Berechnet für	Gefunden:	
C_7H_7O :	I.	II.
C = 78,50	78,27	78,42 %
H = 6,54	6,63	6,41 „

Über die Bildungsweise und die Natur dieses Körpers von der empirischen Formel C_7H_7O konnten wir mangels genügender Mengen Substanz nichts Näheres ermitteln.

Über eine neue sehr empfindliche Farbenreaktion auf Äthylenbindungen, bzw. auf tautomere Formen;¹⁾

von

Iwan Ostromisslensky.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

Das Tetranitromethan²⁾ ist eins der empfindlichsten Reagenzien auf Äthylenbindungen. Fügt man zu einer Lösung irgend einer Substanz ein paar Tropfen von diesem Reagens, so gibt die sofort eintretende meistens gelbe, orange, oder bräunliche Färbung den Beweis der Anwesenheit von Äthylenbindungen. Dieselbe Reaktion geht beim direkten Zusammenbringen der Komponente auch in festem Zustande vor sich. Die zu prüfende Lösung muß entweder neutral, oder sauer reagieren; schwach alkalische Lösungen (wie auch einige Amine) zersetzen das Tetranitromethan unter Bildung der entsprechenden intensiv gelb gefärbten Nitroformsalze.

Das Dibromdinitromethan reagiert meistens mit ver-

¹⁾ Vergl. Ostromisslensky: Journ. russ. phys. chem. Ges. 12, Nr. 5; S. 731—737; Werner, Ber. 42, 4324 (1909); Ostromisslensky, Ber. 43, 198 (1910); Arbeiten im Labor. für organ. Chem. der Moskauer Kaiserl. Techn. Hochschule, 6, S. 27—82 (1910); „Über die Natur der Äthylenbindungen“, Moskau 1910, S. 30—74.

²⁾ Über die Darstellung dieser jetzt leicht zugänglichen Substanz aus Essigsäureanhydrid vergleiche: E. Berger, Compt. rend. 151, 813 (1910); F. D. Chattaway: Journ. Chem. Soc. 97, 2099 (1910) u. Chem. News 102, 307 (1910).

schiedenen Äthylenen ähnlich wie $C(NO_2)_4$, die entsprechenden Färbungen sind aber nicht so intensiv wie bei letzterem; noch weniger deutlich tritt die Reaktion mit Nitroform ein; beim Zusammenbringen der Äthylene mit aliphatischen Mononitroverbindungen (CH_3NO_2 ; $C_2H_5NO_2$ usw.) entsteht — auch beim Erwärmen — keine Färbung.

I. Kohlenwasserstoffe.

(Das Zeichen — bedeutet, daß mit $C(NO_2)_4$ keine Färbung auftritt).

1. Methan —	4. Hexan —;	7. Methylhexamethylen —;
2. Äthan —	5. Heptan —;	8. Pentamethylen —;
3. Butan —	6. Cyclohexan —;	9. Gasolin —;
10. Ligroin —;	11. Petroläther —;	12. Paraffin —;
13. Vaseline —;	14. Petroleum —.	

Alle diese Stoffe wurden zuvor von Äthylenderivaten auf üblichem Wege befreit. (Behandeln mit Brom oder H_2SO_4 usw.).

15. Äthylen: hellgelb.	21. Terpentinöl: rötlichgelb.
16. 1,3-Butadien: hellgelb.	22. Pinen: rötlichgelb.
17. Hexylen: gelb.	23. Camphen: bräunlichrot. ¹⁾
18. Amylen: rötlichgelb.	24. Menthen: „
19. Dihydrobenzol: rötlichbraun.	25. Guajen: dunkelrot. ²⁾
20. Tetrahydrobenzol: rotbraun.	26. Dihydroguajen: rötlichbraun. ³⁾

Fügt man zu etwa 10 ccm des Petroläthers (oder eines anderen Lösungsmittels der Grenzühre) 2—5 Tropfen des Hexylens, Dihydrobenzols usw., so wird durch Zusatz des $C(NO_2)_4$ eine deutlich wahrnehmbare gelbe Färbung sofort hervorgerufen. Das Reagens stellt also eine der empfindlichsten Reaktionen auf Äthylenbindungen dar.

II. Alkohole.

27. Methylalkohol.—	29. Isobutylalkohol. —	31. Caprylalkohol. —
28. Äthylalkohol. —	30. Propylalkohol. —	32. Amylalkohol. —
33. Menthol. —	34. Cetylalkohol. —	35. Mannit. —
36. Glycerin. —	37. Glykol. —	
38. Allylalkohol: orange gelb.	41. Isoeugenol: bräunlichrot.	
39. Guajol: bräunlichrot.	42. Eugenol: „	
40. Oleinalkohol: gelblichrot.	43. Cholesterin: hellgelb.	

¹⁾ Im festen Aggregatzustande wird das Camphen durch $C(NO_2)_4$ intensiv goldgelb gefärbt.

²⁾ ³⁾ Diese wertvollen Präparate wurden mir seitens A. Gandurin zur Verfügung gestellt. (Vergl. A. Gandurin: Ber. 42, 1909).

III. Ketone.

44. Aceton —	48. Ionon: bräunlich.
45. Methyläthylketon —	49. Citral: orange.
46. Diäthylketon —	50. Eucarvon: blutrot.
47. Campher —	

IV. Äther und Ester.

51. Äthyläther —; }	53. Acetessigester: hellgelb. ¹⁾
52. Essigester —; }	

V. Aromatische Verbindungen.

54. Benzol: hellgelb.	69. Pyragallol: braunrot.
55. Toluol: „	70. Anisol: intensiv rot.
56. Xylole: „	71. Phenetol: „
57. Cumol: „	72. Cumarin: kanariengelb.
58. Diphenyl: „	73. Vanillin: orangegelb.
59. Chrysen: bräunlichrot.	74. α -Naphthol: braunrot.
60. Naphthalin: orangerot.	75. β - „ „
61. Anthracen: rosarot.	76. Aulin: braunrot.
62. Reten: orange.	77. Toluidin: schwarz.
63. Acenaphthen: blutrot.	78. Monomethylanilin: dunkelbraun.
64. Pyren: dunkelrot.	79. Dimethylanilin: „
65. Phenol: orangerot.	80. Diphenylcarbamid: hellgelb.
66. Brenzcatechin: orangerot. ²⁾	81. Naphthylamine (α u. β): braunrot.
67. Resorcin: rot. ³⁾	82. Pyridin: hellgelb.
68. Hydrochinon: rötlichbraun. ⁴⁾	83. Chinolin: bräunlichrot.
84. Tannin: anfangs gelb, dann braun und schließlich blutrot. ⁵⁾	

VI. Nitroverbindungen

geben mit $C(NO_2)_4$ gar keine Färbung. Untersucht wurden:

84. Mononitrobenzol —;	87. 1,3,5-Trinitrobenzol —;
85. o-, m-, p-Dinitrobenzol —;	88. o-, m-, p-Nitrophenol —;
86. Trinitroanilin —;	89. m-Nitroanilin —;
90. Pikrylchlorid —.	

VII. Carbonsäuren

geben nicht alle Färbungen mit $C(NO_2)_4$:

91. Fumarsäure —;	94. 4,3,5-Dihydrophthalsäure: gelb..
92. Maleinsäure —;	95. 4-2,4- „ „
93. Benzoesäure —;	96. 4-4-Tetrahydrophthalsäure: „

¹⁾ Vergl. S. 493 dieser Abhandlung.

²⁾ ³⁾ ⁴⁾ Vergl. S. 493, Fußnote ¹⁾.

⁵⁾ Beim Stehen der zuerst erwärmten alkoholischen Tanninlösungen mit $C(NO_2)_4$ fällt allmählich ein gelatinöser, schön rot gefärbter Niederschlag aus.

97. Anthranilsäure: orangerot.

99. Sylbinsäure: bräunlichrot.

98. o-Methylamidophenylorthotoluidoesigsäure: rosarot.

100. Kolophonium: „

Die Nitroverbindungen, oft auch die Carbonsäuren, kommen hier also nicht in Betracht. Die Äthylenebindungen aller übrigen Klassen der organischen Verbindungen sind durch $C(NO_2)_4$ sehr scharf nachzuweisen. Die hohe Empfindlichkeit der Reaktion erlaubt, die Gegenwart der Äthylene auch in verschiedensten Gemischen, Naturverbindungen, oder in rohen technischen Produkten scharf festzustellen. So gelingt es z. B. die Gegenwart der Äthylene in allen Naphthadestillaten, im Urin des gesunden Menschen (es ist von vornherein ein wenig zu konzentrieren), oder im rohen 90prozent. käuflichen Holzgeiste mit $C(NO_2)_4$ nachzuweisen. Im letzteren Falle ist das Zusammenstehen der Komponente bei normaler Temperatur innerhalb ca. 6 Stunden notwendig.

Das Tetranitromethan als ein Kriterium für
tautomere Formen.

Nach allgemein angenommener Ansicht repräsentieren die tautomeren Verbindungen nur im festen Aggregatzustande eine bestimmte Form; im geschmolzenen, bzw. gelösten, oder gasförmigen dagegen stellen sie bekanntlich eine gewisse den äußeren Bedingungen entsprechende Gleichgewichtslage zwischen den beiden, bzw. mehreren tautomeren Formen dar. Dementsprechend müßte das Phloroglucin:

¹⁾ Diese Strukturformel (des Hydroxydiketotetrahydrobenzols) schreiben Michael und Smith dem Phloroglucin im festen Aggregatzustande zu.

wie auch der Acetessigester:

sich durch $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ als Derivate des Äthylens färben.

Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Phloroglucin gibt mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ in alkoholischen, bzw. wäßrigen oder ätherischen Lösungen eine intensive bräunlichrote Färbung;¹⁾ Acetessigester färbt sich mit demselben Reagens hell goldgelb.²⁾

Die Zulässigkeit des $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ als Reagens auf tautomere Formen habe ich durch Untersuchung eben derjenigen verhältnismäßig seltenen Verbindungen gezeigt, deren tautomere Formen vereinzelt isolierbar sind. Es ergab sich, daß nur die Enolform des Benzylidenbisacetessigesters (α'):³⁾

sich durch $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, sowohl im festen Zustande, als auch in verschiedenen Lösungen (alkoholischen, ätherischen usw.) momentan zitronengelb färbt. Der β_1 -Ester (also die Keto-Form) bleibt unter denselben Bedingungen vollständig farblos. Nur beim längeren Stehen der letzteren Lösung (ca. 2—5 Tage) wird allmählich die gelbe Färbung hervorgerufen, die mit derjenigen des α_1 -Esters identisch ist. Bei großem Überschuß an $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ wird der β_1 -Ester relativ schnell enolisiert (innerhalb 6 Stunden). Das Natriumsalz des Esters gibt mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ behandelt eine intensive goldgelbe Färbung.

¹⁾ Es ergab sich zugleich, daß Phloroglucin und Dioxybenzole — im Gegensatz zu den übrigen Äthylenderivaten — mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ im festen Zustande auch beim Erwärmen nicht reagieren. Spuren von Wasser, bzw. Alkohol usw., rufen aber sofort eine intensive Färbung hervor. Diese Eigentümlichkeit der erwähnten aromatischen Phenole ist offenbar durch ihre Unlöslichkeit in $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ bedingt.

²⁾ Es wäre von Interesse, das Verhalten der beiden, gegenwärtig von Knorr isolierten tautomeren Formen des Acetessigesters zu $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ zu erforschen. (Vergl. L. Knorr, Ber. 44, 1138 [1911]).

³⁾ Der Ketoester (β_1) wurde nach Knövenagel durch Zusammenbringen des Benzaldehyds mit Acetessigester in Gegenwart des Piperidins hergestellt. (Ann. Chem. 281, 29 [1894]). Den α_1 -Ester habe ich aus seinem Natriumsalz nach Rabe isoliert (Ann. Chem. 315, 176 [1900]). Die Reinheit der beiden Verbindungen wurde durch mehrmalige Analyse (C und H) geprüft.

Auch habe ich die tautomeren Formen des nach L. Knorr hergestellten Diacethbernsteinsäureesters:

in derselben Richtung untersucht.

Es ergab sich, daß hier die Enolisation der Ketoform bei Gegenwart von $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ relativ schneller vor sich geht (innerhalb ca. 10—20 Minuten). Das Tetranitromethan stellt somit neben Eisenchlorid ein Reagens auf tautomere Formen dar.

Das Tetranitromethan als Oxydationsmittel.

Das Tetranitromethan ist — ähnlich dem Kupferchlorid, Chloranil usw. — ein schwaches Oxydationsmittel. Es oxydiert z. B. Hydrochinon zu Chinon und Dimethylanilin zu Krystallviolett.

Oxydation des Hydrochinons: Fügt man zu einer absolut alkoholischen Lösung des Hydrochinons einige Tropfen des Tetranitromethans, so entsteht nur eine bräunliche Färbung, die offenbar dem Additionsprodukte angehört; sind aber in Lösung Spuren von Wasser anwesend, so tritt nach und nach die Temperaturerhöhung ein; es entwickelt sich ein anfangs farbloses Gas und aus der Lösung scheidet sich in dunkelgrün schimmernden Nadelchen ein krystallinischer Niederschlag aus. Der letztere wurde unter Druck abfiltriert und mit kaltem Alkohol rasch gewaschen. Die Analyse ergab:

0,1790 g gaben 0,432 g CO_2 und 0,0734 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.	Ber. C	66,05	H	4,59 %
	Gef. C	65,82	H	4,56 „.

Die Substanz schmilzt bei 170° und ist offenbar mit dem Chinhydron identisch. Das schon oben erwähnte, nicht brennbare, anfangs farblose Gas, das sich an der Luft rasch bräunt, erwies sich bei näherer Prüfung als NO (Reaktion mit Eisenvitriol); in der alkoholischen Mutterlauge konnte ich das Vorhandensein der salpetrigen Säure (Diazoreaktion), sowie der Salpetersäure (durch Nitron) feststellen. Während der Reaktion bildet sich kein Nitroform; es wurde versucht, dasselbe in Form seines schwerlöslichen sehr charakteristischen Kaliumsalzes zu isolieren, aber ohne Erfolg.

Wegen der oxydierenden Wirkung der Nebenprodukte (Salpetersäure) ist der ganze Vorgang äußerst kompliziert.

Oxydation des Dimethylanilins: Zu einer Lösung des Dimethylanilins in Schwefelkohlenstoff fügt man etwas $C(NO_2)_4$; es entsteht sofort eine dunkle fast schwarze Färbung. Man entfernt das Lösungsmittel durch langsames Verdunsten bei normaler Temperatur und läßt das Gefäß mit übrigbleibender Masse längere Zeit (ca. 2—3 Tage) im Vakuum über H_2SO_4 stehen. Auf diese Weise erhält man bronzeglänzende, dunkelviolett schimmernde, harte Kryställchen, die sich in konzentrierter HCl mit bräunlicher Färbung auflösen; beim allmählichen Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird sie anfangs grün und schließlich blau gefärbt. Die Substanz zeigt alle für Krystallviolett charakteristische Reaktionen.

Über die Nitroalkylate;

von

Iwan Ostromisslensky.

Die Färbungen, die beim Zusammenbringen der aliphatischen Nitroverbindungen mit verschiedenen Äthylenderivaten entstehen, gehören offenbar den entsprechenden Additionsprodukten an, — also „einer neuen Klasse“ organischer Verbindungen, die den sogen. „Pikraten“ u. dgl. vollkommen analog sind; diese Additionsprodukte sind als Zwischenstufe eines Oxydationsvorganges aufzufassen (vgl. oben).

Ich schlage vor, diese Verbindungen als „Nitroalkylate“ zu bezeichnen; dann ist z. B. die Verbindung des $C(NO_2)_4$ mit Acenaphthen als „Tetranitromethanat des Acenaphthens“, diejenige des Bromdinitrobutans als „Bromdinitrobutanat“ usw. zu bezeichnen.

Die Tetranitromethanate der aromatischen polycyclischen Kohlenwasserstoffe sind relativ die beständigsten. Sie können