

411. M. Konowalow: Ueber die nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf gesättigten Charakter besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.

[Mittheilung II.¹⁾]

(Eingegangen am 13. August.)

Die vorliegenden Angaben bilden die unmittelbare Fortsetzung dessen, was von mir in Mittheilung I¹⁾ veröffentlicht worden war. Nebenbei finden einige Fragen, welche dort unbeantwortet blieben, hier ihre Lösung.

I. Nitrirung von Diisoamyl

(ausgeführt mit Unterstützung von Stud. Nikitin.)

Bei Nitrirung von Diisoamyl resultirt, wie bereits früher von uns nachgewiesen wurde²⁾, hauptsächlich eine tertiäre Mononitroverbindung; ausserdem entstehen aber in kleineren Mengen eine secundäre Nitroverbindung und weitere Nitrirungsproducte.

Die secundäre Nitroverbindung haben wir von der tertiären Nitroverbindung nach der gewöhnlichen Methode getrennt.

Diese Substanz siedete in zu weiten Grenzen, sodass wir es hier offenbar mit einer Mischung von verschiedenen Isomeren zu thun hatten. Für Diisoamyl sind, wie die nachstehenden Formeln zeigen, zwei secundäre Dinitroverbindungen denkbar:



und



Durch fractionirte Destillation bei 25 mm Druck wurde die Flüssigkeit in zwei Fractionen getheilt; der Siedepunkt der grösseren liegt bei 129—132° und der bedeutend kleineren Fraction bei 132° bis 135°.

Für die grössere Fraction:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$.

Procente: C 64.17, H 11.22, N 7.48.

Gef. » » 64.07, » 11.38, » 7.55.

In Eis mit Salz erstarrt dieser Körper nicht; das spec. Gew. $D_{20}^{20} = 0.9115$.

Bei der Reduction des Gemisches der secundären Nitroverbindungen entsteht ein Gemisch von Aminen; durch fractionirte Destillation erhielten wir eine Fraction, deren Siedepunkt bei 190—192° liegt.

¹⁾ I. Mittheilung: diese Berichte, 28, 1852.

²⁾ Diese Berichte 28, 1855.

Die Analyse dieser Fraction ergab:

Ber. für $C_{10}H_{21}NH_2$.

Procente: N 8.91.

Gef. » » 9.00.

Das spec. Gew. $D_4^{20} = 0.7934$.

Das salzsaure und salpetersaure Salz sowie das Chloraurat dieses Amins krystallisiren sehr schwer. Am meisten wird dasselbe durch das Chloroplatinat charakterisirt, welches sich ziemlich schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löst und aus der Alkohollösung in Nadelbüscheln krystallisirt.

Die Frage, mit welchem von den beiden möglichen Isomeren wir es bei der beschriebenen Nitroverbindung und dem Amin zu thun haben, bedarf noch einer weiteren Lösung.

Bei der Reduction der secundären Nitroverbindung erhielten wir, wie auch in anderen Fällen, auch noch einen neutralen ketonartigen Körper, der mit Natriumbisulfit keine krystallinische Verbindung bildet.

Nachdem die Mononitroverbindungen aus dem Gemisch der Nitrirungsproducte entfernt sind, bleibt im Rückstand hauptsächlich eine krystallinische Substanz zurück. Nach Behandlung derselben mit einer Alkohollösung von Natriumalkoholat und durch Krystallisation aus Benzol wird ein Körper erhalten, der bei $101.5-102^\circ$ schmilzt und die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}(NO_2)_2$ besitzt.

Analyse: Ber. Procente: C 51.72, H 8.62, N 12.06.

Gef. » » 51.62, » 8.65, » 12.48.

Diese Verbindung ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich, löst sich ziemlich schwer in Aethyläther und noch schwerer in Petroleumäther, dagegen leicht in Benzol, aus dem sie als drusenartige viereckige lange Prismen krystallisirt. Sublimirt bereits bei 100° , ohne sich zu verändern, verflüchtigt sich, obwohl langsam, auch mit Wasserdampf. Die Verbrennungswärme beträgt auf 1 Grammmolekül 1513614 Cal.¹⁾.

Genau dieselben Eigenschaften besitzt eine krystallinische Substanz, welche speciell durch Nitrirung des bereits früher von mir geschilderten tertiären Mononitrodiisoamyls mittels Salpetersäure (spec. Gew. 1.075 bei 12.5°) gewonnen ist. Somit ist für diese Verbindung nur eine Constitutionsformel möglich — $(CH_3)_2CNO_2(CH_2)_4CNO_2(CH_3)_2$. Bei Reduction dieser Dinitroverbindung (mittels Zink in essigsaurer Lösung) resultirt ein Diamin, dessen Siedepunkt bei $223-225^\circ$ (bei 743 mm) liegt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}(NH_2)_2$.

Procente: N 16.27.

Gef. » » 16.17.

¹⁾ Diese, sowie die folgenden Verbrennungswärmebestimmungen sind von P. Subow ausgeführt und werden ausführlich in dessen Aufsatz behandelt.

In Schnee abgekühlt liefert das Diamin Krystalle. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, verbindet sich heftig mit der atmosphärischen Kohlensäure, ein festes Salz bildend, und verflüchtigt sich bereits mit Aetherdämpfen. Das Chlorhydrat und Sulfat, sowie das Chloroplatinat, sind in Wasser leicht, das oxalsaure Salz schwer löslich. Das Chlorhydrat krystallisirt in kurzen kleinen Nadeln, die Nadeln des Sulfats bilden regelmässige Sphärokrystalle. Bei Abkühlung einer heissen Chloroplatinatlösung (in Wasser und Alkohol) bilden sich sehr glänzende gelbe Nadeln, während bei allmählichem Verdampfen regelmässige rhombenartige Täfelchen ausgeschieden werden.

II. Die Nitrirung des Mesitylens

(ausgeführt mit Unterstützung von Fr. Kikina und Stud. Tschitschkin.).

Der Benzolkern des Mesitylens lässt sich bekanntlich äusserst leicht nitriren. Man muss, um das Mononitroproduct zu gewinnen, die Salpetersäure entweder mit Wasser, wie es Fittig¹⁾ gethan hat, oder nach Schultz²⁾ sowie Biedermann und Ledoux³⁾ mit Essigsäure verdünnen und wenn nöthig erhitzen. Meine Untersuchungen über nitrirende Wirkung der Salpetersäure berechtigten mich nun zu der Annahme, dass unter diesen Bedingungen gleichzeitig auch noch Nitrirung der Methylgruppe stattfindet. Da nun die bezeichneten Autoren mit keiner Silbe der Bildung einer primären Nitroverbindung Erwähnung thun, so beschlossen wir, ihre Nitrirungsversuche des Mesitylens zu wiederholen, wobei wir die Nitrirung genau nach den Angaben derselben ausführten und nur die Untersuchungsmethode der Endproducte der Reaction veränderten.

Nach Verlauf der Reaction wurde das ganze Product sorgfältig mit Wasser und Soda ausgewaschen, das überschüssige Mesitylen, welches vom Vorgang nicht betroffen worden war, sofort mit Wasserdampf abdestillirt und nur der Rückstand mit concentrirter Kalilauge behandelt. Somit ging das primäre Mononitromesitylen in Alkalilösung über und wurde darauf aus derselben mittels Kohlensäure abgeschieden. Hierbei zeigten sich folgende Resultate.

In allen untersuchten Fällen erhielten wir neben dem gewöhnlichen tertiären Mononitromesitylen jedesmal auch eine primäre Nitroverbindung je nach Umständen in kleineren oder in grösseren Mengen. So z. B. resultirte bei Anwendung des Verfahrens von Fittig und Storer (Salpetersäure spec. Gew. 1.38 und schwache Erhitzung) auf 1 g in Kalilauge unlösliches Nitromesitylen nur 0.2 g des primären Nitromesitylens. Nach Biedermann's und Ledoux's Verfahren bei Anwendung von rauchender Salpetersäure mit 2 Volumina Eisessig

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 2.

²⁾ Diese Berichte 17, 477.

³⁾ Diese Berichte 8, 57.

verdünnt — ohne Erhitzung — erhielten wir auf 3 g des ersten Nitromesitylens gleichfalls nur 0.2 g der in Alkali löslichen Nitroverbindung. Nach dem Verfahren von Schultz (rauchende Salpetersäure mit 5 Volumina Eisessig verdünnt, beim Sieden) erhielten wir beide Nitroverbindungen in gleichen Mengen.

Das Verhalten des primären Mononitromesitylens der Salpetersäure gegenüber unter verschiedenen Bedingungen bildet den Gegenstand unserer weiteren Untersuchung.

Das primäre Mononitromesitylen löst sich in rauchender Salpetersäure, mit 2 Vol. Eisessig verdünnt, fast ohne Veränderung im Verlauf von einer halben Stunde sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei Erwärmung auf dem Wasserbad.

Wenn 1 Th. des primären Nitromesitylens mit 5 Th. Salpetersäure spec. Gew. 1.47 behandelt wird, so bildet sich hauptsächlich eine Substanz, welche bei langsamem Verdampfen aus Benzol in groben, gelblichen (monoklinen?) Octaëdern krystallisirt und bei 85.5—86° schmilzt. Der Analyse zufolge kommt diesem Körper die Zusammensetzung $C_9H_{10}(NO_2)_2$ zu.

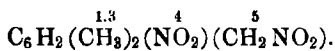
Analyse: Ber. für $C_9H_{10}(NO_2)_2$.

Procente: C 51.43, H 4.76, N 13.3.

Gef. » » 51.42, » 5.04, » 13.6.

Diese Dinitroverbindung löst sich recht langsam in kohlensauren Alkalien, dagegen sehr leicht in Aetzalkalien, orangerothe Salze bildend. Letztere geben die für Nitroverbindungen charakteristische scharfe Reaction mit Eisenchlorid. Von Kaliumpermanganat wird die Alkalilösung der Dinitroverbindung zu Orthonitromesitylensäure oxydirt.

Die Salpetersäure verwandelt somit unter den angezeigten Bedingungen das primäre Nitromesitylen (*m-m*-Xylylnitromethan) hauptsächlich in Orthonitro-primäres-Nitromesitylen (*o*-nitro-*m m*-Xylylnitromethan):



Bei anhaltendem Durchleiten von Kohlensäure scheidet sich aus dem Alkalisalz eine Dinitroverbindung aus, welche die angegebenen Eigenschaften besitzt. Von verdünnter Schwefelsäure wird bei Abkühlung aus dem Salz ein Körper gefällt, der in Aether- etc. Lösung mit Eisenchlorid reagirt.

Bei Behandlung des primären Mononitromesitylens mit reiner Salpetersäure in grossem Ueberschuss (7 Th. Nitroverbindung und 130 Th. Salpetersäure) resultirt eine Mischung krystallinischer Nitroverbindungen, in welchen sich das eben beschriebene Dinitromesitylen nicht nachweisen liess. Mittels Krystallisation aus heissem Alkohol gelang es mir, aus dieser Mischung zwei Körper zu isoliren. Den bei weitem grössten Theil bildete eine Substanz, welche in kaltem Alkohol schwer löslich ist; die andere Substanz dagegen löst sich

darin bedeutend leichter. Die erste Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in groben Tafelchen oder flachen Nadeln und schmilzt bei 117.5—118.5°; die zweite konnte bisher in vollkommen reinem Zustand noch nicht dargestellt werden; vorläufig schwaukt der Schmelzpunkt zwischen 69—73°. Die Analyse ergab für beide die Zusammensetzung $C_9H_9(NO_2)_3$.

Analyse: Ber. für $C_9H_9(NO_2)_3$. Proc.: C 42.35, H 3.53, N 16.07.
 Gef. für die Substanz mit Schmp. 117.5—118.5° Proc.: » 42.70, » 3.27, » 16.40.
 69—73° » » — » — » 15.53.

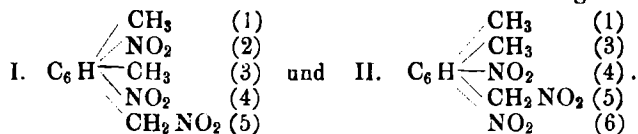
Beide Körper, etwas über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt, nehmen eine braune Färbung an; hierbei werden Gase ausgeschieden. Mit Aetzkalken, desgleichen (langsamer) mit kohlen sauren Alkalien bilden sie ziemlich leicht rothe Salze; nur fehlt im letzteren Falle die Ausscheidung der Kohlensäure. Das Natronsalz liefert gute Krystalle; mit Eisenchlorid bilden die Alkalisalze der beiden Verbindungen einen intensiv rothen Niederschlag. Für die Verbindung mit dem Schmelzpunkt bei 117.5—118.5° ist dieser Niederschlag sowohl in Aether als auch in Benzol unlöslich, löst sich dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff, wobei die Flüssigkeit intensiv roth gefärbt wird. Der Niederschlag des Eisenoxydsalzes der Trinitroverbindung mit dem Schmelzpunkt bei 69—72° löst sich in allen erwähnten Lösungsmitteln.

Die beiden Trinitroverbindungen mit den bezeichneten Eigenschaften werden durch Kohlensäure aus ihren Salzlösungen allmählich gefällt. Dieselben Verbindungen werden auch von verdünnter Schwefelsäure sogar unter Abkühlung aus ihren Salzen ausgeschieden. Labile Verbindungen gelang es mir bisher nicht aus diesen Salzen zu gewinnen.

Von Kaliumpermanganat werden beide zu den entsprechenden Dinotromesitylensäuren oxydirt. Aus der Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 117.5—118.5° liegt, resultirt eine Säure, die bei 209—211° unter Zersetzung schmilzt, während die bei niedrigerer Temperatur schmelzende Nitroverbindung eine Säure liefert, welche gleichfalls unter Zersetzung bereits ungefähr bei 204° flüssig wird. Beide Säuren konnten bisher von mir noch nicht vollkommen rein dargestellt werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_7(NO_2)_2CO_2H$. Proc.: C 45.00, H 3.33, N 11.67.
 Gef. in der Säure mit Schmp. 209—211° » » — » — » 11.35.
 204° » » 44.65, » 2.77, » —

Es ist klar, dass wir es hier mit Trinitroverbindungen zu thun haben, die eine Nitrogruppe in der Seitenkette enthalten. In der Mesitylenreihe sind zwei Isomere solcher Trinitroverbindungen möglich.



In nächster Zukunft soll es unsere Aufgabe sein, festzustellen, welcher von unseren Verbindungen die erste und welcher von beiden die zweite Constitutionsformel zukommt.

Um die isomeren Mono- und Dinitromesitylenverbindungen näher zu charakterisiren, wurde deren Verbrennungswärme bestimmt. Es ergab sich Folgendes:

	Schmelzpunkt	Verbrennungswärme auf 1 Grammolekül
1. Tertiäres Nitromesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3NO_2$	44°	1216660 Cal.
2. Primäres Nitromesitylen, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NO_2$	46—47°	1206332 »
3. Dinitromesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$	86—87°	1186710 •
4. Primäres Dinitromesitylen, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2(CH_2NO_2)$	85.5—86°	1165857 »

Die hier mitgetheilten Angaben gestatten uns, folgende Schlüsse zu ziehen.

1. Mononitroverbindungen der fetten Reihe lassen sich gleich den Kohlenwasserstoffen selbst nitriren, nur muss die Temperatur etwas höher sein; die zweite Nitrogruppe ersetzt ebenso wie die erste vorerst das tertiäre Wasserstoffatom.

2. Dinitrodiisomyl ist vollkommen analog den bereits früher von mir dargestellten Dinitroverbindungen aus der Fettreihe.

3. Mesitylen lässt sich gleichzeitig im Kern sowie in der Seitenkette nitriren. Die verhältnissmässigen Mengen der beiden Nitroproducte hängen von der Concentration der Säure und der Temperatur ab. Dieser Umstand beweist, wie es mir scheinen will, noch einmal die von mir früher aufgestellte Behauptung¹⁾: »Einen qualitativen Unterschied zwischen der aromatischen und fetten Reihe in Bezug auf die Nitrirung giebt es nicht. Dieser Unterschied existirt nur in den Bedingungen der Reaction für den maximalen Ausgang.«

4. Bei Einwirkung von conc. Salpetersäure auf primäres Mononitromesitylen nimmt die zweite Nitrogruppe in Bezug zur Gruppe CH_2NO_2 meist Orthostellung ein, falls eine freie Metastellung fehlt, d. h. die CH_2NO_2 -Gruppe functionirt in diesem Fall wie das Carboxyl: bei Einwirkung von conc. Salpetersäure bildet Mesitylensäure ebenfalls hauptsächlich Orthonitromesitylensäure. Dieselbe Bedeutung der CH_2NO_2 -Gruppe wurde bereits früher von Hollemann bei Phenylnitromethan hervorgehoben²⁾.

5. Die Alkalisalze der Di- und Trinitromesitylenverbindungen besitzen eine intensiv rothe Farbe und lassen sich sowohl mittels Aetzalkalien als auch kohlensaurer Alkalien (weniger rasch) herstellen.

¹⁾ Journal d. russ. Phys.-Chem. Ges. 1894, 86.

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 14, 121.

Die Farbe der Alkalisalze der Polynitroverbindungen bildet wahrscheinlich ein allgemeines charakteristisches Merkmal derselben (wie bei den Salzen von Nitrolsäuren), ein Umstand, auf den bei Nitrophenylnitromethan auch Hollemann¹⁾ aufmerksam macht.

6. Die Verbrennungswärmen (somit auch die Bildungswärmen) der isomeren Nitromesitylene stabiler Form — des aromatischen sowie des fetten Typus — sind, wenn auch nicht vollkommen identisch, doch einander so nahe, dass hiermit noch einmal die gleiche Constitution der Nitrogruppe in beiden Reihen bestätigt wird. Die kleinen Unterschiede rühren offenbar von der verschiedenen Natur des Radicals her, welches unmittelbar mit der Nitrogruppe verbunden ist. Es wäre gewiss von Interesse, an einer grossen Anzahl von Beispielen festzustellen, ob diese Unterschiede, wie in unserm Fall, stets nur in eine Richtung fallen. Sollte dies der Fall sein, so wäre es interessant, einen Zusammenhang aufzusuchen zwischen diesen Differenzen einerseits und den Entstehungsbedingungen der Nitroverbindungen andererseits.

Die Untersuchung des Nitrirungsprocesses verschiedener Verbindungen mittels Salpetersäure, sowie die Untersuchung aller von mir hier bezeichneten Körper, wird fortgesetzt.

Moskau, 15. Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

412. A. Töhl und A. Nahke: Ueber Dithienylphenylmethan und einige Nitroderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Durch Condensation von Benzhydrol mit Thiophen durch Phosphor-pentoxyd ist von Victor Meyer das dem Triphenylmethan entsprechende Diphenylthienylmethan²⁾, $(C_6H_5)_2(C_4H_3S)CH$ dargestellt worden, während das Bittermandelöl mit Thiophen durch Eisessig und Schwefelsäure einen tiefblauen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoff lieferte³⁾.

Das Dithienylphenylmethan, $(C_4H_3S)_2(C_6H_5)CH$ erhält man ziemlich glatt auf folgende Weise:

17 g Thiophen (2 Mol.) und 10 g Benzaldehyd (1 Mol.), vermischt mit 50 ccm Petroläther, werden mit 20 g Phosphor-pentoxyd einige Stunden am Rückflusskühler stehen gelassen. Nach beendeter Reaction

¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 14, 121.

²⁾ Die Thiophengruppe von Victor Meyer, Braunschweig 1888, Seite 68.

³⁾ Dasselbst, Seite 26.