

schließlich nochmals aus Benzol um, so krystallisieren farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 192—193°, die mit einem nach K. v. Auwers und K. Schwegler dargestellten Präparat (Schmp. 193—194°) keine Depression ergaben.

Die hier durchgeführte Synthese für 1-Acyl-indazole ist ein neuer Beweis dafür, daß die früher als „1-Acyl-indazole“ angesprochenen Verbindungen nicht diese Konstitution haben, sondern daß ihnen die von A. Bischler<sup>11)</sup> für sie aufgestellte Hept-oxidiazin-Formel zukommt. Dagegen gibt die Synthese ohne weiteres keine Auskunft darüber, ob die Acyl-Gruppe am Stickstoffatom 1 oder 2 des Indazol-Kerns haftet, da infolge der hohen Temperatur, bei der der Ringschluß sich vollzieht, eine nachträgliche Wanderung des Acyl-Restes erfolgen könnte; eine solche tritt indessen offenbar nicht ein, da sich aus der unter milderen Bedingungen verlaufenden Synthese von K. v. Auwers<sup>12)</sup> für die stabilen Acyl-indazole die 1-Stellung des Acyl-Restes ergibt.

### 32. L. Spiegel und Herbert Haymann: Über Nitrierung aromatischer Verbindungen mit Wismutnitrat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1925.)

Es ist bekannt, anorganische Nitrats, hauptsächlich Kali- oder Natronsalpeter, für Nitrierungen zu verwenden. Dabei wurde aber stets mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure zum Freimachen der Salpetersäure verwendet, so daß diese Verfahren sich nicht wesentlich von der üblichen Nitriermethode unterscheiden<sup>1)</sup>. Nur S. Nametkin<sup>2)</sup> verwendete bei Cycloparaffinen Aluminiumnitrat, das sich bei 73° zu hydrolysieren beginnt und bei 140° vollständig gespalten ist, ohne Zusatz einer anderen Säure. Bei zu anderen Zwecken unternommenen Versuchen beobachtete der eine von uns nitrierende Wirkung des Wismutnitrats auf gewisse aromatische Verbindungen schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Die Anwendbarkeit dieser Reaktion wurde darauf von uns gemeinsam untersucht, besonders auch unter dem Gesichtspunkte, ob dabei vielleicht andere Produkte als bei den üblichen Nitriermethoden erhalten werden können. Es sei von vornherein bemerkt, daß dies nicht der Fall war<sup>3)</sup>.

Die nitrierende Wirkung des Wismutnitrats tritt bei den verschiedenen Verbindungstypen in durchaus verschiedener Weise auf, bald schon bei ziemlich niedriger Temperatur, bald erst bei Erhitzen im Einschlußrohr auf höhere Temperatur. Eine in manchen Fällen günstige Beeinflussung der Reaktion ergab sich aus der Beobachtung, daß sich krystallisiertes Wismutnitrat bei Zimmertemperatur in etwa der fünf-fachen Menge Eisessig löst und in dieser Lösung seine nitrierende Wirkung behält, ja gelegentlich schon bei Zimmertemperatur ausübt. In einem Falle (Acet-

<sup>11)</sup> B. 26, 1901 [1893].    <sup>12)</sup> B. 58, 2081 [1925].

<sup>1)</sup> Die Arbeiten von J. B. Menke, R. 44, 141, 269 [1925], der gewisse Nitrats, besonders Cupri- und Ferrinitrat, in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid, mit Eisessig verdünnt, oder auch nur in Gegenwart von diesem auf aromatische Verbindungen einwirken läßt, kamen erst nach Abschluß dieser Untersuchung zu unserer Kenntnis.

<sup>2)</sup> H. 43, 1603 [1911].

<sup>3)</sup> Betreffs Einzelheiten vergl. Dissertation von Herbert Haymann, Berlin 1925.

anilid) gelang die Reaktion weder mit trockenem noch mit in Eisessig gelöstem Wismutnitrat, wohl aber nach Zusatz von Essigsäure-anhydrid. Da dieses bekanntlich aus Wismutnitrat Salpetersäure frei macht<sup>4)</sup>, gehört diese Art der Nitrierung eigentlich nicht in unsere Reihe. Im übrigen geben wir folgende kurze Zusammenstellung der auf Nitrierbarkeit untersuchten Verbindungen:

**Kohlenwasserstoffe:** Benzol und Toluol werden auch bei längerem Kochen mit Wismutnitrat so wenig angegriffen, daß sich Nitroverbindungen nicht isolieren ließen. Nitro-toluol machte sich durch den Geruch bemerkbar. *p*- und *m*-Xylol reagierten bei mehrstündigem Erhitzen im Einschlußrohr, lieferten aber keine Nitroverbindungen, sondern lediglich die entsprechenden Toluylsäuren. Naphthalin gab in geringer Ausbeute  $\alpha$ -Nitro-naphthalin, Anthracen dagegen lediglich Anthrachinon.

**Phenole und Phenoläther:** Phenol reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wismutnitrat, auch in Eisessig. Bei dem Verhältnis 3 Mole Phenol : 1 Mol. Nitrat erhält man *o*- und *p*-Nitro-phenol im Verhältnis von etwa 2 : 1 : 1; vermehrt man die Nitratmenge, so geht die Ausbeute an den Mononitro-phenolen zurück, man erhält dann harzartige, schwer trennbare Gemenge, in denen Pikrinsäure nachgewiesen werden konnte. Anisol lieferte dagegen erst mit erhöhter Menge des Nitrats, 1 Mol. : 1 Mol., auf dem Wasserbade in brauchbarer Ausbeute ein Gemisch von *o*- und *p*-Nitro-anisol. Mit  $\beta$ -Naphthol wurden bei sehr verschiedenen Verhältnissen stets nur unkrystallisierbare, schmierige Produkte erhalten. Sein Äthyläther liefert dagegen mit der Eisessig-Lösung schon bei Zimmertemperatur  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphtholäthyläther. Salicylsäure-methylester liefert 3-Nitro-salicylsäure-methylester.

**Chinone:** Benzochinon lieferte in geringer Ausbeute Nitranilsäure, Anthrachinon bei 200° *o*-Nitro-anthrachinon.

**Nitroverbindungen:** Aus Nitro-benzol und *o*-Nitro-toluol konnten keine höher nitrierten Verbindungen gewonnen werden. Nitro- $\beta$ -naphtholäthyläther lieferte die 1,8-Dinitroverbindung.

**Säuren:** Benzoesäure, Phthalsäure, Sulfonsäuren von Benzol und Naphthalin sowie die Ester solcher Säuren reagierten nicht. Phthalsäure-äthylester erlitt bei längerem Kochen mit Wismutnitrat Verseifung.

**Basen:** Anilin reagierte nicht, Acetanilid erst auf Zusatz von Essigsäure-anhydrid (siehe oben) unter Bildung von *o*- und *p*-Nitro-acetanilid. *p*-Toluidin gab, ohne nitriert zu werden, bei dem Verhältnis 3 Mol. : 2 Mol. in Eisessig eine Additionsverbindung.

#### Anhang: Zersetzung des Wismutnitrats in der Wärme.

In den Angaben über die Zersetzung des krystallisierten Wismutnitrats,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , herrscht Übereinstimmung darüber, daß es bei 73–75° in seinem Krystallwasser schmilzt, weiterhin Wasser und Salpetersäure verliert, dabei ein basisches Salz  $\text{BiONO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  liefert, das erst bei 260° in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  übergeht. Recht verschieden sind aber die Angaben, bei welcher Temperatur das genannte basische Salz entsteht. Graham<sup>5)</sup> spricht von 80°, Gladstone<sup>6)</sup> von 150°. Nach Ivon<sup>7)</sup> soll zwar schon unterhalb 100°

<sup>4)</sup> vergl. Spaeth, M. 33, 235 [1912].

<sup>5)</sup> A. 29, 16 [1839].

<sup>6)</sup> J. pr. 44, 179 [1835].

<sup>7)</sup> C. r. 84, 1161 [1877].

sowohl Wasser als auch Salpetersäure abgegeben, die konstante Zusammensetzung des basischen Salzes aber erst bei  $140^{\circ}$  erreicht werden. Unsere Ergebnisse stimmen am besten mit denen Ivons überein, zeigen aber, daß schon längeres Erwärmen auf  $120^{\circ}$  zur Bildung des beständigen basischen Salzes genügt, wenn für ständige Entfernung der freigewordenen Salpetersäure gesorgt wird.

Unsere Versuche wurden, nachdem andere Wege sich als ungeeignet erwiesen hatten, in der Weise ausgeführt, daß das krystallisierte Nitrat, durch Abpressen zwischen Fließpapier getrocknet (Trocknen im Exsiccator über  $H_2SO_4$  oder  $CaCl_2$  führte schon bei Zimmertemperatur zu Salpetersäure-Verlusten) in einem kurzhalsigen, in ein Paraffinbad eingetauchten Kölbchen unter Durchleiten eines kräftigen Stromes von trockner Luft erwärmt wurde, bis sich in der entweichenden Luft bei der jeweiligen Temperatur keine Salpetersäure mehr nachweisen ließ. Der Rückstand wurde dann fein gepulvert und nach dem Verfahren von Schulze-Tiemann in der Ausführungsform von L. Spiegel<sup>8)</sup> untersucht.

$BiONO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ .	Ber. NO 10.14.	Gef. (nach Erhitzen auf $120^{\circ}$ )	10.97.
	( „ „ „	200 $^{\circ}$ )	10.21.
	( „ „ „	260 $^{\circ}$ )	0.

**38. K. A. Hofmann, Walter Linnmann, Helene Galotti,  
Hermann Hagenest, Ulrich Hofmann:**

**Oxydation von gebundenem Stickstoff zu Salpeter bei niederen  
Temperaturen und Reduktion von Salpeter zum Cyanid.**

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 30. Dezember 1925.)

Die technischen Verfahren zur Herstellung von Nitriten und Nitraten bzw. von freier Salpetersäure beruhen auf der Bildung von Stickoxyd bei den höchsten Temperaturen des Hochspannungs-Lichtbogens oder bei der beginnenden Rotglut des Kontaktes in der Ammoniak-Luft-Verbrennung, sowie in der darauffolgenden schrittweisen Umsetzung von Stickoxyd mit Sauerstoff zu Stickdioxid, Vereinigung der beiden Oxyde mit Alkali zu Nitrit bzw. Zersetzung von Stickdioxid mit Wasser zu Salpetersäure und Stickoxyd, das dann wieder zum Dioxid oxydiert wird, usw.

Ob auch die biochemische Bildung von Nitriten und Nitraten aus Ammoniak und seinen organischen Abkömmlingen über das Stickoxyd und seine umständlichen Reaktionen mit Sauerstoff, Wasser und Alkalien verläuft, ist mindestens sehr zweifelhaft. Denn diese Salpeter-Bildung im Boden oder in den Salpeter-Plantagen findet bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur statt, in möglichst trockener Atmosphäre und unter starker Durchlüftung, so daß Verlust an Stickoxyden eintreten sollte, was aber niemals beobachtet werden konnte. Wahrscheinlich wechselt hier der Ammoniak-Stickstoff den Wasserstoff unmittelbar gegen Sauerstoff ein und bildet ohne Änderung seiner Wertigkeit Nitrit, das als solches bestehen bleibt oder weiter in Nitrat übergeht, je nach der Art der hierbei tätigen Organismen.

<sup>8)</sup> B 23, 1361 [1890].