

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-diisonitramin⁶⁾. Auch Phoron gibt die „Stickoxyd-Reaktion“, doch kann in diesem Falle nur ein gewöhnliches Isonitramin und kein Diisonitramin entstehen⁶⁾.

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.)¹⁾.

[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 NO₂ direkt durchzuführen, ohne vorherige Überführung in Salpetersäure und ohne Mitwirkung von konz. Schwefelsäure.

Ich ging hierbei von dem Gedanken aus, daß es für die N₂O₄-Addition nötig sei, dem Benzolrest olefinischen Charakter zu verleihen, und habe eine Reihe von Versuchen mit Katalysatoren angestellt, die zu der über-

⁶⁾ A. 300, 97 [1897].

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

raschenden Beobachtung führten, daß man den aromatischen Kohlenwasserstoff-Rest mit Metallchloriden, wie Aluminium- oder Eisenchlorid u. a., in einen ungesättigten Zustand bringen kann, in dem er sich wie ein Olefin verhält und glatt N_2O_4 addiert, unter Bildung von Nitrosaten²⁾. Diese Additionsreaktion verläuft auch äußerlich ganz ähnlich wie die Addition von N_2O_4 an Olefine, nämlich unter starker Wärmeentwicklung.

Die Einwirkung von NO_2 bzw. von flüssigem N_2O_4 allein auf aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere auf Benzol und Chlorbenzol, ist überaus geringfügig und technisch ohne jeden Belang. Ich erinnere hier nur an die Arbeiten von A. R. Leeds³⁾, der bei tagelangem Durchleiten von NO_2 durch gekühltes Benzol: Nitrobenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure erhielt. Auch beim Erwärmen einer Mischung von Benzol und N_2O_4 im Rohr auf 80° tritt nur langsame Einwirkung ein, die ebenfalls nicht einheitlich ist, sondern Mono- und Trinitrobenzol, Pikrinsäure und bereits Oxalsäure und Kohlendioxyd liefert, wie Wieland und C. Reisenegger⁴⁾ zeigten.

Dagegen erhielt Wolfenstein⁵⁾ bei der Einwirkung von N_2O_4 auf Benzol bei Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbersalzen Nitrophenole bis zur Pikrinsäure neben Nitrobenzol. Nitrometalle wie Nitrokupfer sind, wie Wieland und C. Reisenegger⁶⁾ inzwischen nachwiesen, hierbei unwirksam.

Im Gegensatz zu aromatischen Kohlenwasserstoffen addieren bekanntlich aliphatische ungesättigte Körper, wie Olefine, überaus leicht N_2O_4 , unter Bildung von Nitrosaten. Es handelt sich jedoch hier nicht um einheitliche Körper, sondern man erhält, wie ich neuerdings⁷⁾ feststellen konnte, stets Gemische von zum Teil sehr leicht zersetzlichen Körpern, deren Entstehung weitgehend abhängig ist von der Natur des Olefins und von der Temperatur, bei der die Addition durchgeführt wird.

Man kann bei dem neuen Verfahren stickoxyd-haltige Gase, flüssiges N_2O_4 oder Ammoniak-Verbrennungsgase verwenden. In letzterem Falle muß man durch Abschreckung und gute Kühlung dafür sorgen, daß das Oxydationswasser aus dem Gasgemisch entfernt wird, ehe das gebildete NO in die NO_2 -Oxydationsstufe eingetreten ist. In etwa 3 Mol. des Kohlenwasserstoffs werden $\frac{2}{3}$ Mol. $AlCl_3$ eingetragen. In diese Mischung leitet man unter gutem Rühren und Kühlung entweder das flüssige N_2O oder den NO_2 -haltigen Gasstrom bei gewöhnlicher Temperatur ein. Man erhält, während sich $AlCl_3$ allmählich löst, eine intensiv rotgefärbte Lösung des Komplexes in dem überschüssigen Kohlenwasserstoff. Diese Lösung ist unbegrenzt haltbar.

Im Gegensatz zu den Nitrosaten der aliphatischen Reihe besitzen die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen neuen Additionsprodukte eine

²⁾ Das Verfahren wurde bereits unter Sch. 61425, IV, 120 am 15. April 1921 zum Patent angemeldet.

³⁾ Chem. N. 42, 304; B. 13, 1993 [1880] (Korresp.).

⁴⁾ B. 54, 1776 [1921].

⁵⁾ Wolfenstein, D. R. P. 214045; vergl. auch das D. R. P. 194883, nach dem mit Hilfe von Salpetersäure, ebenfalls in Gegenwart von Hg oder Hg-Salzen, aus Benzol oder Toluol Nitrophenol bzw. Nitrokresol neben Nitrokohlenwasserstoffen direkt gebildet werden.

⁶⁾ B. 54, 1777 [1921].

⁷⁾ siehe Z. a. Ch. 36, 565 [1923] und Vortrag vor der Schweizerischen Naturforscher-Versammlung in Luzern am 3. 10. 1924.

bemerkenswerte Beständigkeit und einheitliche Zusammensetzung. Neben der Bildung der oben erwähnten leichtzersetzlichen Produkte bei der Addition von N_2O_4 an Olefine treten hierbei Oxydationsreaktionen ein, unter gleichzeitiger Bildung von Pseudonitrositen, festen Körpern von großer Beständigkeit. Die Bildung derartiger Körper ist bei dem vorliegenden Verfahren nicht zu beobachten. Das Einwirkungsprodukt besteht hier im wesentlichen offenbar aus einem Nitro-nitrit. Man kann das Additionsprodukt in der benzolischen Lösung auf dem Wasserbad erhitzen, ohne daß wesentliche Zersetzungserscheinungen zu beobachten wären.

Das neue Kondensationsprodukt muß schon in der Kälte, noch mehr aber beim Erwärmen peinlichst vor Zutritt von Wasser geschützt werden. Die geringsten Mengen Feuchtigkeit leiten nämlich Zersetzungsreaktionen ein, bei denen jeweils geringe Mengen Chlor-benzol, beim Arbeiten mit Benzol, und Dichlor-benzol, beim Arbeiten mit Chlor-benzol, gebildet werden, und zwar auf folgende Weise: Das hinzutretende Wasser zerlegt eine geringe Menge Aluminiumchlorid. Die Folge ist eine Abspaltung von salpetriger Säure aus dem Komplex. Diese letztere hydratisiert weiteres Aluminiumchlorid und oxydiert so entstandene Salzsäure. Es entstehen kleine Mengen von freiem Chlor. Diese wirken auf das Lösungsmittel Benzol bzw. Chlor-benzol unter Bildung von Chlor-benzol bzw. Dichlor-benzol leicht ein, da als Katalysator immer kleine Mengen Aluminiumchlorid neben der Hauptmenge gebundenen Aluminiumchlorids vorhanden sind.

Der neugebildete Komplex, bestehend aus Aluminiumchlorid, N_2O_4 und Benzol ist gesättigt. Es gelingt nicht, eine zweite N_2O_4 -Gruppe anzulagern, ebensowenig wirken Chlor und Brom auf den Komplex ein. Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß es sich um keine katalytische, sondern um eine reine molekulare Reaktion handelt. Man erhält jeweils aus einem Mol. N_2O_4 ein Mol. Nitro-benzol, wenn man mindestens $\frac{2}{3}$ Mol. Aluminiumchlorid anwendet. Beim Eisenchlorid ist das Verhältnis etwas anders, worauf ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde.

In folgender Zusammenstellung sind die Ausbeuten an Nitroprodukt bei wechselnden Mengen von Aluminiumchlorid und N_2O_4 aufgeführt:

In Chlor-benzol erhält man mit:

- | | | |
|----|--|---|
| a) | $\frac{1}{10}$ Mol. $AlCl_3$ + 1 Mol. N_2O_4 : | 22 g Nitro-chlor-benzol (Mol.-Gew. 157) |
| b) | $\frac{1}{2}$ „ „ + 1 „ „ : | 110 „ „ |
| c) | $\frac{2}{3}$ „ „ + 1 „ „ : | 151 „ „ |
| d) | 1 „ „ + 1 „ „ : | 154 „ „ |
| e) | $\frac{2}{3}$ „ „ + $\frac{1}{2}$ „ „ : | 74 „ „ |
| f) | $\frac{2}{3}$ „ „ + 2 „ „ : | 148 „ „ |

Es zeigt sich also, daß $\frac{2}{3}$ Mol.- $AlCl_3$ auf 1 Mol. N_2O_4 das günstigste Mengenverhältnis darstellt. Es resultiert hier annähernd die theoretische Ausbeute (= 157 g) von Nitro-chlor-benzol. Der neue Komplex ist demnach aus (2 $AlCl_3$, 3 C_6H_6 , 3 N_2O_4) zusammengesetzt.

Die Wirkung des Aluminiumchlorids wird durch die Temperatur und die Natur des Kohlenwasserstoffs beeinflusst. Ist bei gewöhnlicher Temperatur einmal die Reaktion mit der Kontaksubstanz eingeleitet, so verläuft der Prozeß bei Verwendung von Chlorbenzol in einheitlicher Weise. Dagegen bildet $AlCl_3$ in Benzol bei Temperaturen unter ca. 10^0 mit N_2O_4 offenbar zunächst ein Additionsprodukt,

welches erst bei mäßigem Erwärmen über 10° zerfällt und die gewünschte Reaktion eingeht. Beim Arbeiten mit Chlor-benzol erzielt man im Gegensatz hierzu noch bei Temperaturen bis -35° glatte Umsetzung. Das Benzol wird also bei niederen Temperaturen etwas langsamer angegriffen als Chlor-benzol. Das Eisenchlorid wirkt etwas träger, dagegen quantitativ günstiger. Beim Toluol treten Komplikationen durch Oxydationswirkung des N_2O_4 der Methylgruppe gegenüber ein. Daß Stickstofftetroxyd sich allein schon, wenn auch langsam, mit Toluol umsetzt, habe ich bereits früher bei Aufklärung der Ursachen der Explosionskatastrophe (in Zschornowitz⁷⁾) gezeigt. Es bilden sich hierbei Oxydations- und Nitroprodukte und vor allem in relativ beträchtlicher Menge Salpetrig- bzw. Salpetersäureester von Nitro-kresolen, die, an sich sehr zersetzlich, nach Verseifung aber äußerst explosible Metallsalze von Nitro-kresolen bilden.

Es handelt sich bei den neuen Umsetzungen um eine neue Klasse von Friedel-Craftsschen Synthesen. Das N_2O_4 wirkt hier als gemischtes Anhydrid der salpetrigen Säure und Salpetersäure⁸⁾. Interessant ist die Beobachtung, daß Benzol in Mischung mit seinen Substitutionsprodukten u. U. leichter reagiert als der substituierte Benzolrest. In einer Lösung von 1 Mol. Benzol in Chlor-benzol wird bei gewöhnlicher Temperatur im wesentlichen nur das Benzol angegriffen.

Das Chlor-benzol selbst liefert die *o*- und *p*-Verbindung im Verhältnis von 23% *o*-:77% *p*-Nitro-chlor-benzol. An *p*-Verbindung liefert die neue Methode viel höhere Ausbeuten als das alte Mischsäure-Nitrierverfahren. Infolgedessen ist die aus dem eutektischen Gemisch auskrystallisierende Menge an reinem *p*-Nitro-chlor-benzol bedeutend höher, man kann etwa 86% des *p*-Nitro-chlor-benzols durch Abpressen gewinnen. Dieses Mischungsverhältnis von 23% *o*-:77% *p*-Verbindung wird durch Temperatureinflüsse sehr wenig verändert. Man erhält zwar bei tieferer Temperatur eine geringe Steigerung der *p*-Ausbeute, doch liegt die Verschiebung des Verhältnisses von *o*- zu *p*-Verbindung in denselben Grenzen wie bei der Nitrierung mit Mischsäure. Die Entstehung der *o*- und *p*-Verbindungen ist demnach lediglich abhängig von sterischen Einflüssen, während Temperatureinflüsse hier in den Hintergrund treten; siehe folgende Zusammenstellung:

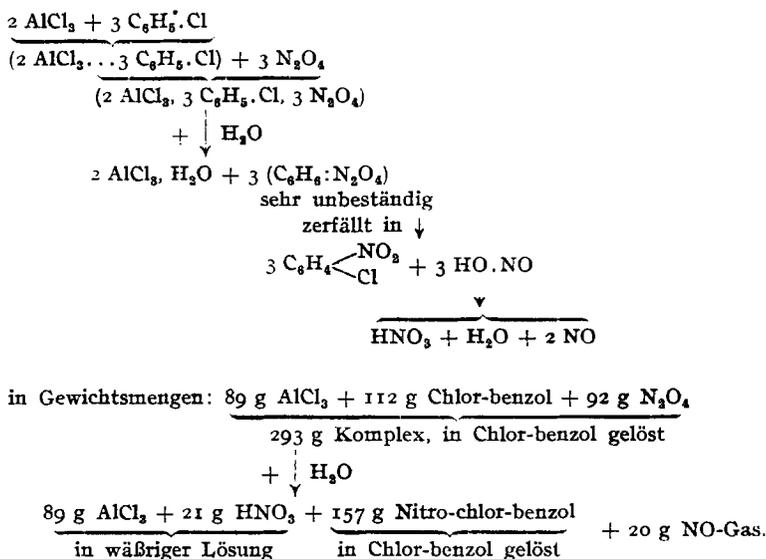
Kondensationstemperatur	Ausbeute an:	
	<i>p</i> -	<i>o</i> -Nitro-chlor-benzol
— 25 bis — 30°	80%	20%
+ 10 bis 15°	78%	22%
+ 18°	76%	24%
+ 20 bis 25°	75%	25%

Es wurde schon erwähnt, daß die neuen Komplexe überaus beständig sind. Sie werden lediglich zersetzt durch Wegnahme des betreffenden Metallchlorids mit Hilfe von Wasser. Das restierende Additionsprodukt

⁷⁾ s. Schaarschmidt: „Über die Ursachen der Explosionskatastrophe in Zschornowitz und Bodio (Tessin)“, Z. a. Ch. **36**, 533 [1923]; s. a. Schaarschmidt und Smolla: B. **57**, 32 [1924].

⁸⁾ Die Reaktionsverhältnisse hierbei bieten die Grundlage für eine neue allgemeine Erklärung der Katalysatorwirkung bei den Friedel-Craftsschen Synthesen, worauf ich vor kurzem in einer Arbeit, die in der Z. Ang. **37**, 286 ff. [1924] veröffentlicht worden ist, näher eingegangen bin.

von N_2O_4 an Benzol ist als Dihydro-benzol-Derivat, wie zu erwarten, unbeständig. Es gelingt nicht, durch Kühlung seine Zersetzung in Nitrobenzol und salpetrige Säure aufzuhalten. Das Nitrobenzol bleibt in dem überschüssigen Benzol, das Nitrochlorbenzol in Chlorbenzol gelöst und wird nach dem Abtrennen von der wäßrigen Zersetzungslösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen. Es bilden sich lediglich Mononitroprodukte. Der Anteil an verseifbaren Nebenprodukten ist überaus gering und kann vernachlässigt werden. Die wäßrige Zersetzungslösung enthält das Aluminiumchlorid und die salpetrige Säure, die sich nach der bekannten Formel: $3 HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2 NO$, zerlegt. Das entwickelte reine Stickoxydgas kann aufgefangen und mit Sauerstoff und Luft in reines N_2O_3 oder N_2O_4 übergeführt werden, und das letztere kann dann dem Prozeß von neuem zugeführt werden. Folgendes Schema gibt die Reaktionsverhältnisse beim Chlorbenzol wieder:



Bei einer technischen Durchführung des Verfahrens könnte man diese wäßrige Lösung mit Ammoniak behandeln und so reines Aluminiumoxyd bzw. Eisenoxyd ausfällen, während die Lösung das gebildete Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat enthalten würde im Gewichtsverhältnis 1:4, im molekularen Verhältnis $\frac{1}{3}$ Nitrat:2 Chlorid. Das neue Verfahren bietet die Möglichkeit einer kombinierten Verwertung der technisch leicht zugänglichen Stickoxyde und des technisch im großen Überschuß vorhandenen Chlors bei gleichzeitiger Gewinnung reiner Tonerde und ist unabhängig von Chile-Salpeter- und Pyrit-Einfuhr, da es weder Salpeter noch Schwefelsäure benötigt. Infolge des hohen Schmelzpunktes und der geringeren Reaktionsfähigkeit des Benzols macht das Arbeiten mit diesem Lösungsmittel bei niedrigen Temperaturen Schwierigkeiten. Es wurde daher das sehr glatt reagierende Chlorbenzol für diese Versuche benutzt in der Absicht, durch Ausfällen des bei niedriger Temperatur erhaltenen Komplexes eine direkte Analyse zu ermöglichen und das günstigste

Mengenverhältnis von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ zu bestimmen. Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit des Körpers sind diese Versuche noch nicht endgültig abgeschlossen. In den folgenden Versuchen sind die Mengenverhältnisse jeweils durch indirekte Analyse: Zersetzung mit Wasser und Bestimmung der Ausbeute des Nitroproduktes, bestimmt worden.

Beschreibung der Versuche.

I. Bestimmung des Mengenverhältnisses von Aluminiumchlorid: Stickstofftetroxyd.

Bearbeitet mit Fritz Telleis.

a) $\frac{1}{10}$ Mol. AlCl_3 : 1 Mol. N_2O_4 : Zu 120 g Chlor-benzol wurden 13.3 g Aluminiumchlorid gegeben und unter Rühren zu der Mischung 92 g Stickstofftetroxyd getropft. Das Reaktionsgefäß wurde durch eine Kältemischung gekühlt. Nach Einrühren des Stickstofftetroxyds wurde noch 1 Stde. bei Zimmertemperatur gerührt, dann auf Eis gegeben und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen der ätherischen Lösung mit Natronlauge und Wasser wurde der Äther abdestilliert und der aus Nitrochlor-benzol bestehende Rückstand gewogen. Es resultierten 22 g.

b) $\frac{1}{2}$ Mol. AlCl_3 : 1 Mol. N_2O_4 : In 56.5 g Chlor-benzol wurden 13.3 g Aluminiumchlorid eingetragen und dazu unter gutem Kühlen 18.4 g Stickstofftetroxyd von außen eingeführt. Nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches, wie unter Ia angegeben, resultierten 110 g Nitrochlor-benzol.

c) $\frac{2}{3}$ Mol. AlCl_3 : 1 Mol. N_2O_4 : Zu 230 g Chlor-benzol wurden 88 g Aluminiumchlorid in großen Stücken gegeben. Unter gutem Rühren wurden in diese Mischung bei -10° 92 g N_2O_4 hineingegeben, die in 100 g Chlor-benzol gelöst waren. Die Temperatur wurde zwischen -10 bis 5° gehalten. Nachdem noch auf Zimmertemperatur 1 Stde. gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch wie in den vorhergehenden Versuchen aufgearbeitet. Es resultierten 151 g Nitrochlor-benzol.

d) 1 Mol. AlCl_3 : 1 Mol. N_2O_4 : Der Versuch wurde in gleicher Weise wie der vorhergehende mit den angegebenen Mengen durchgeführt. Die Temperatur wurde stets zwischen -12 und -5° gehalten. Es resultierten 154 g Nitrochlor-benzol.

e) $\frac{2}{3}$ Mol. AlCl_3 : $\frac{1}{2}$ Mol. N_2O_4 : Beim Arbeiten mit diesem Mengenverhältnis wurden 74 g Nitrochlor-benzol erhalten.

f) $\frac{2}{3}$ Mol. AlCl_3 : 2 Mol. N_2O_4 : Dieser Versuch wurde einerseits aus den angegebenen Gründen und andererseits in der Absicht angestellt, ev. zu einem Dinitrokörper zu gelangen. Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen. Zur Begünstigung des Eintritts des zweiten Stickstofftetroxyd-Moleküls wurde bei -12 bis -10° das Reaktionsgemisch hergestellt und schließlich auf dem Wasserbad auf ca. 30° erwärmt. Dabei entwichen große Mengen Stickstoffdioxyd. Ein Beweis, daß bei weitem nicht alles Stickstofftetroxyd gebunden war. Bei der Zersetzung und Aufarbeitung erhielt man 148 g Nitrochlor-benzol, also etwa dieselben Mengen wie bei Versuch c, ein Beweis, daß das zweite Stickstofftetroxyd-Molekül an der Reaktion völlig unbeteiligt geblieben ist.

II. Stickstofftetroxyd, Aluminiumchlorid und Benzol.

In eine Mischung von 140 g sublimierten Aluminiumchlorids in 200 g Benzol wird bei einer Temperatur von etwa $10-15^\circ$ allmählich in dünnem Strahl eine Lösung von 92 g Stickstofftetroxyd in 100 g Benzol eingeführt.

Während des Einrührens läßt man die Temperatur nicht über etwa 20° steigen. Nachdem alles Stickstofftetroxyd eingerührt ist, erwärmt man die Lösung auf etwa 30—35° und trägt nunmehr die Masse in langsamem Strom in fein gestoßenes Eis ein. Man erhält unter Stickoxyd-Entwicklung eine benzolische Lösung von Nitro-benzol und eine wäßrige Lösung von Aluminiumchlorid und Salpetersäure. Die erstere wird abgetrennt, mit Wasser und verd. Natronlauge gewaschen und durch Destillation vom Benzol befreit. Man erhält neben braunen harzigen Produkten 118 g Nitro-benzol.

III. Einfluß der Temperatur bei der Kondensation.

a) 66 g Aluminiumchlorid wurden in 140 g Chlor-benzol aufgeschlämmt und die Lösung von 46 g Stickstofftetroxyd in 56 g Chlor-benzol bei einer Temperatur von -30 bis -25° eingerührt. Die Kühlung wurde mit fester Kohlensäure bewirkt. Nach dem Aufarbeiten wurden 74 g Nitro-chlor-benzol erhalten. Dies entspricht einer theoretischen Ausbeute von 94.2%; bezogen auf quantitative Umsetzung von 1 Benzol + $\frac{2}{3}$ AlCl₃ + 1 N₂O₄.

Die Trennung des Gemisches von *o*- und *p*-Nitro-chlor-benzol geschieht nach den üblichen Methoden. Infolge des hohen Gehalts an *p*-Verbindung erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen, aus dem am besten durch Verreiben mit Äther und Abnutschen ein großer Teil des *p*-Nitro-chlor-benzols abgetrennt wird. Die ätherische Lösung wird vom Äther befreit und liefert dann beim Abkühlen eine weitere Krystallisation von *p*-Verbindung, die durch unmittelbares Abnutschen von dem eutektischen Gemisch getrennt werden kann. Es resultieren insgesamt 52.7 g *p*-Verbindung. Diese Ausbeute ergibt bei Berücksichtigung des Gehalts des eutektischen Gemisches an *p*-Nitro-chlor-benzol insgesamt 80% *p*-Nitro-chlor-benzol und 20% *o*-Verbindung.

b) Führt man denselben Versuch bei einer Temperatur von +10 bis +15° durch, so erhält man ein Mengenverhältnis von 78% *p*-Nitro-chlor-benzol und 22% *o*-Nitro-chlor-benzol.

c) Beim Arbeiten bei 18° war das Mengenverhältnis 76% *p*- und 24% *o*-Verbindung.

d) Bei einer Temperatur von 20—23° erhielt man ein Mengenverhältnis von 75% *p*- und 25% *o*-Verbindung.

IV. Nitrierung von Brom-benzol mit Hilfe von Aluminiumchlorid und Stickstofftetroxyd.

In 3 Mol. Brom-benzol wurden $\frac{2}{3}$ Mol. Aluminiumchlorid eingetragen. Zu dieser Mischung wurde allmählich unter gutem Kühlen die Lösung von 92 g Stickstofftetroxyd in der gleichen Menge Brom-benzol eingerührt. Die Temperatur wurde hierbei stets auf 0 bis 10° gehalten. Es entsteht eine intensiv rot gefärbte Lösung. Diese liefert nach dem Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Brom-benzols 195 g Nitro-brom-benzol. Dieses letztere ist zusammengesetzt aus 94% *p*-Nitro-brom-benzol und nur ca. 6% *o*-Nitro-brom-benzol.

Es wurden Versuche angestellt, das Kondensationsprodukt aus der Lösung in dem überschüssigen Brom-benzol auszufällen. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen und werden später veröffentlicht werden. Hier sei nur das erste Resultat angegeben, bei dem wir mit Petroläther fällten. Das Stickstofftetroxyd wurde in geringem Überschuß genommen, um sämtliches Aluminiumchlorid zu binden. Der Überschuß aus Stick-

stofftetroxyd störte nicht, da er ja in dem Fällungsmittel sich glatt löst. Es wurden $\frac{2}{3}$ Mol. (44 g) Aluminiumchlorid in 2 Mol. (160 g) Brom-benzol verteilt und dazu die Lösung von 1.1 Mol. (50 g) Stickstofftetroxyd in 1 Mol. (80 g) Brom-benzol gegeben. Die Masse erstarrte nach dem Eintragen des Stickstofftetroxyds bei etwa 5°. Es wurde nunmehr sehr rasch unter kräftigem Schütteln viel getrockneter Petroläther hinzugegeben und hierbei eine gelbe pulverige Masse erhalten. Diese wurde unter Ausschluß der Feuchtigkeit der Luft abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Nach dem Verdampfen des Petroläthers im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd wurden 453 g erhalten, d. h. 90% d. Th. 100 g dieses Produktes lieferten bei der Zersetzung mit Eiswasser 58 g Nitro-brom-benzol, d. h. 94% d. Th. Beim Eintragen der Masse in verd. Natronlauge erhält man neben dem Nitro-chlor-benzol eine entsprechende Menge von Natrium-nitrit, die durch Titration bestimmt werden kann. Über diese Versuche soll in einer ausführlicheren Abhandlung berichtet werden.

V. Versuch zur Chlorierung des Komplexes.

In 284 g Benzol wurden 280 g Aluminiumchlorid eingetragen und dazu bei etwa 20 bis 23° 92 g Stickstofftetroxyd eingerührt. Darauf wurde bei 25° 3 Stdn. unter gutem Rühren Chlor durch die Masse geleitet. Eine Gewichtszunahme konnte nicht beobachtet werden. Nach Aufgießen der Masse auf Eis und Verarbeitung in bekannter Weise wurden etwa 60 g Benzol, ca. 124 g Chlor-benzol und 120 g Nitro-benzol neben einer geringen Menge Rückstand erhalten. Der Versuch zeigt, daß der Komplex unter den gegebenen Umständen kein Chlor aufnimmt. Das letztere wurde im wesentlichen für die Chlorierung von unverändertem Benzol verbraucht. Das Resultat steht im Einklang mit Versuch If, durch den nachgewiesen wurde, daß auch Stickstofftetroxyd auf den Komplex nicht einwirkt.

402. Wolfgang Langenbeck: Über die Isomerie zwischen Pilocarpin und Iso-pilocarpin.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 29. Oktober 1924.)

Über die Konstitution des Pilocarpins, des pharmakologisch wichtigen Alkaloids der Jaborandi-Blätter, sind wir durch eine Reihe von Arbeiten ziemlich genau unterrichtet¹⁾. Nicht sicher aufgeklärt ist bisher die Natur der Isomerie zwischen Pilocarpin und seinem Nebenalkaloid Iso-pilocarpin. Diese Frage ist auch für die Konstitution des Hauptalkaloids von Bedeutung, da die Konstitutionsaufklärung zum Teil am Iso-pilocarpin durchgeführt wurde. Beide Alkaloide lassen sich leicht ineinander umlagern, und sie wurden daher schon früh als enantio-stereomere Verbindungen betrachtet²⁾, zumal auch das Pilocarpin nach der jetzt gebräuchlichen Formel I zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt. Pinner³⁾ dagegen glaubte, im chemi-

¹⁾ Literatur s. Wolfenstein, Pflanzenalkaloide, 3. Aufl., S. 378 [1922].

²⁾ Jowett, P. Ch. S. 21, 172 [1905]; ferner neuerdings Polonowski, Bl. [3] 31, 1314 [1922].

³⁾ Pinner und Schwarz, B. 35, 2442 [1902]; Pinner, B. 38, 1510 [1905].