

410. M. Konowalow: Ueber die Wirkung von Säuren auf
Salze der Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

Als ich vor einigen Jahren die Wirkung der Salpetersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe untersuchte, habe ich die Bemerkung gemacht, dass sich die sogenannten »starken« und »schwachen« Säuren ganz verschieden zu den Salzen der Nitroverbindungen verhalten. Bei Anwendung von schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Borsäure konnte ich direct reine Nitroverbindungen erhalten, während starke Säuren stets ein Gemisch von Nitroverbindungen, Aldehyden oder Ketonen und andere von mir noch nicht untersuchte Körper ergaben. Zuweilen, wenn bei der Reaction keine Abkühlung stattfand, fehlten unter den Endproducten die Nitroverbindungen vollständig. Sobald aber die Reaction unter Abkühlung geleitet wurde, beobachtete ich jedesmal bei der Einwirkung von starken Säuren, wie Salpeter-, Schwefel-, ja sogar Essigsäure, die Abscheidung eines weissen Körpers aus den Salzen der Nitroverbindungen. Diese Beobachtung und zwar speciell für die Salze von Phenylnitromethan und Diphenylnitromethan wurde von mir bereits vor 3 Jahren veröffentlicht¹⁾. Die eingehende Untersuchung der Endproducte, welche bei der Nitrirung resultiren, hatte ich damals unterlassen, weil ich meine ganze Aufmerksamkeit auf das Studium des Nitrirungsprocesses mittels Salpetersäure richtete. Ich konnte daher über die Natur der oben erwähnten festen Körper nur einige Vermuthungen aussprechen und hoffte später ein Mal diese Verbindungen, wie überhaupt verschiedene Derivate der Nitroverbindungen näher zu untersuchen.

Die Beobachtungen und Betrachtungen von Nef²⁾, sowie die Bemerkungen von Hollemann³⁾ und Wislicenus⁴⁾ über diesen Gegenstand und ganz besonders die sehr interessante Mittheilung von Hantzsch⁵⁾ über ein isomeres Phenylnitromethan veranlassen mich nun, meine früheren Beobachtungen über die Wirkung von starken Säuren auf Salze der Nitroverbindungen zu ordnen und dieselben zusammen mit neuen von mir gesammelten Angaben über eben denselben Gegenstand zu veröffentlichen. Die vorliegende Arbeit kann noch keineswegs als vollendet betrachtet werden und wird zur Zeit von mir fortgesetzt. Trotzdem meine ich, dass meine in gewissem Sinne vorläufigen Angaben nicht ohne Interesse sein dürften für Die-

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893, [1], 513; 1894, [1], 78; auch wissenschaftl. Beiträge der kaiserl. Mosk. Universität für 1893.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 263; diese Berichte 29, 1218.

³⁾ Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 14, 128.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 742.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 863.

jenigen, welche in eben demselben Gebiet thätig sind, und dass sie gleichfalls dazu beitragen werden, die Natur der neuen Verbindungen und ihren Zusammenhang mit den gewöhnlichen Nitroverbindungen einerseits und den aus letzteren resultirenden Endproducten andererseits schneller festzustellen.

Es wurden von mir zu diesem Zwecke Versuche mit Salzen folgender Nitroverbindungen ausgeführt: Nitromesitylen (Xylylnitromethan), Phenylisopropylnitromethan, Diphenylnitromethan, Phenyläthylnitromethan, secundärem Nitronononaphthen und secundärem Nitrodiisoamyl. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in der angezeigten Reihenfolge dargelegt werden.

Für diese früher beschriebenen Nitroverbindungen wähle ich die Bezeichnung *st* (stabile), für die neuen *lb* (labile).

1. Bereits bei meiner ersten Untersuchung des krystallinischen Xylylnitromethans habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass sich letzteres, obwohl langsam, in Soda löst, besonders leicht bei Einwärzung. Zu gleicher Zeit habe ich darauf hingewiesen, dass verdünnte Schwefelsäure aus dieser Lösung auch Krystalle einer Nitroverbindung fällt, deren Schmelzpunkt jedoch etwas höher liegt. Um diesen Körper näher untersuchen zu können, habe ich ihn je nach Bedarf in kleinen Quantitäten aus Alkalosalzen des Xylylnitromethans dargestellt und zwar auf folgende Art. In die mit Eiswasser abgekühlte Salzlösung warf ich kleine Stücke Eis und goss gleichfalls abgekühlte schwache Schwefelsäure hinzu. Anfänglich zeigte sich eine weisse Emulsion, aus welcher sich nach Verlauf von einigen Secunden Klümpchen eines weissen festen Körpers ansammelten. Letzterer muss unverzüglich auf einem Filter abgesaugt und mit Wasser gründlich durchgewaschen werden. Andernfalls nimmt er eine gelbe Farbe an und verwandelt sich in eine ölige Masse.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des neuen Körpers wurde von mir ein Theil desselben zwischen Papier abgepresst und ungefähr eine Stunde lang im Vacuum über Schwefelsäure gehalten. Dabei färbte sich der Körper schwach grau.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: C 65.45, H 6.66.

Gef. » » 65.27, » 6.65.

Einen anderen Theil löste ich in Benzol. Aus der Lösung schieden sich im Vacuum nadelförmige Krystalle aus, welche auf einer porösen Thonplatte getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: N 8.45.

Gef. » » 8.34.

Beide Präparate lösten sich leicht in Soda und gaben mit Eisenchlorid (in Alkohol-, Aether- und Benzollösung) unmittelbar eine

scharfe Reaction, während hingegen Xylylnitromethan, von dem wir ausgegangen sind, mit Eisenchlorid nur in Gestalt des vorher präparirten Salzes reagiren kann. Die neue Verbindung — *lb*-Xylylnitromethan — löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Essigäthylester und nur sehr schwer in Petroleumäther. Aus einigen von diesen Lösungen scheidet sich der neue Körper in Form seiden-glänzender Nadeln, aus anderen scheidet sich (an der Luft) nur das frühere *st*-Xylylnitromethan in groben Krystallen (aus Alkohol, Aceton) aus.

Die Krystalle der *lb*-Verbindung verwandeln sich bereits bei Zimmertemperatur und besonders schnell bei Einwirkung von directen Sonnenstrahlen in ein gelbes Oel. In diesem Oel konnte ich, nach Verlauf von einem Tag, die *lb*-Verbindung in geringer Menge nachweisen; ferner fand ich die *st*-Verbindung und endlich eine aldehydähnliche Substanz, welche mit Natriumbisulfit einen festen Körper bildete. Bei der Umwandlung konnte ich den Geruch von Stickstoffoxyden wahrnehmen.

Besonders schnell erleidet die *lb*-Verbindung diese Umwandlung beim Erhitzen und auch, wenn sie nicht vorher durch Krystallisation gereinigt, sondern bloss mit Wasser ausgewaschen worden war. Die nicht umkrystallisierte *lb*-Verbindung löst sich in Soda momentan nicht vollständig; es bleibt ein weisses Pulver zurück, das nichts anderes ist, als die *st*-Verbindung. Bei niedriger Temperatur, z. B. in Eiswasser, bleibt die *lb*-Verbindung recht lange ohne Veränderung. Infolge der Leichtigkeit, mit welcher die *lb*-Verbindung bereits bei 25° C. eine Umwandlung erleidet, sollte es offenbar schwer sein, ihren wahren Schmelzpunkt zu ermitteln. Trotzdem habe ich versucht, diese Bestimmung zu machen, und bin nun zu folgenden Resultaten gelangt. Bei langsamer Erwärmung der *lb*-Verbindung im Capillarrohr fängt sie bei 50° zu schmelzen an und geht heftig schäumend allmählich bis 59° in flüssigen Zustand über. Wenn man jedoch das Capillarrohr mit der *lb*-Verbindung in ein bis auf 59° erwärmtes Bad bringt, so verändert die Substanz im Verlauf einer Minute nicht ihren Zustand und schmilzt nur allmählich bei Erwärmung bis auf 61°. Ist das Bad bis 61° erwärmt, so verflüssigt sich die *lb*-Verbindung erst bei 63° vollständig; hatte ich endlich das Capillarrohr in ein bis auf 63° erwärmtes Bad gebracht, so wurde die ganze Substanz im Verlauf von einer halben Minute flüssig. Also die Temperatur, bei welcher die *lb*-Verbindung sich (unter Zersetzung) vollständig verflüssigt, liegt ungefähr bei 63°.

Aus der Lösung der *lb*-Verbindung in Soda und Aetzkali wird von Schwefelsäure die *lb*-Verbindung gefällt, von Kohlensäure die *st*-Verbindung.

II. Das frisch bereitete Natronsalz von Diphenylnitromethan, $(C_6H_5)_2CHNO_2$, wurde von mir in Wasser gelöst und die kalte Lösung mittels gleichfalls kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es bildete sich sofort eine vollkommen weisse, fein zertheilte Substanz, die sich in Flocken sammelte. Letztere wurde unverzüglich mittels Wasser-pumpe auf dem Filter gesammelt, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und aus Aether umkristallisiert. Wenn die Verdampfung langsamer vor sich geht, bilden sich recht leicht erkennbare Prismen. Die Krystalle wurden auf einer porösen Thonplatte getrocknet und sofort analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.65.

Die Krystalle lösen sich leicht in Soda (die Lösung bleibt jedoch trübe), geben eine scharfe Reaction mit Eisenchlorid (in Alkohol-, Aether- u. s. w. Lösung).

Die Bestimmung des Molekulargewichts ergab folgende Resultate:

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$: M 213.

Gefunden in Benzol: » 340.4.

Gefunden in Essigsäure bei verschiedener Concentration: » 248.0, 213.7, 271.1.

In freiem Zustande ist die neue Nitroverbindung sehr inconstant. Schon bei Zimmertemperatur verwandeln sich die Krystalle bald in eine gelbe Flüssigkeit. Einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umwandlung üben Beimischungen aus. So z. B. färbt sich die nicht durch Krystallisation gereinigte *lb*-Verbindung grau, während man sie noch auf der Thonplatte zerreibt, wird klebrig, saugt sich in die Poren der Platte, so dass schliesslich nur eine geringe Menge der weissen krystallinischen Substanz zurückbleibt. Der Schmelzpunkt der letzteren liegt bei 138° — 140° , sie ist nichts anders als Benzophenonoxim.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2C:NOH$.

Procente: N 7.10.

Gef. » » 7.31.

Besonders schnell geht die Umwandlung der *lb*-Verbindung bei Erwärmung vor sich. Wenn man z. B. die frisch bereitete *lb*-Verbindung in heissem Benzol löst, so scheidet sich aus der Lösung, sobald sich dieselbe abgekühlt hat, neben andern Körpern auch Benzophenonoxim ab.

Niedrige Temperaturen hemmen recht bedeutend die Umwandlung der *lb*-Verbindung. So z. B. scheidet deren kalte essigsäure Lösung, nachdem man dieselbe bei niedriger Temperatur mit Wasser versetzt hat, nach Verlauf von einigen Stunden immer noch die *lb*-Verbindung aus.

In neutraler Lösung, wie z. B. in Aether, hält sich die *lb*-Verbindung ohne Veränderung längere Zeit in freier Form. So z. B. nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich bei mir die *lb*-Verbindung in freiem Zustande vollständig umgewandelt, während deren Lösung in Aether nach einem Tage immer noch die Reaction mit Eisenchlorid giebt.

An Umwandlungsproducten habe ich bisher ausser Benzophenonoxim noch *st*-Nitroverbindung und Benzophenon nachgewiesen.

Selbstverständlich lässt sich die wahre Schmelztemperatur der so leicht veränderlichen Substanz nicht leicht bestimmen. Bei Anwendung desselben Verfahrens wie oben fand ich für das *lb*-Diphenylnitromethan den Schmelzpunkt (unter Zersetzung) ungefähr bei 90°.

III. Aus dem frisch bereiteten Natronsalz von Phenylisopropyl-nitromethan, $C_6H_5CHNO_2CH(CH_3)_2$, habe ich die *lb*-Verbindung genau unter denselben Bedingungen wie im vorhergehenden Fall dargestellt. Die Krystalle dieser Verbindung wurden auf der Thonplatte rasch getrocknet und sofort analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$.

Procente: N 7.82.

Gef. » » 8.12.

Das Molekulargewicht, in Benzollösung bestimmt, ergab 317.4 anstatt 179 für $C_{10}H_{13}NO_2$.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind vollkommen analog denen der vorhergehenden *lb*-Verbindungen. Er ist ebenfalls in Soda löslich, giebt die Reaction mit Eisenchlorid, ist gleichfalls mehr oder weniger constant nur bei niedriger Temperatur, verändert sich bereits bei Zimmertemperatur, ganz besonders in Gegenwart von Beimischungen. So z. B. explodirte die nicht durch Krystallisation gereinigte *lb*-Verbindung im verschlossenen Reagenzgläschen auf der Waage, wobei sie sich vollständig in eine Flüssigkeit unter Ausscheidung von Stickstoffoxyden verwandelte. Auf eine poröse Thonplatte gelegt fängt die ungereinigte *lb*-Verbindung bald an zu zerfliessen, wird klebrig, färbt sich grün, saugt sich in die Platte, sodass auf derselben nur eine sehr geringe Menge des weissen Körpers zurückbleibt. Nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, kann derselbe ein entsprechendes Oxim sein. In Benzol- und Aetherlösung erhält sich diese Verbindung längere Zeit.

Unter den Umwandlungsproducten der *lb*-Verbindung habe ich bisher die *st*-Verbindung und, wie es mir scheinen will, das entsprechende Keton gefunden.

Die Bestimmung der Schmelztemperatur konnte nur nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgeführt werden und ergab ungefähr 54°. Bei dieser Temperatur bildet sich anfangs eine helle, farblose

Flüssigkeit, die jedoch gleich trübe wird, gleichsam als siedete sie, und sich darauf grün und braun färbt.

IV. Aus den Natronsalzen des secundären Nitronononaphthens und secundären Nitrodiisoamyls resultiren unter Bedingungen, die oben angeführt sind, flüssige *lb*-Verbindungen; dieselben sind gleichfalls in Soda löslich und geben eine scharfe Reaction mit Eisenchlorid.

Endlich wurde von mir aus einem Salz von Phenyläthyl-nitromethan eine gut krystallisirende *lb*-Verbindung dargestellt.

Somit resultiren in allen von mir untersuchten Fällen aus Salzen der Nitroverbindungen *lb*-Verbindungen; war in der *lb*-Verbindung eine Phenylgruppe enthalten, so war erstere krystallisirbar.

Die Beschaffenheit dieser Substanzen ist im Ganzen genommen dieselbe, wie sie von Hantzsch für das isomere Phenylnitromethan geschildert worden ist. Nur scheinen meine Verbindungen noch weniger constant zu sein.

Ferner weist Hantzsch darauf hin, dass sein isomeres Phenylnitromethan sich in die gewöhnliche Form des Phenylnitromethans umwandelt, während sich bei mir neben den *st*-Nitroverbindungen auch noch Ketone oder Aldehyde und Oxime bilden. Ob dieser Unterschied dem Umstand zuzuschreiben ist, dass meine Präparate weniger rein als die von Hantzsch dargestellten waren, oder ob derselbe in der Beschaffenheit der *lb*-Verbindungen überhaupt zu suchen ist, werden weitere Untersuchungen zeigen. Jedenfalls stehen die gegenwärtigen Angaben in vollem Einklang mit meinen früheren Beobachtungen und erklären zum Theil die Bildung von Ketonen und Aldehyden aus Salzen der Nitroverbindungen bei Einwirkung \rightarrow starker Säuren auf dieselben, sowohl bei mir, als auch bei anderen Forschern (Nef, Holleman).

Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass ich den Versuch gemacht habe, mittels Essigäure die freie *st*-Verbindung unmittelbar (das Salz passirend) in die *lb*-Verbindung zu verwandeln. Ein Erfolg blieb bisher aus.

Endlich bin ich im Besitz von zwei Präparaten von Dinitro- und Tritnitromesitylen¹⁾ in *st*-Form, die beide in der Seitenkette eine Nitrogruppe enthalten. Die labile Form des Tritnitromesitylens konnte ich bisher nicht gewinnen und die des Dinitromesitylens nur in unbedeutender Menge.

Moskau, 15. Juli 1896.

¹⁾ Die Schilderung dieser Verbindungen findet sich in der folgenden Mittheilung.