

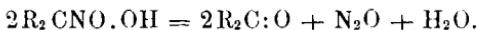
**210. S. Nametkin: Über den Mechanismus der Wirkung von
Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe.**

[Aus dem Laboratorium für Organ. Chemie an der Universität zu Moskau.]
(Eingegangen am 9. März 1909.)

M. Konowaloff, der die nitrierende Wirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe entdeckte, war der Meinung, daß der erste Vorgang bei der Wirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe eine Nitrierung sei, und daß die Erscheinungen der Oxydation erst als sekundäre Reaktion gedacht werden müssen¹⁾.

Betrachten wir diese Reaktion von Konowaloffs Standpunkte aus, so ist es zu erwarten, daß einerseits mit der Verminderung der relativen Masse von Salpetersäure die Ausbenten an Nitroverbindungen wachsen werden, andererseits, daß bei der Oxydation von Nitroverbindungen dieselben Säuren²⁾ erhalten werden, die stets als Nebenprodukte bei der Nitrierung der Kohlenwasserstoffe auftreten.

Die unten angegebenen Versuchsdaten bestätigen vollkommen die erste von diesen Behauptungen. Die zweite hat sich auch bestätigt, doch nur zum Teil. Beim Kochen von reinem Nitro-hexamethylen mit Salpetersäure wurde tatsächlich Adipinsäure, jedoch in einem höchst unbedeutenden Quantum erhalten. Ein ganz anderes Resultat ergab die Oxydation des Isonitro-hexamethylens. Hier verlief die Reaktion recht leicht sowohl in saurem als auch in alkalischem Medium. Dabei erschien als Hauptprodukt der Oxydation Adipinsäure. Es entstand nun also die Frage: bildet sich nicht während der ersten Phase des Prozesses bei Wirkung von Salpetersäure auf Hexamethylen eine Isonitroverbindung? Von diesem Standpunkte aus würden zu allererst die beiden oben angeführten Behauptungen erklärlieh erscheinen. Doch gestattet dieser Standpunkt auch eine weitere experimentelle Prüfung. Wenn nämlich wirklich auf der ersten Stufe unserer Reaktion eine Isonitroverbindung entsteht, so muß sie sich natürlich unter den Bedingungen der Reaktion sogleich teils in die stabile Form einer Nitroverbinduug isomerisieren, teils eine Zersetzung nach folgendem Schema erleiden (Nef):

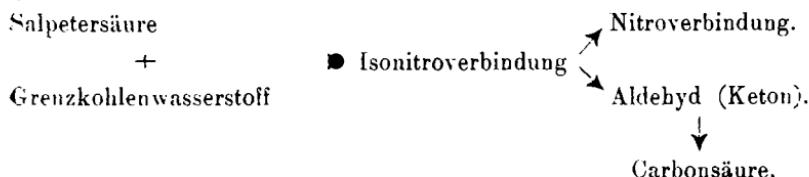


Tatsächlich beobachtete M. Konowaloff die Bildung eines Aldehydes der 1.6.6-Trimethyl-heptylsäure bei der Nitrierung des Di-iso-

¹⁾ Diese Berichte **28**, 1864 [1895]. — Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **26**, 93 [1894].

²⁾ Vergl. M. Konowaloff, loc. cit.; auch Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **36**, 232 [1904].

amyls durch konzentrierte Salpetersäure¹⁾), und es ist mir gelungen zu zeigen, daß bei Wirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Hexamethylen Stickstoffoxydul und zwar in einer der Theorie entsprechenden Menge entweicht. Diese letzte Tatsache scheint mir eine vollständige Begründung der oben erwähnten Deutung unserer Reaktion zu bieten. Es verläuft nämlich in allen Fällen, in welchen die Salpetersäure die Gruppen CH_2 (oder CH_3) angreift, die Reaktion durch folgende Stufen:



Die Untersuchung wurde mit Hexamethylen (nach Sabatier) begonnen, doch wurde sie nachher auch auf andere Verbindungen gesättigten Charakters erweitert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werde in kurzer Zeit mitzuteilen.

Experimentelles.

1. Einfluß der Masse bei der Wirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe.

100 ccm (78 g) Hexamethylen wurden bei jedem Versuche gleichmäßig in Glasröhren verteilt, in welchen sich je 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) befanden. Die Zahl der Röhren bei dem ersten Versuche war 5, beim zweiten 20. Die Röhren wurden im Kanonenofen 9 Stunden lang bis 103—105° in dem Versuch I, bis 107—110° in dem Versuch II erwärmt. Alle 3 Stunden wurden die Röhren vorsichtigerweise geöffnet, wobei der Druck sich als beträchtlich erwies.

		Versuch I	Versuch II
Genommen Hexamethylen	100 ccm	100 ccm	
» Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) . . .	150 ccm	600 ccm	
zurückerhalten: Kohlenwasserstoff	55.5 g	35.5 g	
reagiert: Kohlenwasserstoff	22.5 g	42.5 g	
rohe Nitroprodukte	17 g	23.5 g	
Erhalten	d. h. 49.3 %	d. h. 35.9 %	
Mono-nitroverbindung	15 g	19 g	
Adipinsäure, Schmp. 150—152° . . .	d. h. 43.5 %	d. h. 29.1 %	
andere Säuren	6.7 g	17.5 g	
	6.0 g	12.3 g	

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 134 [1906]; C. B. **1906**, II, 314.

Die Ausbeuten wurden nur nach dem an der Reaktion beteiligten Kohlenwasserstoff berechnet.

Wir sehen also, daß die Vermehrung der Masse von Salpetersäure ein Sinken der Ausbeuten an Nitroprodukten hervorruft. Zugleich entspricht aber, wie es auch zu erwarten stand, dieser Verminderung der Ausbeuten an Nitroprodukten, ein Steigen der Energie der Oxydationsprozesse. Der Gesamtbetrag an organischen Säuren, die man in dem Versuch II erhalten hat, ist mehr als doppelt so hoch im Vergleich zu dem Betrage an Säuren in dem Versuch I.

Das reine Nitro-hexamethylen, das man in den beiden letzten Versuchen erhält, ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Sein Siedepunkt ist 109.5° bei 40 mm Druck: bei 742 mm siedete das Nitroprodukt bei 202° mit merklicher Zersetzung.

Spez. Gew. $d_0^0 = 1.0853$; $d_4^{19} = 1.0680$; Refrakt.-Koeffiz. $n_{19} = 1.4612$; daher Mol.-Refr. 33.19; nach der Theorie für $C_6H_{11}NO_2$ 33.287

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes:

Substanz bei 0° 1.2983 g; bei 19° 1.2780 g.

Wasser » 0° 1.1964 »; » 4° 1.1966 »

Die Analyse des Nitrohexamethylens ergab folgende Resultate:

0.1706 g Sbst.: 0.4594 g CO_2 , 0.2260 g H_2O . — 0.2052 g Sbst.: 20.3 ccm N (22°, 748 mm).

Ber. C 55.81, H 8.52, N 10.85.

Gef. » 55.44, » 8.39, » 11.03.

Markownikoff¹⁾ gibt für Nitronaphthen aus der Fraktion 80—82° des kaukasischen Erdöls ein viel zu niedriges spezifisches Gewicht ($d_0 = 1.0759$) und ($d^{20} = 1.0605$), das zweifellos auf das Vorhandensein einer gewissen Menge von Nitroparaffinen in seinem Präparat hinweist.

Das reine Nitrohexamethylen löst sich beim Erwärmen rückstandslos in konzentrierter Alkalilösung. Aus dieser Lösung scheiden schwache Säuren (CO_2 u. a.) wieder die Nitroverbindung aus, starke dagegen rufen eine kompliziertere Reaktion hervor (vgl. S. 1372). Doch gelingt es bei gutem Abkühlen, die charakteristische Reaktion auf Isonitroverbindungen mit Eisenchlorid zu erzielen.

2. Über die Wirkung der Oxydation auf Nitro- und Isonitroverbindungen.

Die Reaktion von Salpetersäure mit Nitrohexamethylen verläuft äußerst langsam. Bei einem Versuche wurden nach neunstündiger Erwärmung auf dem Sandbade aus 13 g $C_6H_{11}NO_2$ und 50 ccm Sal-

¹⁾ Ann. d. Chem. **302**, 17 [1898].

petersäure (spez. Gew. 1.3) 11 g rohen Nitroproduktes erhalten, aus denen sich 10 g bei 40 mm bis 115° abdestillieren ließen. Nach dem Eindampfen der Säureschicht auf dem Wasserbade erhielt man 2 g Säure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser ihren Schmelzpunkt bei 150—152° hatte. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte, daß die Säure, zum wesentlichen Teile wenigstens, aus Adipinsäure bestand.

0.2587 g Sbst.: 0.1540 g Ag.

$C_6H_8O_4Ag_2$. Ber. Ag 59.97. Gef. Ag 59.53.

Bei weitem energischer wirkt die Oxydation auf Isonitrohexamethylen im Augenblick seines Entstehens und ebenso auf seine Metallderivate. $\frac{1}{2}\text{-n}$. Lösung von Kaliumpermanganat entfärbt sich fast augenblicklich, wenn sie zur alkalischen Lösung einer Nitroverbindung zugetropft wird. Das Reaktionsprodukt erwies sich hier als Adipinsäure. Dieselbe Säure bildet sich in beinahe theoretischen Mengen (83 % der Theorie), wenn man tropfenweise die alkalische Lösung des Nitroproduktes in siedende Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) bringt. (Schmelzpunkt und Analyse des Silbersalzes).

Es fragt sich nun, kann nicht etwa unter diesen Bedingungen die Nitroverbindung als Zwischenprodukt bei der Oxydation von Hexamethylen zur Adipinsäure betrachtet werden? Diese Frage soll der nachstehende Versuch beantworten. 100 ccm Hexamethylen wurden 6 Stunden mit 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) gekocht. Nach dem Eindampfen der Säureschicht erhielt man 4 g rohe, krystallinische Säure, d. h. doppelt so viel, als in dem entsprechenden Versuche mit 13 g Nitrohexamethylen bei neunstündigem Kochen (vergl. oben). Es bildet sich also die Adipinsäure aus Nitrohexamethylen viel langsamer, als sie sich bei indirekter Wirkung von Salpetersäure auf Hexamethylen bilden kann. Daher kann das Nitrohexamethylen kein Zwischenprodukt in unserer Reaktion sein.

3. Über die bei der Wirkung von Salpetersäure auf Hexamethylen entweichenden Gase.

Der Apparat, welchen ich bei der Untersuchung von gasförmigen Produkten, die bei dieser Reaktion erhalten werden, benutzte, bestand aus einem dickwandigen, runden Kolben (300 ccm), an den eine gasleitende Röhre mit einem Hahne, ein Tropftrichter und ein Kühler angeschmolzen waren. Das obere Ende des Kühlers ging in eine nach unten gebogene Röhre über, an deren freiem Ende ich die erste Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (für NO_2) angeschmolzen habe; die letzte enthielt Paraffinöl, das die mitgerissenen Dämpfe des Koblenwasserstoffs zurückhalten sollte. Sie wurde mit

einem gewöhnlichen Stickstoffsammler in Verbindung gesetzt. Die Luft wurde aus dem ganzen Apparate zuvörderst durch trockne Kohlensäure (aus NaHCO_3) verdrängt. Sodann wurde durch den Tropftrichter Salpetersäure und dann Kohlenwasserstoff in den Kolben eingeführt. Der gasleitende Hahn wurde geschlossen und das Erwärmen begonnen. Zuletzt wurden die Gase durch Kohlensäure verdrängt und zu Zeiten in eine große Bürette von Bunte mit konzentriertem Ätzkali übergeführt.

Die Vorprobe zeigte, daß man tatsächlich beim Kochen des Hexamethyleins mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) unter anderen Reaktionsprodukten auch ein farbloses Gas erhält, das weder von konzentrierten Lösungen von Eisenvitriol, noch von alkalischen Lösungen des Pyrogallols aufgenommen wird. Mit Kohlenwasserstoffdämpfen bildete das Gas ein explosives Gemisch; ein glimmender Holzspan flamme in ihm auf. Kurz, es blieb kein Zweifel, daß das Gas tatsächlich Stickstoffoxyd war.

Quantitative Resultate: Es wurden in einem Versuche 254 ccm Gas (bei 0° und 760 mm Druck) und 1.75 g krystallinische Säure erhalten.

Es zeigte sich, daß dem Gase etwas Kohlenwasserstoffdämpfe beigemengt waren, außerdem deutete die Reaktion mit 1-prozentiger Lösung von Palladiumchlorid auf die Anwesenheit von Kohlenoxyd in dem Gase. In dem Gase wurde der Gehalt an Stickstoff ermittelt (mittels Drehschmidts Platincapillare¹⁾).

Da nun unser Gas kein Stickstoffoxyd enthielt (Reaktion mit Eisenvitriollösung), so mußte das Volum des erhaltenen Stickstoffs dem Volum des an der Reaktion beteiligten Stickstoffoxyduls gleich sein. Die Gasanalyse wurde über Quecksilber im Apparate von Hempel ausgeführt. Es zeigte sich, daß das Gasgemisch 93.3% N_2O und 6.7% einer Mischung von Kohlenwasserstoffdämpfen und Kohlenoxyd enthielt. Führen wir auf Grund dieser Daten eine Korrektion in die oben angegebene Gasmenge ein, so wird sich erweisen, daß man auf 1.75 g roher Säure 236 ccm N_2O erbält. Bei einem anderen analogen Versuche wurden 1.65 g rohe Säure und 221 ccm N_2O erhalten. Rechnen wir ein Molekül Stickstoffoxyd auf ein Molekül Adipinsäure, so betragen die Ausbeuten an Stickstoffoxydul 88%, d. h. sie sind beinahe doppelt so groß als diejenigen, die nach Nef's Gleichung erwartet werden könnten.

Man ist also genötigt anzunehmen, daß eine Oxydation noch einer zweiten CH_2 -Gruppe zur Carboxylgruppe stattfindet, und zwar nach

¹⁾ Knorre und Arndt, diese Berichte **21**, 2136 [1899].

derselben Art, wie es mit der ersten Gruppe geschah. In die angeführten Berechnungen der Ausbeuten von Stickstoffoxydul muß aber noch eine sachliche Korrektion eingeführt werden. Es zeigte sich, daß außer dem Hauptprodukte der Oxydation — der Adipinsäure, sich dabei auch ca. 7% Bernsteinsäure (Schmp. 183°; Anhydrid, nach Auschütz¹⁾ hergestellt, schmolz bei 119—120° und 12.5% Glutarsäure (Schmp. 91—94°; Analyse des Silbersalzes, Titration) unter den Oxydationsprodukten vorhanden. Nach der Analogie müssen wir annehmen, daß jede Methylengruppe bei Wirkung von Salpetersäure dieselben Umwandlungen erleidet, die sie bei der Bildung von Adipinsäure erleiden muß. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes werden wir finden, daß die Ausbeuten von Stickstoffoxydul 74.5% der theoretischen ausmachen.

Die Arbeit wird in dem Laboratorium für Organische Chemie an der Universität Moskau fortgesetzt. Hr. Prof. N. Zeliusky kam mir stets freundlichst mit Rat und Tat entgegen. Dafür sei dem hochgeachteten Hrn. Professor auch an dieser Stelle mein ionigster Dank ausgesprochen.

**211. E. Noelting, E. Grandmougin und H. Freimann:
Zur Kenntnis der Reduktionsprodukte der β -Naphthochinon-hydrazone.**

(Eingegangen am 1. April 1909).

Vor nahezu 20 Jahren waren wir (Noelting und Grandmougin) der Frage der Konstitution der β -Naphthochinonhydrazone näher getreten und damals auf Grund verschiedener experimenteller Untersuchungen²⁾ zum Resultat gelangt, daß diese Verbindungen als α -Azoderivate des α -Naphthols aufzufassen sind, eine Auffassung, die wohl jetzt ziemlich allgemein angenommen wird.

Wir hatten damals auch unter anderen Beweisen erwähnt, daß die Äther dieser Hydrazone, die wir in reinem Zustande und wohlkristallisiert erhalten hatten, Sauerstoffäther sind, denn bei der reduzierenden Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man neben den Amidonaphtholäthern stets Anilin, und nicht ein alkyliertes Anilin.

Auch diese Spaltungsprodukte wurden analysenrein erhalten und eingehender charakterisiert.

¹⁾ Ann. d. Chem. **226**, 8 [1884].

²⁾ Diese Berichte **24**, 1592 [1891]; Bull. soc. ind. Mulh. **1892**, 127.