operation nicht zu einem Endzustand, in dem durch die wäßrige Schicht Jod nicht mehr aus saurer Jodkalium-Lösung freigemacht würde. Dies rührt davon her, daß das Verteilungsverhältnis von Äthylnitrit zwischen Äther und Wasser verhältnismäßig groß ist. Wir haben uns davon an einer sehr verd. Äthylnitrit-Äther-Lösung (0.1 g auf 100 ccm) überzeugt. Es kann auf Grund unserer Versuche nicht zweifelhaft sein, daß Äthyläther und Stickstoffdioxid unter Bildung von Äthylnitrit mit einander reagieren, und daß auf diesen Umstand die unerwartete Reaktionsweise mancher Verbindungen gegenüber  $\text{NO}_2$  zurückzuführen ist.

Gasförmiges  $\text{N}_2\text{O}_3$ , das seiner Dampfdichte nach ein völlig dissoziiertes Gemisch von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  darstellt, wird nach einer Beobachtung von Raschig<sup>1)</sup> von verd. Natronlauge fast quantitativ als Nitrit aufgenommen, während man erwarten sollte, daß nur der mit Alkali reagierende Bestandteil des Gases, nämlich  $\text{NO}$ , Nitrit und Nitrat bilde,  $\text{NO}$  dagegen unverändert bleibe. Man kann diese Reaktion kaum anders erklären als durch die Annahme,  $\text{N}_2\text{O}_3$  stelle auch im Gaszustand ein Gleichgewicht der Form  $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$  dar, in dem der Anteil der vereinigten Radikale innerhalb der Fehlergrenze der Dichtebestimmungsmethode liegt. Diese Erklärung bedarf der kinetischen Ergänzung dahin, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit von  $\text{N}_2\text{O}_3$  mit Alkali und die Einstellung des dadurch gestörten Dissoziationsgleichgewichts die Zersetzungsgeschwindigkeit von  $\text{NO}_2$  durch Alkalien erheblich übertrifft. Es lag nahe, noch eine andere Hypothese zu prüfen. Man konnte daran denken, daß die beiden Bestandteile von  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}^\cdot$  und  $\text{NO}_2$ , im Gaszustand entgegengesetzt elektrisch geladen seien, so daß sich  $\bar{\text{NO}}_2$  mit  $\overset{+}{\text{Na}}$ ,  $\overset{+}{\text{NO}}$  mit  $\bar{\text{OH}}$ , beide also bei Alkaliüberschuß zu Nitrit umsetzen konnten. Indessen ergaben Versuche mit reinem  $\text{N}_2\text{O}_3$  zwischen Platin-Elektroden, die auf 20000 Volt aufgeladen waren, auch bei Annäherung der Elektroden bis auf 0.1 mm keinerlei Anzeichen von Leitfähigkeit. Ein sehr empfindliches Thomsonsches Spiegel-Galvanometer, das als Meßinstrument diente, gab nicht den geringsten Ausschlag.

Im Zusammenhang damit habe ich gemeinsam mit C. Reisenegger<sup>2)</sup> festgestellt, daß reines  $\text{NO}_2$  in dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Acetylen-tetrachlorid, Schwefeldioxid, ein absoluter Nichtleiter der Elektrizität ist. Diese Versuche wurden unternommen, um  $\text{NO}_2$ , das einfachste anorganische Radikal, mit dem in dieser Hinsicht eingehend

<sup>1)</sup> Z. Ang. 18, 1296 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. dessen Dissertation, München 1913, S. 12.

studierten Triphenyl-methyl zu vergleichen. Flüssiges Schwefeldioxyd und  $\text{NO}_2$  wirken im trocknen Zustand nicht im mindesten auf einander ein. Umgekehrt zeigt  $\text{N}_2\text{O}_4$  für ionisierbare Substanzen nicht das geringste Dissoziationsvermögen. Eine Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  besitzt keine meßbare Leitfähigkeit. Das Gleiche gilt, wie zu erwarten, auch für eine Lösung von Chlor.

### 206. Heinrich Wieland: Über die Alkaloide der Lobelia-Pflanze. I.

[Vorläufige Mitt. aus d. Chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Seit langer Zeit schon findet die in Nordamerika heimische Lobelia inflata in der Heilkunde Anwendung. Es sind in ihr verschiedene Alkaloide enthalten, die durch Extraktion gewonnen und durch Neutralisation mit Säure — gewöhnlich Schwefelsäure — in ein braungelbes, harziges Salzgemisch übergeführt werden, das unter dem Namen »Lobelin« chemisch und pharmakologisch untersucht worden ist. Die Zubereitungen der Lobelia werden hauptsächlich im Mutterlande der Droge, weniger bei uns, als Mittel gegen Asthma verordnet.

Die Pharmakologie hat sich ziemlich ausführlich mit der Wirkung der (amorphen und nicht einheitlichen) Lobelia-Alkaloide beschäftigt<sup>1)</sup>, die auch in allen Lehrbüchern des Faches behandelt sind. Namentlich Schmiedeberg hebt die Bedeutung dieser Pflanzenbasen hervor. Diejenige pharmakologische Wirkung, die das größte therapeutische Interesse erweckt, besteht in der Anregung des Atemzentrums.

Vor mehreren Jahren habe ich einige Alkaloide von Lobelia inflata in reiner, krystallisierter Form isoliert, darunter das Hauptalkaloid, das ich als Lobelin bezeichne. Die Unterbindung des Seeverkehrs hat dann die schon begonnene Arbeit der Konstitutionsermittlung still gelegt; die großen Materialkosten werden ihre Fortsetzung in absehbarer Zeit kaum erlauben. Nun hat die pharmakologische Untersuchung<sup>2)</sup> des krystallisierten Lobelins die Voraussetzung erbracht für eine wichtige klinische Verwendung, nämlich als Mittel zur Behebung von Lähmungszuständen des Atemzentrums. Bemerkenswerte Erfolge in der Kinderheilkunde liegen schon vor<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Dreser, Schmiedebergs Archiv 26, 237 [1889].

<sup>2)</sup> Hermann Wieland, ebenda 79, 95 [1915].

<sup>3)</sup> A. Eckstein, E. Rominger, H. Wieland, Zeitschr. f. Kinderheilkunde 28, 218 [1921].