

185—187° (743 mm) und besaß folgende Konstanten:  $d_4^{22} = 0.8681$ ;  $n_D^{22} = 1.4687$ ; Mol.-Refrakt. = 44.0; Theorie für  $C_{10}H_{18}$  43.93.

0.1227 g Subst.: 0.3920 g  $CO_2$ , 0.1444 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. C 86.90, H 13.10. Gef. C 87.14, H 13.17.

Der von uns dargestellte Kohlenwasserstoff kann mit den *cis*- und *trans*-Isomeren des Dekahydro-naphthalins nicht identisch sein, da Eisenlohr und Polenske (l. c.) für die möglichst gut gereinigten Präparate folgende Daten angeben: *cis*-Dekalin:  $d_4^{20} = 0.8957$ , *trans*-Dekalin:  $d_4^{20} = 0.8820$ . Diese Konstanten unterscheiden sich stark von denen des durch Reduktion des Chlor-naphthans mit Jodwasserstoffsäure dargestellten Kohlenwasserstoffs; derselbe ist demnach ein Gemisch von Dekahydro-naphthalin mit dessen Isomerisationsprodukt.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß technisches Dekalin, das durch Reduktion von Tetralin im Autoklaven in Gegenwart von Nickel oder Nickelsalzen gewonnen wird, neben *cis*- und *trans*-Dekalin auch das obige Isomerisationsprodukt des Dekahydro-naphthalins enthält.

#### 400. Wilhelm Traube: Über das Verhalten von Natriumäthylat-Lösungen zu Stickoxyd.

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Zu der kürzlich in den „Berichten“ veröffentlichten Arbeit M. Stechows<sup>1)</sup> ist Folgendes zu bemerken: Die Einwirkung des Stickoxyds auf die alkoholischen, mit Natriumäthylat versetzten Lösungen der Ketone, Nitro-paraffine, Acetessigester usw. verläuft ausnahmslos mit großer Schnelligkeit<sup>2)</sup>. 300 ccm einer 8—9-proz. mit Aceton versetzten Natriumäthylat-Lösung absorbierten z. B., wie früher mitgeteilt wurde, in 1 Min. 400—500 ccm Stickoxyd<sup>3)</sup>, so daß die Ausscheidung des in Alkohol nicht-löslichen, bei der Verarbeitung Methylen-diisonitramin,  $H_2C(N_2O_2H)_2$ , liefernden Reaktionsproduktes sofort begann. Andererseits bringt, wie ich angegeben hatte, Stickoxyd — allerdings erst bei längerem Durchleiten — auch schon in einer Lösung von Natrium in Alkohol allein<sup>4)</sup> einen Niederschlag hervor, dessen Menge aber minimal ist im Vergleich zu derjenigen, die im gleichen Zeitraum in einer Aceton enthaltenden Natriumäthylat-Lösung entsteht. Tagelang hatte ich das Durchleiten des Stickoxyds durch die Natriumäthylat-Lösung allerdings damals nicht fortgesetzt. Es genügte für den damaligen Zweck die Feststellung, daß eine frisch bereitete alkohol. Lösung von Natriumäthylat innerhalb einer bestimmten kürzeren Frist so gut wie kein Stickoxyd aufnahm, während eine Aceton enthaltende Natriumäthylat-Lösung innerhalb derselben Zeit, wie erwähnt, viele Liter des Gases absorbierte. MacDonald und Masson setzten bei ihren diesbezüglichen Versuchen das Durchleiten des Stickoxyds durch die Natriumäthylat-Lösung offenbar sehr viel länger fort und teilten mit, daß sie bei der Verarbeitung des dann schließlich in

<sup>1)</sup> Über die Einwirkung von Alkalien auf Äthylalkohol und die „Stickoxyd-Reaktion“ von Wilhelm Traube, B. 57, 1611 [1924].

<sup>2)</sup> B. 27, 1507 [1894].

<sup>3)</sup> A. 300, 83 [1897].

<sup>4)</sup> B. 27, 3291 [1894].

erheblicher Menge entstandenen Niederschlags gleichfalls Methylen-diisonitramin erhalten hatten<sup>5)</sup>.

Wie Stechow jetzt feststellte, scheidet 1–2-proz. Natriumäthylat-Lösung — diese Konzentration erwies sich als die günstigste — bei ständiger Berührung mit Stickoxyd die Hauptmenge des Reaktionsproduktes erst in 2–3 Tagen ab, und die Reaktion ist praktisch erst in 14 Tagen beendet. Der Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der Stickoxyd einmal von reiner, das andere Mal von Aceton enthaltender Natriumäthylat-Lösung absorbiert wird, ist jedenfalls ein außerordentlich großer; beide Reaktionen führen aber zu dem gleichen Produkt, dem Methylen-diisonitramin. Die Entstehung des letzteren aus Aceton und Stickoxyd unter Zwischenbildung von Diisonitramin-aceton,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$ , ist ohne weiteres verständlich. Schwer verständlich wäre dagegen die Entstehung des Methylen-diisonitramins aus einem etwaigen Anlagerungsprodukt des Stickoxyds an Alkohol bzw. Natriumäthylat. Nach den beim Studium der Einwirkung des Stickoxyds auf organische Verbindungen gemachten Erfahrungen sowie nach dem Ausfall des oben erwähnten Versuches erschien mir aber überhaupt eine unmittelbare Einwirkung des Stickoxyds auf Alkohol oder Alkoholat als außer dem Bereiche der Möglichkeit liegend, und ich sprach deshalb zur Erklärung der Versuchsergebnisse MacDonaldis und Massons die Vermutung aus, daß diese Chemiker vielleicht mit nicht ganz reinem — Aceton enthaltendem — Alkohol gearbeitet hätten.

Ist diese Interpretation in ihrem Kernpunkt jetzt durch Stechow als unrichtig erwiesen worden? Im Gegenteil. Gerade die Versuche Stechows zeigen, daß ich mit meiner Vermutung durchaus auf dem richtigen Wege war. Denn Stechow stellte jetzt fest, daß eine Natriumäthylat-Lösung — auch bei Ausschluß sowohl von Sauerstoff wie von Stickoxyd — einer allmählichen Selbstzersetzung unterliegt, als deren Produkte er neben Aldehyd und Harzsäuren auch Phoron und wahrscheinlich Mesityloxyd, also Aceton-Kondensationsprodukte feststellen konnte. Die Entstehung dieser letzteren ohne vorherige Bildung von Aceton selbst ist nicht wohl denkbar, und als einzig mögliche Schlußfolgerung ergibt sich — auch Stechow zieht sie schon in Betracht —, daß die Entstehung von Methylen-diisonitramin bei fortgesetzter Einwirkung von Stickoxyd auf Natriumäthylat-Lösung einzig und allein durch allmählich während des Versuches sich bildendes Aceton ermöglicht wird. Wenn ich also zur Erklärung der Versuchsergebnisse MacDonaldis und Massons die Annahme machte, daß die von ihnen verwandte Natriumäthylat-Lösung Aceton enthalten haben müsse, so hat sich dies durchaus bestätigt; nur freilich mit der Einschränkung, daß das Aceton nicht von vornherein im Alkohol enthalten war, sondern erst während der langen Dauer des Versuchs entstand. Es ist das Verdienst der Untersuchungen Stechows, hier Klarheit geschaffen zu haben. Daß es Stechow nicht glückte, das Aceton selbst aus einer sich zersetzenden Äthylat-Lösung zu isolieren, liegt offenbar daran, daß es in der alkalischen Lösung alsbald der Kondensation zu Mesityloxyd und Phoron unterliegt. Vollzieht sich aber die Selbstzersetzung des Äthylats in einer Atmosphäre von Stickoxyd, so wird

<sup>5)</sup> Soc. 65, 244 [1894].

das allmählich entstehende Aceton infolge seiner Tendenz, gerade unter den Bedingungen des Versuchs Stickoxyd anzulagern, mindestens zum Teil nach dieser Richtung reagieren. Auch Mesityloxyd reagiert übrigens mit Stickoxyd, und das Anlagerungsprodukt liefert bei der Verarbeitung ebenfalls Methylen-diisonitramin<sup>6)</sup>. Auch Phoron gibt die „Stickoxyd-Reaktion“, doch kann in diesem Falle nur ein gewöhnliches Isonitramin und kein Diisonitramin entstehen<sup>6)</sup>.

Man kann die Resultate meiner früheren und der jetzigen Versuche Stechows kurz folgendermaßen zusammenfassen: Natriumäthylat-Lösung reagiert, solange sie unzersetzt ist, nicht mit Stickoxyd; die Reaktion tritt aber ein, sobald infolge von Selbstzersetzung des Äthylats in der Lösung Ketone entstanden sind.

Um ein mögliches Mißverstehen der Arbeit Stechows auch nach anderer Seite auszuschließen, sei noch festgestellt, daß wenn es sich um die früher beschriebene Darstellung von Isonitraminen aus Verbindungen bekannter Konstitution handelt, die geringen Mengen gleichzeitig als Nebenprodukt entstehenden Diisonitramin-acetons bzw. Methylen-diisonitramins das Bild der Reaktion nicht trüben und die Reindarstellung der Isonitramine nicht hindern können. Als Mittel zur Konstitutionsaufklärung habe ich die „Stickoxyd-Reaktion“ weder selbst verwendet noch in Vorschlag gebracht; ich halte aber im übrigen ihre Heranziehung für diesen Zweck unter den nötigen Kautelen für durchaus nicht ausgeschlossen.

#### 401. Alfred Schaarschmidt: Über ein neues Nitrierverfahren mit Hilfe von Stickoxyden aus Luft oder Ammoniak (I.)<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1924.)

Die moderne Salpetersäure-Industrie liefert sowohl bei der Luft- als auch bei der Ammoniak-Verbrennung primär Stickoxyd, welches erst durch einen recht langwierigen Oxydations- und Adsorptionsvorgang in dünne Salpetersäure übergeführt wird. Diese letztere wird mit Hilfe von Schwefelsäure dann in die stärkeren Konzentrationen umgewandelt. Auch die konz. Salpetersäure bedarf bei der Herstellung von aromatischen Nitro-kohlenwasserstoffen weiterhin der Mitwirkung der konz. Schwefelsäure. Die leichte Zugänglichkeit des Stickoxyds bzw. des Stickstoffdioxyds und die eben geschilderten Umstände gaben mir Veranlassung, zu untersuchen die Nitrierung, insbesondere die Herstellung von Nitro-benzol, Nitro-chlor-benzol und Nitro-toluol mit NO<sub>2</sub> direkt durchzuführen, ohne vorherige Überführung in Salpetersäure und ohne Mitwirkung von konz. Schwefelsäure.

Ich ging hierbei von dem Gedanken aus, daß es für die N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Addition nötig sei, dem Benzolrest olefinischen Charakter zu verleihen, und habe eine Reihe von Versuchen mit Katalysatoren angestellt, die zu der über-

<sup>6)</sup> A. 300, 97 [1897].

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten auf der Deutschen Naturforscher-Versammlung in Innsbruck im September 1924, zum Teil schon vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft im Juli 1921.