

Mischung, die einen sehr gut erkennbaren Umschlag gibt, sich sehr bewährt hat.

Zur Ausführung versetzt man die salzsaure Chromatlösung mit einer genügenden Menge KBr und überschüssiger Arseniklösung und titriert den Überschub der arsenigen Säure mit Brom unter Zusatz einiger Tropfen der Indicator Mischung zurück.

$K_2Cr_2O_7$ : Gef. bromometr. 0.0487 g (jodometr. 0.0486 g), 0.0185 g (jodometr. 0.0483 g), 0.0483 g (jodometr. 0.0487 g), 0.0189 g (jodometr. 0.0483 g), 0.0484 g (jodometr. 0.0488 g).

Das Destillieren der Chromate mit Salzsäure, wie wir es früher beschrieben haben, wird hiermit auch für die Bromometrie unnötig. Diesem direkten Verfahren sind ferner diejenigen Metalle zugänglich, welche sich in Form schwer löslicher Chromate ausfällen lassen und jodometrisch bestimmbar sind. Hierher gehört z. B. das Blei.

Blei-Bestimmung. Man versetzt die saure Bleilösung mit Natriumacetat und einer gemessenen Menge von eingestelltem Kaliumbichromat, filtriert den Niederschlag von Bleichromat ab, wäscht ihn aus und titriert im Filtrat die unverbrauchte Chromsäure nach dem obigen Verfahren zurück, oder man löst das Bleichromat in verd. Salzsäure und bestimmt in dieser Lösung die an Blei gebundene Chromsäure.

Bleinitrat: Gef. Pb bromometr. 0.0828 g (gewichtsanal. 0.0830 g), 0.0832 g, 0.0827 g, 0.0414 g (gewichtsanal. 0.0415 g), 0.0412 g, 0.0415 g.

Es versteht sich von selbst, daß das vorstehende bromometrische Verfahren auch auf organische Substanzen anwendbar ist, deren Bromverbrauch zu ihrer Bestimmung dient. Z. B. gab eine Lösung von reinem Phenol mit Brom-Salzsäure ein Resultat, welches mit dem nach Koppeschaar durch jodometrische Bestimmung des Bromverbrauchs erhaltenen übereinstimmte und dem angewandten reinen Phenol entsprach. Die Reaktion verläuft mit Brom-Salzsäure noch glatter als mit Bromat.

## 6. Alfred Schaarschmidt und Erich Smolla: Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol<sup>1)</sup>.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1923.)

Im Jahre 1917 wurde in der Salpetersäure-Fabrik in Zschornowitz die Stickstofftetroxyd-Anlage durch eine Explosion zerstört. In diesem Teile der Fabrik wurden nach dem Verfahren von Werner Siebert im Elektrischen Flammenbogen stickoxyd-haltige Gase erzeugt, die nach dem Passieren von Kühl- und Oxydations-Türmen (sog. »Zeit«-Türmen) einem Intensivkühlsystem zugeführt wurden. Hier kühlte man die Gase bis auf eine Temperatur von ca.  $-70^{\circ}$  und erreichte dabei eine Abscheidung des in dem Gasgemisch enthaltenen Stickstofftetroxyds in fester Form. Als Kühlmittel diente Toluol. Nach Anreicherung einer gewissen Menge Stickstofftetroxyd im Kühler wurde dieses zum Schmelzen gebracht und aus dem Kühler abgelassen. Man erhielt also nach diesem Verfahren unmittelbar

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu den Vortrag von A. Schaarschmidt: »Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornowitz und Bodio (Tessin)«, gehalten am 31. Oktober 1922 im Techn.-chem. Institut der Techn. Hochschule zu Berlin vor dem Märkischen Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker und die Veröffentlichung desselben, Z. Ang. 36, 533, 565 [1923].

flüssiges Stickstofftetroxyd, welches in geeigneter Weise weiter verarbeitet werden konnte, während bei den älteren Luft-Verbrennungsverfahren das gebildete Stickstofftetroxyd in Rieseltürmen mit Wasser in recht unvollkommener Weise in Salpetersäure von nur ca. 40 % Säuregehalt übergeführt wurde.

In den Intensivkühlern trat nun häufig aus Gründen, auf die ich hier nicht näher eingehen kann<sup>1)</sup>, Toluol zu kondensiertem Stickstofftetroxyd, und damit bildeten sich Mischungen, die an sich zunächst harmlos sind, aber bei einem bestimmten Mischungsverhältnis mittels einer Sprengkapsel zur Explosion gebracht werden können. Da solche Mischungen bei der Explosionskatastrophe in Zschornowitz aller Wahrscheinlichkeit nach eine ausschlagende Rolle gespielt haben werden, und da fernerhin anzunehmen war, daß das Toluol bei längerer Einwirkungsdauer von dem Stickstofftetroxyd angegriffen wird, haben wir diese Verhältnisse näher studiert und auch Benzol, Xylol und Mesitylen, sowie vergleichsweise Chlortoluol in den Bereich unserer Versuche einbezogen.

Die Nitrierung von Phenolen mittels Stickstofftetroxyds ist seit langem bekannt und verläuft sehr leicht. Schon Leeds<sup>2)</sup> beobachtete die Bildung von Pikrinsäure bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Phenol, Armstrong und Rossiter<sup>3)</sup> erhielten in analoger Weise aus  $\beta$ -Naphthol Nitro-naphthol, Hayduck<sup>4)</sup> konnte Protocatechualdehyd in ätherischer Lösung durch Einleiten von nitrosen Gasen in Nitro-protocatechualdehyd überführen, dagegen reagierte Benzol in der Kälte in Petroläther-Lösung nicht mit Stickstofftetroxyd. Neuerdings ist von Wieland, Bernheim und Böhm<sup>5)</sup> gefunden worden, daß allgemein Phenole mit Tetroxyd ebenso schnell reagieren wie mit Halogenen. Dagegen stellten Wieland und Reisenegger<sup>5)</sup> fest, daß reines Stickstofftetroxyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Kälte auch bei Gegenwart von Katalysatoren wie Nitrometallen, z. B. Nitrokupfer, nicht reagiert, wohl aber beim Erhitzen im Rohr auf 80°, wobei Nitro-benzol, Trinitro-benzol, Pikrinsäure, Oxalsäure, Kohlendioxyd und wasserlösliche N-haltige, aliphatische Substanzen entstehen. Nitro-benzol reagierte unter gleichen Bedingungen nicht mit NO<sub>2</sub>. Hasenbach<sup>6)</sup> erhielt bei wochenlangem Stehen einer Lösung von Stickstofftetroxyd in Benzol in der Kälte Nitro-benzol neben Oxalsäure. Leeds<sup>7)</sup> leitete mehrere Tage lang einen langsamen Strom von Tetroxyd in gekühltes Benzol ein, dabei bildeten sich Nitro-benzol, Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Arbeiten mit siedendem Benzol entstanden außer den genannten Reaktionsprodukten weitere nicht näher identifizierte Körper. Später sättigte Leeds<sup>8)</sup> Toluol mit Tetroxyd und ließ das Gemisch lose bedeckt den Sommer über stehen. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches isolierte er daraus: o-Nitro-toluol, Dinitro-orcin, Oxalsäure, Benzoesäure und eine Substanz von der Zusammensetzung einer Dinitro-benzoesäure.

Wir stellten nun an Dauerversuchen fest, daß in der Kälte Benzol recht träge mit Stickstofftetroxyd reagiert, Toluol schon leichter, Xylol in noch kürzerer Zeit und Mesitylen unmittelbar unter Selbsterwärmung der Mischung. Daraufhin bei gewöhnlicher Temperatur angestellte Vergleichsversuche, bei denen Mischungen aus 1 Tl. trockenem Stickstofftetroxyd und 3 Tln. Kohlenwasserstoff verarbeitet werden, ergaben bei verschiedener Dauer folgende Reaktionsverhältnisse:

1) s. Anm. 1) S. 32.

2) B. 14, 482 [1881].

3) B. 24, 3, 722 [1891].

4) B. 36, 2933 [1903].

5) B. 54, 1776 [1921].

6) J. pr. [2] 4, 17 [1871].

7) B. 13, 1993 [1880].

8) B. 14, 482 [1881].

	Tage	Sbst. mit Wasserdampf nicht flüchtig (Harz) %	Sbst. mit Wasserdampf flüchtig; in Soda:	
			unlöslich %	löslich %
Toluol . . . . .	14	3	87	10
	35	23	73	5
<i>m</i> -Xylol . . . . .	15	59	30	11
	39	70	28	2
Mesitylen . . . . .	15	56	38	6

Die Zahlen geben die prozentuale Zusammensetzung des rohen Reaktionsproduktes an. Auch der Reinheitsgrad des angewandten Stickstofftetroxyds beeinflusst die Einwirkung sehr stark. Vollkommen trocknes Stickstofftetroxyd wirkt auf Toluol stärker ein als wasserhaltiges. Wir stellten Versuche mit reinem Stickstofftetroxyd und technischem an und konnten bei einem Mischungsverhältnis von 1 Tl. Stickstofftetroxyd und 3 Tln. Kohlenwasserstoff folgende Reaktionsverhältnisse beobachten:

Versuche mit scharfgetrocknetem Stickstofftetroxyd.			Versuche mit technischem Stickstofftetroxyd.		
	Einwirkungs- dauer Tage	Reaktions- produkte %		Einwirkungs- dauer Tage	Reaktions- produkte %
Toluol . . . . .	14	19	Benzol . . . . .	42	7
<i>m</i> -Xylol . . . . .	15	29	Toluol . . . . .	32	19
Mesitylen . . . . .	15	27	<i>p</i> -Chlor-toluol . . . . .	7	6
Toluol . . . . .	35	37	Toluol . . . . .	108	35
<i>m</i> -Xylol . . . . .	39	32	<i>p</i> -Chlor-toluol . . . . .	40	11

Bei den Reaktionsprodukten sind wasserlösliche Körper, wie Oxalsäure, nicht berücksichtigt. Benzol lieferte in der Hauptsache Nitro-benzol, Pikrinsäure und etwas Dinitro-benzol. *p*-Chlor-toluol wird durch das Stickstofftetroxyd oxydiert und nitriert, es entstehen *p*-Chlorbenzoesäure und Nitroderivate. Die Einwirkungsprodukte des Stickstofftetroxyds auf Toluol werden eingehender weiter unten besprochen. Xylol und Mesitylen werden durch Stickstofftetroxyd stark verändert, und zwar das letztere, wie erwähnt, unmittelbar unter Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches. Es bilden sich aus den beiden Homologen harzige N-haltige Massen, die etwa die Zusammensetzungen  $C_8H_{7.51}O_{2.85}N_{0.37}$  bzw.  $C_9H_{11.59}O_{4.42}N_{1.22}$  zeigten. Die Zusammensetzung zeigt, daß eine wesentliche Menge Sauerstoff zufolge von Oxydation eingetreten ist, besonders gegenüber dem Mesitylen scheinen oxydative Vorgänge vorzuherrschen. Wir haben die Umwandlungsprodukte des Xylols und Mesitylens nicht näher untersucht, da uns bei diesen Körpern nur der Grad der Umsetzung mit dem Stickstofftetroxyd interessierte. Dagegen haben wir im Hinblick auf das eingangs erwähnte Ziel der Untersuchung uns eingehend mit den Reaktionsprodukten des Toluols beschäftigt.

Zur Darstellung größerer Mengen von Reaktionsprodukt lösten wir 350 g technisches Stickstofftetroxyd in 1000 g Toluol, verteilten die Lösung auf eine Reihe von Glaskolben mit Chlorcalcium-Verschluß und ließen diese im Dunkeln in einem Unterstand der Chemisch-technischen

Reichsanstalt<sup>9)</sup> in Plötzensee stehen, die eine Hälfte 32 Tage, die zweite Hälfte 108 Tage bei 12—16°. Die ursprünglich rotbraunen Lösungen wurden schon nach zwei Tagen grün, ein Zeichen, daß Reaktion eingetreten war. Nach etwa 14 Tagen begann die Ausscheidung von Krystallen, die gegen Ende der Einwirkungsdauer stärker wurde. Die Reaktionsprodukte beider Versuchsreihen wurden zunächst auf Eiswasser gegossen. Dabei schied sich unter Stickoxyd-Entwicklung eine Ölschicht, die Lösung der Reaktionsprodukte in dem unveränderten Toluol-Anteil, ab, während die Krystalle in Lösung gingen. Sie bestanden in der Hauptsache aus Oxalsäure. Beim Eingießen in das Eiswasser hörte man, wie von zahlreichen kleinen Explosionen herrührend, ein knisterndes Geräusch, bei dem 32-Tage-Versuch sehr schwach, dagegen sehr deutlich vernehmbar bei dem 108-Tage-Versuch. Auch bei der Zersetzung des oben erwähnten dicken, braunen Öls, welches bei der Einwirkung von reinem Stickstofftetroxyd auf Toluol erhalten worden war, mit Wasser, wurde dies Geräusch sehr deutlich wahrgenommen. Es scheinen geringe Mengen eines sehr empfindlichen Körpers in dem Reaktionsprodukt enthalten zu sein, die sich bereits mit Wasser oder Salpetersäure zersetzen.

Die ausgeschiedenen Öle wurden einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und dann der Reihe nach mit Natron- und Bisulfitlauge ausgeschüttelt. Der in Alkali gelöste Anteil ließ sich zerlegen in 65% Benzoesäure, 20% einer Verbindung  $C_7H_6O_4$  und 7% Nitrophenole. Aus der Bisulfitlösung konnten wir bei dem 32-Tage-Versuch Benzaldehyd isolieren, von dem in dem 108-Tage-Versuch nur sehr wenig nachzuweisen war. Es zeigt sich also, daß Aldehyd nur im primären Stadium der Einwirkung des Stickstofftetroxyds gebildet wird, so lange noch genügend  $N_2O_4$  vorhanden ist und keine wesentlichen Mengen von Salpetersäure gebildet worden sind.

Als wir nun die restierende Toluol-Lösung zur Gewinnung der neutralen Nitro-toluole erwärmten, entwickelten sich, schon bei etwa 80° beginnend, braune Stickoxyd-Dämpfe, und diese Gasentwicklung trat auch beim Abdestillieren des Toluols im Vakuum auf. Da mit Natronlauge gründlich ausgewaschen war, konnte es sich nicht um freies Stickoxyd, sondern nur um eine unter Stickoxyd-Bildung verlaufende Zersetzung handeln. Wir vermuteten, daß Nitrite oder Nitrate von Phenolen vorlägen, und erhitzen daher die mit Alkali und Bisulfit gewaschene Toluol-Lösung der Nitroprodukte mit Alkohol und Kalihydrat. Beim Abkühlen der Verseifungslösung schied sich eine rotorange gefärbte, krystalline Masse ab, die sich als sehr explosiv erwies. Beim Erwärmen auf dem Spatel verpuffte sie heftig unter lebhaften Feuererscheinungen. Es konnte durch Zersetzen der wäßrigen Lösung des Körpers mit Salzsäure ein schwach gelber Niederschlag isoliert werden, der im wesentlichen aus einem Dinitro-kresol bestand. In der Verseifungslösung ließ sich Salpetersäure bzw. salpetrige Säure nachweisen. Es waren demnach, wie vermutet, vorhanden gewesen Salpeter- oder Salpetrigsäure-ester von Dinitro-kresolen. Entsprechend der bedeutend stärkeren Stickoxyd-Entwicklung wurde aus dem Restöl des 108-Tage-Versuches auf dieselbe Art bedeutend mehr eines gelbroten bis braun-

<sup>9)</sup> Hrn. Oberregierungsrat Prof. Dr. Kast möchten wir für die Überlassung dieser Arbeitsgelegenheit auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

roten, krystallinen Niederschlags gewonnen. Er wog bei Verarbeitung der Hälfte des Restöles in feuchtem Zustand 26 g. Auch hier konnte in der wäßrigen Lösung salpetrige bzw. Salpetersäure nachgewiesen werden, während beim Destillieren des Restöls keine Stickoxyd-Entwicklung mehr beobachtet werden konnte. Das mit Säure erhaltene Produkt lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser weiße bis hellgelbe Krystalle. Es gelang nicht, übereinstimmende Analysenzahlen zu erhalten, weil die Substanz leicht zersetzlich war und schon beim Lösen in warmem Alkohol teilweise verharzte. Jedoch deuten verschiedene Tatsachen darauf hin, daß es sich um ein Dinitro-kresol handelt.

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab 14.8% Stickstoff. Dinitro-kresol enthält 14.2% Stickstoff. Knecht<sup>10)</sup> beschreibt die Eigenschaften eines Dinitro-kresols wie folgt: »Krystallisiert aus heißem Wasser in feinen, gelben Nadeln, die, ohne eigentlich zu schmelzen, in der Hitze unter Bildung einer violetten Sublimation zersetzt werden. In Wasser schwer löslich, in Äther und Alkohol leicht löslich. In Alkali mit orangeroter Farbe löslich und mit Säuren wieder fällbar«. Diese Eigenschaften treffen sämtlich auf die Substanz zu. Vermutlich ist also in dem Restöl ein Dinitro-kresol-nitrat oder -nitrit vorhanden gewesen, welches durch die alkohol. Kalilauge verseift wurde in Dinitro-kresol und Salpeter- oder salpetrige Säure. Es sind zwar Nitrate und Nitrite von Phenolen noch nicht bekannt; dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sie sehr unbeständig sind. Auch die aliphatischen Ester der Salpeter- und mehr noch der salpetrigen Säure sind sehr unbeständig und zum größten Teil explosiv. Eine Tatsache wäre gegen die Annahme einer esterartigen Bindung anzuführen.

Will<sup>11)</sup> schreibt in einem Bericht über eine Untersuchung der Nitro-toluole: »β- und γ-Trinitro-toluol tauschen bei Behandlung mit Alkali, auch kohlenstoffsaurem Alkali bei Abwesenheit oder Gegenwart von Alkohol mit größter Leichtigkeit eine Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe oder Alkoholgruppe aus, und es entstehen die Salze oder Äther der entsprechenden Dinitro-kresole. Diese Umsetzung tritt sogar schon ein beim Erhitzen mit Bleioxyd bei Gegenwart von Alkohol unter Bildung von Bleikresylaten. Ganz anders verhält sich das α-Trinitrotoluol. Es ist bekannt, daß diese Substanz bei der Einwirkung von Alkali und Alkohol gefärbte Produkte liefert«. Man könnte danach annehmen, daß in dem Restöle Trinitro-toluol vorgelegen habe. Allein die bei der niedrigen Temperatur von etwa 80° beginnende Zersetzung schaltet diese Möglichkeit aus, da β- und γ-Trinitro-toluol erst bei 104° und 112° schmelzen.

Außer diesen verseifbaren Produkten enthielt die restierende Toluol-Lösung Mononitro-toluol. Über die Ausbeute an den erhaltenen Produkten gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Dauer Tage	Reaktionsprodukte außer Oxalsäure %	davon sind			
		löslich in Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %	löslich in NaOH %	löslich in NaHSO <sub>3</sub> %	unlöslich »Restöl« %
32	19	31	4.5	21	44
108	35	59	0	0.5	41
		Benzoessäure	Phenole	Benzaldehyd	Nitro-toluole und Dinitro- kresol-nitrit oder -nitrat

Vor der Aufarbeitung der Einwirkungsprodukte wurde die Masse mit Wasser gewaschen, wobei die Oxalsäure in Lösung ging. Die Ausbeute

<sup>10)</sup> A. 215, 90.

<sup>11)</sup> B. 47, 704 [1914].

an Oxalsäure erhöht sich bei längerer Dauer der Versuche stark. Die Sodälösung enthält hauptsächlich Benzoesäure, die Natronlauge-Lösung Phenole und die Bisulfitlösung Benzaldehyd. Im »Restöl« befinden sich im wesentlichen etwa gleiche Anteile von unverseifbarem Nitro-toluol und leicht verseifbaren Salpétrig- oder Salpetersäure-estern von Dinitro-kresol. Das unverseifbare Produkt besteht zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus Mononitro-toluol. Das Übrige ist eine Mischung von höher siedenden Nitrierungsprodukten, von denen der höchst-siedende Anteil, etwa 20% des unverseifbaren Produkts, beim Erhitzen auf 200° im Vakuum sich unter Verpuffung zersetzt.

Es ergibt sich also die bemerkenswerte Tatsache, daß das  $N_2O_4$  bei der Einwirkung auf Toluol nicht nur imstande ist, Nitrogruppen in den Kern einzuführen und auf die Methylgruppe oxydierend zu wirken, sondern auch Nitrat- bzw. Nitrit-Reste einführen kann.

Die obige Zusammenstellung zeigt, daß im Anfang beträchtliche Mengen von sauren, aldehydischen und neutralen Bestandteilen entstehen, deren Mengen etwa den Verhältnissen 3:2:4 entsprechen. Bei längerer Einwirkung scheidet dann der aldehydische Anteil fast ganz aus zugunsten des sauren Anteils. Das unlösliche »Restöl« ist bei beiden Versuchsreihen in etwa gleichen Mengen entstanden.

Nun war bei unseren Ansätzen stets verwandt worden eine Mischung von 1 Tl. Stickstofftetroxyd und 3 Tln. Toluol. Infolge der einsetzenden Reaktionen wurde Wasser gebildet, und dieses gab mit dem Stickstofftetroxyd Salpetersäure. Zu Anfang, solange noch wesentliche Mengen von Stickstofftetroxyd vorhanden waren, wurde vorwiegend das Toluol selbst angegriffen, gegen Ende, nachdem Salpetersäure gebildet worden war, beschränkte sich die Einwirkung vorwiegend auf eine Weiterveränderung der primär gebildeten Einwirkungsprodukte.

### Beschreibung der Versuche.

Bei den Versuchen wurden stets Mischungen von 1 Mol. Stickstofftetroxyd und 3 Mol. Kohlenwasserstoff zur Reaktion gebracht. Die verwendeten Kohlenwasserstoffe waren von Kahlbaum bezogen worden.

#### A. Versuche mit reinem Stickstofftetroxyd.

Das Stickstofftetroxyd war aus Bleinitrat hergestellt und über Phosphor-pentoxyd getrocknet worden.

##### 1. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Toluol.

a) 60 g Toluol und 20 g Stickstofftetroxyd wurden in einem kleinen Stehkolben unter Chlorcalcium-Abschluß 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurden 27 g des Reaktionsgemisches auf Eis gegossen, und das Gemisch mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand, in dem sich ein gelbbraunes, beim Abkühlen erstarrendes Öl befand, war gelb gefärbt. Das Destillat wurde durch Ausschütteln mit Sodälösung in soda-lösliche und soda-unlösliche Substanz zerlegt. Die fraktionierte Destillation des Soda-unlöslichen lieferte aus einer Fraktion von 185—230° ca. 2.3 g Nitro-toluol. Als soda-lösliche, saure Bestandteile wurden etwa 0.3 g einer gelben, in Wasser löslichen, stickstoff-haltigen Substanz mit charakteristischem, stechendem Geruch, die bei 86—88° schmilzt, gewonnen.

b) Der Rest des Ansatzes stand noch 21 Tage, d. h. im ganzen 35 Tage bei Zimmertemperatur. Von einem am Boden des Gefäßes abgeschiedenen

Krystallbrei wurde das überstehende Öl abgossen und Krystallbrei und Öl mit Wasser behandelt. Beim Stehen des Krystallbreis unter Wasser wurde ein knisterndes Geräusch wahrgenommen. Die feste Substanz erschien danach weißflockig. Beide mit Wasser versetzten Teile wurden mit Wasserdampf behandelt. Die Beobachtungen waren den beim ersten Versuche gemachten entsprechend. Das mit Sodalösung behandelte Destillat ergab folgende Fraktionen:

104—112°: 22 g; 112—200°: wenige Tropfen; 200—245°: 7.2 g; Rückstand: 0.6 g.

Als saure Bestandteile wurden 0.5 g einer gelben, krystallinen, wasserlöslichen Substanz gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser betrug der Schmelzpunkt 113°.

0.1683 g Sbst.: 0.4092 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O. — 0.1627 g Sbst.: 2 ccm N (17.5°, 767 mm).

Im Rückstand der Dampfdestillation befand sich etwa 1 g eines gelbbraunen Öls, das beim Abkühlen erstarrte. Das klare, gelbe Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft und lieferte einen rein gelben, amorphen Rückstand in einer Menge von 1.5 g.

## 2. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Xylol.

a) 80 g Xylol und 23 g Tetroxyd wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Chlorcalcium-Verschluß stehen gelassen. Während der ersten Tage fand eine geringe Gasentwicklung statt. Späterhin bildeten sich zwei Schichten, eine untere zähflüssigere und eine obere leicht bewegliche. Nach 15 Tagen wurde der Ansatz in der unter Versuch 1 beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch wog 99.5 g. Der Verdampfungsverlust betrug also 3.5 g. Der Rückstand der Dampfdestillation bestand aus einem dunklen Öl und einer rotgelben wäßrigen Lösung, die beim Eindampfen eine weitere Menge Harz lieferte. Beide Harzmengen wogen zusammen 14 g.

Das Dampfdestillat lieferte etwa 3 g soda-lösliche Substanz; davon destillierte zwischen 130° und 250°: 1 g und über 250°: 1.5 g. Das in Soda unlösliche Öl lieferte zwischen 80° und 175°: 58 g eines gelbgrünen Öls (die Hauptmenge bei 135—145°, also Xylol) und 7 g eines roten Rückstandes.

b) Eine Mischung von 107 g Xylol und 31 g Stickstofftetroxyd wurde 39 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann das rote Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Auch hier wurde das schon bei Versuch 1 geschilderte knisternde Geräusch wahrgenommen. Die Dampfdestillation lieferte 20 g eines dunklen, harzigen Rückstandes und eine rotgelbe Lösung. Das Harz löste sich in heißem Wasser teilweise gelbgrün, in Natronlauge gelbrot. Die wäßrige Lösung färbte Wolle gelb.

Analyse des Harzes. 0.1680 g Sbst.: 0.3655 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.2046 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 747 mm).

C 59.35, H 4.64, N 7.63, O 28.38.

Das Dampfdestillat wurde wie bei den früheren Versuchen aufgearbeitet. Durch Waschen mit Sodalösung wurde eine geringe Menge angenehm fruchtartig riechender, gelber Krystalle gewonnen. Sie sind in Wasser mit gelber Farbe löslich und färben daraus Wolle gelb bis grün-gelb. Das in Soda unlösliche Öl ergab bei der Destillation bei 130—140°: 71 g Xylol, über 140°: 8.5 g andere Bestandteile.

## 3. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Mesitylen.

70 g Mesitylen und 7.6 g Stickstofftetroxyd wurden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Eingießen des Stickstofftetroxyds in

das Mesitylen färbte sich dieses dunkelrotbraun, dunkler als Toluol und Xylol. Die Mischung erwärmte sich anfangs langsam, dann schneller, so daß Stickstoffdioxid in dichten, braunen Schwaden verdampfte. Die Reaktion wurde durch Kühlung mit Eis und Kochsalz gemäßigt. Nach etwa 20 Min. wurde wieder auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei keine weitere Erwärmung eintrat. Am nächsten Morgen hatte sich am Boden ein rotbraunes, zähes Öl abgeschieden. Am 15. Tage wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und wie Versuch 1 aufgearbeitet. Der Rückstand der Dampfdestillation bestand aus 4.5 g eines dunkelbraunen, in der Kälte spröden Harzes.

0.2074 g Sbst.: 0.3955 g CO<sub>2</sub>, 0.1037 g H<sub>2</sub>O. — 0.2741 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 760 mm).  
C 52.03, H 5.59, N 8.32, O 34.06.

Das Dampfdestillat wurde wie bei Versuch 1 in Soda-lösliches und Soda-unlösliches getrennt. Soda-löslich war nur eine geringe Menge. Soda-unlöslich waren 26 g.

Diese letzteren lieferten bei der Vakuum-Destillation:

1. bis 80° (34—47 mm): 20 g eines hellgelben Öls,
2. 80—150° (30 mm): 4 g eines nach Campher riechenden Öles,
3. Rückstand: 1 g einer durchscheinenden, gelbbraunen Masse.

Analyse von 2. 0.1940 g Sbst.: 0.4976 g CO<sub>2</sub>, 0.1349 g H<sub>2</sub>O. — 0.2991 g Sbst.: 13.6 ccm N (15°, 759 mm).

C 69.97, H 7.84, N 5.38, O 16.81.

Stickstoff-Bestimmung von 3. 0.2062 g Sbst.: 10.5 ccm N (14°, 760 mm).

## B. Versuche mit technischem Stickstofftetroxyd.

### 1. Benzol und Stickstofftetroxyd.

78 g Benzol und 31 g Stickstofftetroxyd wurden 42 Tage stehen gelassen, und das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen. Das erhaltene Öl wurde mit Wasser gewaschen und dann in soda-unlöslichen und soda-löslichen Anteil zerlegt. Der saure Anteil lieferte eine geringe Menge gelber Krystalle, die sich in Natronlauge mit roter, in Wasser mit gelber Farbe lösen. Die wäßrige Lösung färbt Wolle gelb. Die Substanz wurde als Pikrinsäure identifiziert. Das soda-unlösliche Öl wurde fraktioniert, wobei ca. 5 g Nitro-benzol erhalten wurden.

### 2. *p*-Chlor-toluol und Stickstofftetroxyd.

76 g *p*-Chlor-toluol wurden mit 19 g Stickstofftetroxyd 40 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Am Boden des Gefäßes hatten sich Krystalle abgeschieden, die auf Grund des Schmp. 235.5—236° und der Analyse als *p*-Chlor-benzoesäure identifiziert wurden.

0.1940 g Sbst.: 0.3812 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 53.63, H 3.20. Gef. C 53.61, H 3.27.

Das Öl wurde erst mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen. Aus der Sodalösung wurde etwa 1 g einer rotgelben Substanz gewonnen, die stickstoff-frei ist. Das in Soda unlösliche Öl wurde fraktioniert. Es wurden nach Abdestillieren des *p*-Chlor-toluols 6 g einer schmierigen, krystallinen, nach Nitrokörpern riechenden Masse erhalten. Bei einem zweiten gleichen Versuche von nur 7 Tagen Dauer wurden insgesamt 6 % des Chlor-toluols verändert.

### 3. Toluol und Stickstofftetroxyd.

a) Eine Mischung von 500 g Toluol und 175 g Stickstofftetroxyd wurde auf fünf Kolben verteilt, die mit einem geschliffenen Kühlrohr und Chlor-

calcium-Rohr versehen waren. Die Ansätze wurden in einem trocknen **Unterstand**, gegen direktes Licht geschützt, bei einer Temperatur von 12—16° 32 Tage stehen gelassen. Der Inhalt der fünf Kolben wurde darauf in Wasser gegossen, wobei sich die am Boden abgeschiedenen Krystalle im Wasser auflösten. Das erhaltene Öl wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und wog dann 470 g. Danach wurde das Öl der Reihe nach mit Sodalösung, Natronlauge und Bisulfitlösung ausgeschüttelt. Durch Wägen wurden jeweils die dabei in Lösung gegangenen Mengen festgestellt.

Es hatten aufgenommen:

die Sodalösung = 27 g, die Natronlauge = 4 g und die Bisulfitlösung = 18 g.

In den wäßrigen Auszügen ließ sich Oxalsäure nachweisen. Ein Teil, etwa 500 ccm, wurde auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich etwa 1 g Benzoesäure ausschied.

Beim Ansäuern der vereinigten Sodalösungen mit Salzsäure fiel ein dicker, gelber Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und vorsichtig bei etwa 65° getrocknet, es resultierten 29 g eines schwach gelb gefärbten Pulvers. 15 g wurden 6-mal mit kaltem Wasser ausgezogen. Die grünlich-gelben wäßrigen Lösungen wurden vereinigt und auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei schieden sich ca. 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> g einer gelben bis roten Substanz ab. Die wäßrigen Lösungen färben Wolle intensiv gelb bis orange.

Analyse: 0.1342 g Sbst.: 0.2598 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 759 mm).

C 52.83, H 5.34, N 5.20.

Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser eine Substanz vom Schmp. 121.5°, die als Benzoesäure charakterisiert wurde.

0.1910 g Sbst.: 0.4840 g CO<sub>2</sub>, 0.0907 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.85, H 4.96. Gef. C 69.13, H 5.19.

Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol in einen zuerst ausfallenden Körper vom Schmp. 78—78.5° und Benzoesäure zerlegt. Das zuerst ausfallende Produkt war stickstoff-frei und zeigte die Zusammensetzung:

0.0860 g Sbst.: 0.1724 g CO<sub>2</sub>, 0.0264 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 54.54, H 3.88. Gef. C 53.58, H 3.89.

Das aus dem Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure gewonnene gelbe Pulver konnte also zerlegt werden in:

etwa 7% einer färbenden Substanz vom Charakter eines Nitro-phenols,

etwa 65% Benzoesäure und

etwa 20% einer Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>.

Der alkalische Extrakt gab mit Salzsäure 3.5 g eines roten Öls, welches nicht näher identifiziert wurde.

Analyse. 0.1875 g Sbst.: 0.4852 g CO<sub>2</sub>, 0.0869 g H<sub>2</sub>O. — 0.2012 g Sbst.: 4.2 ccm N (15°, 764 mm).

C 70.59, H 5.19, N 2.49, O 21.73.

Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge wurde das Öl gewaschen und dann mit Natriumbisulfit-Lösung 4-mal ausgeschüttelt. Beim Versetzen der Bisulfitlösung mit verd. Natronlauge fiel eine geringe Menge Benzoesäure aus, und starker Geruch nach Benzaldehyd machte sich bemerkbar. Der letztere wurde mit Äther aufgenommen. Es wurden durch Destillation 4 g Benzaldehyd gewonnen.

Darauf wurde das Öl mit Wasser gewaschen, es resultierten 419 g. Es wurden nun 109 g »Restöl« der Destillation unterworfen, wobei schon bei 80° Stickoxyd-Entwicklung eintrat:

- 1) 98—106°: 10 g eines grünblauen Öls (dabei Stickoxyd-Entwicklung),
  - 2) 106—115°: 83 g eines gelben Öls,
- Rückstand: 12 g einer dunkelroten, leicht brennbaren Masse, die zu feinen Nadeln erstarrte.

Dieser Rückstand wurde einer Vakuum-Destillation unterworfen. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

- 3) 110—150° (26—30 mm): 7 g eines reinen gelben Öls, dessen letzte Anteile erstarrten,
- 4) 150—200° (26—30 mm): 1 g einer festen, gelbbraunen Substanz.

Die Temperatur stieg hierbei schnell von 150° auf 200°. Bei 200° traten plötzlich verpuffungsartige Zersetzungserscheinungen auf. Der Rückstand betrug 1 g.

Eine Analyse von 3. ergab folgende Werte:

0.2078 g Sbst.: 0.4837 g CO<sub>2</sub>, 0.0990 g H<sub>2</sub>O. — 0.2051 g Sbst.: 14.4 ccm N (15.5°, 762 mm).  
C 63.50, H 5.33, N 8.33, O 22.84.

Eine Analyse von 4. ergab folgende Werte:

0.1818 g Sbst.: 0.4052 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.2376 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 761 mm).  
C 60.81, H 4.55, N 7.59, O 27.05.

1) und 2) wurden durch erneute fraktionierte Destillation als Toluol identifiziert.

b) 525 g Toluol und 175 g Tetroxyd wurden 108 Tage unter den gleichen Bedingungen stehen gelassen wie bei Versuch 3a. Das Gesamtgewicht der Substanz in dem Kolben betrug danach 630 g. Es war ein Verlust von 70 g und eine beträchtliche Volumenabnahme eingetreten. Darauf wurden die Ansätze in Wasser gegossen. Beim Öffnen der Kolben sowie beim Eingießen in Wasser wurde nur wenig Stickoxyd entwickelt. Die farblosen Krystalle bestehen in der Hauptsache aus Oxalsäure. Der beim Eingießen in Wasser entstandene Gewichtsverlust betrug 26 g. In Wasser lösten sich 54 g. Es wurde hier gleich von Anfang an mit Natronlauge ausgeschüttelt und dann in eine Probe der Lösung Kohlensäure eingeleitet, um festzustellen, ob soda-lösliche Substanz vorhanden war. Es zeigte sich nur eine geringe Trübung, die nicht berücksichtigt wurde. Von der Natronlauge waren 113 g aufgenommen worden. Durch Salzsäure wurde wie bei Versuch 3a ein flockiger, gelber Niederschlag ausgefällt. Die Bisulfidlösung nahm nur 1 g auf. Beim Versetzen mit Lauge trat Geruch nach Benzaldehyd auf. Das Restöl betrug 436 g. Eine Destillationsprobe ergab, daß die Stickoxyd-Entwicklung bedeutend stärker war als bei Versuch 3a, und daß dieses Restöl mehr Reaktionsprodukte, nämlich 18% enthält.

Versuche zur Identifizierung der bei der Einwirkung entstandenen leicht zersetzlichen Substanzen.

240 g des Restöls wurden in einer Lösung von 25 g Ätzkali in 256 g absol. Alkohol 1½ Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Eingießen des Öls in die alkohol. Lösung trat Rotfärbung auf. Nach dem Kochen machte sich ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar, auch bildeten sich mit Salzsäure Nebel, und Lackmuspapier wurde über

dem offenen Kolben gebläut. Beim Stehen über Nacht schied sich eine teils gelbrote, teils braunrote krystalline Masse ab, die feucht 26 g wog. Diese Masse verbrannte unter Verpuffungserscheinungen. Die wäßrige Lösung färbte Wolle schwach gelb. Durch Lösen in heißem Wasser und Filtrieren wurden geringe Mengen anhaftender Schmierer entfernt. Die kirschröte wäßrige Lösung gab mit verd. Salzsäure einen gelbbraunen Niederschlag, der aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Dabei blieb ein Teil ungelöst und schied sich als braunes Harz ab, von dem heiß abfiltriert wurde. Beim Abkühlen fielen flimmernde Krystalle aus, die sich nach dem Absaugen als gelbbraune, metallisch glänzende Blättchen erwiesen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol lag eine weiße Substanz vor. Sie wurde im Phosphorpentoxyd-Exsiccator getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 77—78° zu reinem roten Öl, am Schmelzröhrchen zeigt sich durch teilweise Sublimation der Substanz grüne Fluorescenz.

0,1118 g Subst.: 14,0 ccm N (16°, 764 mm).

$C_7H_6O_5N_2$ . Ber. N 14,2. Gef. N 14,8.

Bei jedesmaligem Erwärmen in Alkohol, also auch bei jedem Umkrystallisieren verharzt ein Teil der Substanz.

Das von dem Niederschlag befreite Verseifungsprodukt wurde mit so viel Wasser versetzt, daß eine Schichtenbildung eintrat. Der wäßrige Teil schied beim Versetzen mit Salzsäure ein braunschwarzes Harz aus, das in Benzol teilweise löslich ist. Bei der Destillation des Öles tritt keine Stickoxyd-Entwicklung mehr auf, es wurden ca. 12 g nichtverseifbare Nitroprodukte erhalten. In dem von dem Niederschlag durch Abfiltrieren befreiten wäßrigen Teil wurde durch Ferrosulfat und Schwefelsäure salpetrige Säure bzw. Salpetersäure nachgewiesen.

## 7. N. Zelinsky: Über die chemische Natur des Naphthensäuren (I).

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Die chemische Natur der Naphthensäuren ist bis jetzt noch nicht mit völliger Klarheit ermittelt. Die mit der Konstitution, den Eigenschaften, der Genesis und den Beziehungen dieser Säuren zur Naphtha in Zusammenhang stehenden Fragen begannen bereits vor etwa 50 Jahren das Interesse der Chemiker zu erregen, und beanspruchen auch heute noch die Aufmerksamkeit der Forscher in hohem Maße.

Die von mir unternommene und zum Teil bereits durchgeführte Untersuchung bezieht sich auf die Naphthensäuren, welche in der kaukasischen Naphtha enthalten sind. Die ersten Veröffentlichungen über diese Säuren rühren von Eichler<sup>1)</sup>, Hell und Meidinger<sup>2)</sup>, Zoloziecki<sup>3)</sup> und Charitschkow<sup>4)</sup> her; Untersuchungen von bleibendem Wert hat auf diesem Gebiet jedoch zuerst Aschan<sup>5)</sup> veröffentlicht.

Die von Aschan isolierten Naphthensäuren sind die ersten Repräsentanten einer großen Klasse natürlicher Verbindungen, welche er als Deri-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Natur. Moscou 46, 274 [1874].    <sup>2)</sup> B. 7, 1216 [1874], 10, 850 [1877].

<sup>3)</sup> B. 24, 1808 [1891].    <sup>4)</sup> Ж. 29, 691 [1897].

<sup>5)</sup> B. 23, 867 [1890], 24, 2710 [1891], 25, 3661 [1892], 31, 1801, 1803 [1893], 32, 1764 [1899].