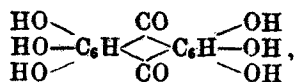


von Robiquet<sup>1)</sup> als Rufigallussäure bezeichnete 1.2.3.5.6.7-Hexa-oxy-anthrachinon,



überführbar ist.

Diesen beiden, lediglich auf dem Wege des pyrolytischen Abbaues erzielten Überführungen der Protocatechusäure in Tetraoxy-anthrachinon (Rufiopin) und der Gallussäure in 1.2.3.5.6.7-Hexa-oxy-anthrachinon (Rufigallussäure) dürfte um so größere Bedeutung beizumessen sein, als damit experimentell ein weiterer Beweis für die Überführbarkeit von Benzol-Derivaten in Anthracen-Abkömmlinge auf rein pyrogenem Wege, d. h. ohne Mitwirkung eines Kondensationsmittels, und somit auch eine Erklärung mehr für ihr gemeinsames Auftreten, u. a. im Steinkohlenteer, erbracht ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, im November 1919.

## 26. Heinrich Wieland und Euklid Sakellarios: Die Nitrierung des Äthylens.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu München.]

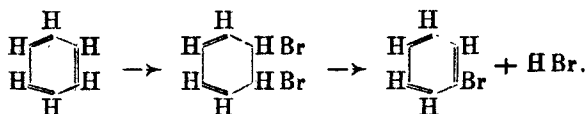
(Eingegangen am 22. Dezember 1919.)

Die Weiterentwicklung unserer Anschauungen über die Reaktionsweise des Benzols und seiner Derivate wird durch das Bestreben beherrscht, von den ungesättigten Grundkohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe, den Olefinen aus, zu ihrem Verständnis zu gelangen. Wir stehen auf der Grundlage der Kekulé'schen Benzolformel; den sogenannten »aromatischen« Charakter der drei Kohlenstoff-Doppelbindungen suchen wir im Sinne Thieles durch teilweisen inneren Ausgleich der die Additionen vermittelnden Partialvalenz zu erfassen. Neben der für das Benzol und einen Teil seiner Derivate charakteristischen geringen Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Olefinreihe besteht fast auf der ganzen Linie zwischen aromatischen und olefinischen Verbindungen der bekannte Gegensatz: Hie Substitution, hie Addition. Die Erklärung für diesen grundlegenden

<sup>1)</sup> A. 19, 204 [1836]; Schiff, *ibid.* 163, 218 [1872]; Löwe, Z. 1870 128.

Unterschied hat, auch Thiele<sup>1)</sup> und später ausführlicher Holleman<sup>2)</sup> zu geben versucht in der Hypothese, daß jede Substitution das Produkt einer primären Addition sei.

Die Bromierung des Benzols erfolgt so nach dem bekannten Schema:



Das primäre Benzol-dibromid, als Derivat des partiell hydrierten Benzols stark ungesättigt, verfällt unter Abspaltung von HBr in den Zustand des gesättigteren Benzolkerns zurück. Bei der Addition von Brom an Äthylen bleibt die Reaktion im Stadium des Äthylen-dibromids stehen.

Obwohl bisher kein experimenteller Beweis für das Auftreten primärer Additionsprodukte beim Benzol selbst oder bei einfachen Benzolderivaten erbracht worden ist, besitzt die Theorie einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit und ist, unter ausdrücklicher Betonung ihres hypothetischen Charakters, für die Behandlung des Benzolproblems im Unterricht kaum entbehrlich. Dabei hat es der eine von uns schon seit langem als störend empfunden, daß die Parallele zwischen Benzol und Äthylen so wie bei der Bromierung nicht auch bei der wichtigsten Benzol-Substitutionsreaktion, der Nitrierung, gezogen werden kann. Über das Verhalten der Olefine bei den Bedingungen der Nitrierung liegen nämlich nur wenige Untersuchungen vor, die für vereinzelte Fälle die direkte Nitrierung einer Doppelbindung analog wie beim Benzol dartun. So konnte Simon<sup>3)</sup> das Styrol, Haitinger<sup>4)</sup> Isobutylen direkt nitrieren, Friedländer und seine Schüler<sup>5)</sup> haben in die Seitenkette substituierter Zimtsäuren, H. Erdmann<sup>6)</sup> in diese selbst die Nitrogruppe substituierend eingeführt. Diese Ergebnisse zeigen, daß die olefinische Doppelbindung manchmal gleich der aromatischen nitriert werden kann, über den Mechanismus dieser Reaktion sagen sie aber nichts aus.

Die Nitrierung des Benzols, als Resultat einer Primäraddition aufgefaßt, muß nach folgender Gleichung verlaufen:

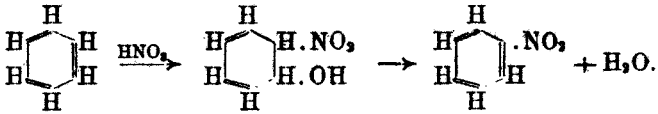
<sup>1)</sup> A. 306, 128 [1899].

<sup>2)</sup> Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910, S. 476.

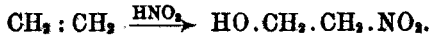
<sup>3)</sup> A. 31, 269 [1839].    <sup>4)</sup> A. 193, 366 [1878].

<sup>5)</sup> B. 16, 848, 1023 [1883]; A. 229, 203 [1885].

<sup>6)</sup> B. 17, 412 [1884]; 24, 2771 [1891].



Das Produkt der Addition ist der Nitro-alkohol des Cyclohexadiens, der aus dem oben besprochenen Bedürfnis heraus Wasser abspalten wird. Ist die Reaktionsweise der Salpetersäure gegenüber der Kohlenstoff-Doppelbindung durch diese Annahme richtig gekennzeichnet, so muß unter den Bedingungen der Nitrierung das Äthylen ganz entsprechend in  $\beta$ -Nitro-äthylalkohol übergehen:



In einer Vorstudie zur vorliegenden Untersuchung haben wir neulich die Bildung des Nitro-äthylens aus Nitro-äthylalkohol beschrieben<sup>1)</sup>. Die Neigung des Nitro-äthylalkohols zur Wasserabspaltung wurde dabei nicht so hervortretend gefunden, als daß er nicht als Produkt der Nitrierung des Äthylens existenzfähig und faßbar erschienen wäre.

Vor genau fünfzig Jahren schon hat sich Kekulé mit der Nitrierung des Äthylens experimentell beschäftigt<sup>2)</sup>, aus ganz ähnlichen Erwägungen heraus, wie sie uns zu dieser Untersuchung veranlaßt haben. Kekulé hat aus der Nitrierung des Äthylens mit Salpeterschwefelsäure ein Öl isoliert, das er wegen seiner Zersetzlichkeit nicht weiter zu reinigen vermochte und dem er, ohne Analysendaten anzuführen, die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$  und die Konstitution eines Äthylenglykol-nitrit-nitrats,  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ , gegeben hat. Er faßt die Verbindung ausdrücklich nicht als Nitrokörper auf.

Wir haben die Methoden zur Darstellung dieses Öles verbessert und haben es durch Reinigung mit Wasserdampf und mehrfache Destillation im Vakuum in zwei einheitliche Bestandteile zerlegen können. Der eine, niedriger siedende, der ungefähr zwei Drittel des Reaktionsproduktes ausmacht, ist identisch mit Glykol-dinitrat,  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2)$ . Der andere, der uns hier vornehmlich interessiert, ist der Salpetersäureester des  $\beta$ -Nitro-äthylalkohols,  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ .

Der in Bestätigung der oben ausgesprochenen Theorie als Additionsprodukt von Salpetersäure an Äthylen auftretende Nitro-äthylalkohol wird unter den Bedingungen der Nitrierung, was leicht einzusehen ist, in bekannter Weise durch Salpetersäure verestert. Wir haben, um unserer Sache völlig sicher zu sein, reinen Nitro-äthylalkohol der Einwirkung von Nitriersäure unterworfen und das so ge-

<sup>1)</sup> B. 52, 898 [1919].    <sup>2)</sup> B. 2, 829 [1869].

wonnene Nitro-äthylnitrat vollkommen identisch mit dem Produkt der Nitrierung des Äthylens befunden. Die Bedingungen, unter denen Nitro-äthylalkohol in Nitro-äthylen übergeht, sind in der erwähnten Arbeit angegeben. Wir fügen hinzu, daß Nitro-äthylnitrat mit Phosphorpentoxyd unter Abspaltung von Salpetersäure ebenfalls Nitro-äthylen gibt.

Aus der Untersuchung, die nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt wird, geht hervor, daß sich Salpetersäure unter den Bedingungen der Benzol-Nitrierung an die aliphatische Doppelbindung zum Nitroalkohol anlagert, und wir glauben damit der oben geäußerten Ansicht über den Mechanismus jener Reaktion eine Stütze gegeben zu haben. Vielleicht darf man in der braunen, flüchtigen Zwischenphase, die bei der Nitrierung des Benzols auftritt, ein halochromes Additionsprodukt des Primärkörpers mit Schwefel- oder Salpetersäure annehmen, wie sie beim Dihydrobenzol und seinen Derivaten mehrfach beobachtet worden sind<sup>1)</sup>.

Die von uns festgestellte Einwirkung der Salpetersäure auf Äthylen entspricht ganz und gar der Reaktion dieses Kohlenwasserstoffs mit rauchender Schwefelsäure, die in vollkommen analogen Phasen verläuft. Zuerst Addition zur [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-sulfonsäure (Isäthionsäure), die dann ebenfalls verestert wird,  $\text{CH}_2:\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2(\text{O}.\text{SO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{H}$  (Äthionsäure). Schließlich tritt als Endprodukt das innere Anhydrid, das sogenannte Carbylsulfat auf. Auch in der aromatischen Reihe sind ja Nitrierung und Sulfonierung eng verwandte Prozesse.

Über die Entstehung der zweiten Substanz, die wir bei der Einwirkung von Nitriersäure auf Äthylen isoliert haben, des Glykoldinitrats, machen wir uns folgende Vorstellung: Die Salpetersäure addiert sich an die Doppelbindung in Form der beiden einwertigen Reste OH und  $\text{NO}_2$ .  $\text{NO}_2$  kann, wie bei der Bildung von Nitro-äthylalkohol am Stickstoff, als Nitrogruppe gebunden werden, die Verknüpfung kann aber auch durch Vermittlung von Sauerstoff erfolgen. Glykol-mononitrit,  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{O}.\text{NO}$ , das so entsteht, wird in leicht ersichtlicher Weise in Glykol-dinitrat übergeführt werden.

Der  $\beta$ -Nitro-äthylalkohol, der für das hier bearbeitete Gebiet als einfachster Nitroalkohol Bedeutung gewonnen hat, ist nach unseren Feststellungen bis jetzt nicht in reiner Form bekannt gewesen. Die Angaben von L. Henry, der die angeblich reine Substanz genau beschreibt<sup>2)</sup>, stimmen so wenig mit unseren Befunden überein, daß wir

<sup>1)</sup> Baeyer, A. 278, 95 [1893]; Harries und Atkinson, B. 34, 300 [1901].

<sup>2)</sup> Bull. de l'Ac. roy. Belgique-[3] 34, 547 [1897].

die von ihm gegebene Charakteristik des Alkohols durch die unseres, auf besonderem Wege rein dargestellten Präparats ersetzen müssen.

### Versuche.

#### Die Einwirkung von Nitriersäure auf Äthylen.

Neben den hier zu beschreibenden Additionsreaktionen gehen immer in weitem Umfang Oxydationsprozesse einher, die bis zur Oxalsäure und zum Kohlendioxyd führen. Sie sind jedenfalls auch Folgeerscheinungen primärer Additionen, bedürfen aber noch der näheren Untersuchung. Es hat sich herausgestellt, daß gewöhnliche Nitriersäure stärker oxydierend wirkt, als eine wasserärmere und daß die Anwendung konz. Salpetersäure die Oxydation zugunsten der Bildung von Glykol-dinitrat und Nitro-äthylnitrat zurückdrängt. Wir arbeiten unter Eiskühlung und bewirken durch energisches Rühren eine möglichst innige Berührung von Gas und Flüssigkeit<sup>1)</sup>.

In eine Mischung von 50 g Salpetersäure 1.4 spez. Gew., die vorher durch Auskochen von nitrosen Gasen befreit ist, mit 100 g Schwefelsäure von 20% SO<sub>2</sub>-Gehalt wird während 8 Stdn. unter Kühlung und dauerndem Rühren ein lebhafter Strom getrockneten Äthylens eingeleitet. Die Säure trübt sich allmählich und scheidet nach und nach auf der Oberfläche ein Öl aus. Man gießt dann auf 200 g Eis, wobei geringe Mengen nitroser Gase entweichen, und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Die Ätherlösung wird durch wiederholtes Ausschütteln mit einer Natriumbicarbonat-Suspension entsäuert, der Überschuß von Bicarbonat mit Wasser gewegewaschen, hierauf der Äther abdestilliert, und der ölige Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Es geht zuerst das leichter flüchtige Glykol-dinitrat, hernach Nitro-äthylnitrat über. Es würde sich vielleicht die getrennte Verarbeitung der Destillate empfehlen. Wir haben sie immer gemeinsam ausgeäthert, den Äther mit Stangen-Chlorcalcium getrocknet und dann nach dem Abäthern den Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach dreimaliger Wiederholung der fraktionierten Destillation mit beiden Fraktionen in der üblichen Weise gelangt man zur scharfen Trennung der beiden Bestandteile. Wegen der Explosionsgefahr darf nur aus dem Ölbad destilliert werden, Badtemperatur 20–30° über dem Siedepunkt. Es ist uns so bei fünfmaliger Wiederholung der Gesamtoperation niemals eine Explosion vorgekommen, die man anscheinend beim Glykol-dinitrat, das noch nicht destilliert wurde, bisher gefürchtet hat.

<sup>1)</sup> Ein Versuch, das Äthylen in der Schüttelbirne vollständig zu absorbieren, gab wegen des nebenbei entstehenden Kohlendioxyds nicht den gewünschten Erfolg.

Glykol-dinitrat siedet unter 19 mm Druck bei 105.5°.

0.2967 g Sbst.: 0.1734 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.2178 g Sbst.: 36.0 ccm N (15°, 722.5 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 15.72, H 2.63, N 18.42.

Gef. » 15.93, » 2.91, » 18.45.

Glykol-dinitrat ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl.  $D_{17^{\circ}} = 1.433$ . Einige Tropfen, im Reagensglas direkt in die Flamme gebracht, explodieren mit der Heftigkeit des Nitro-glycerins. Die Substanz kuppelt nicht mit Diazoverbindungen (Prüfung auf Abwesenheit von Nitro-äthyl-nitrat), mit Diphenylamin-Schwefelsäure gibt sie die blaue Farbreaktion. In wäßriger Lauge ist Glykol-dinitrat unlöslich, bei längerem Schütteln findet langsame Lösung unter Gelb- bis Braunrothfärbung statt. Diese Zersetzung geht mit alkoholischem Kali rascher und unter Erwärmung vor sich und führt schließlich zur Abscheidung eines braunroten, harzigen Kaliumsalzes, genau so, wie es Nef für die anormale Verseifung dieses Salpetersäureesters als charakteristisch angibt<sup>1)</sup>. Glykol-dinitrat läßt sich bekanntlich ebensowenig wie Nitro-glycerin durch Alkalien regelrecht verseifen; unter innerer Oxydation wird dabei Nitrit abgespalten.

Die zweite reine Fraktion ist  $\beta$ -Nitro-äthylnitrat, ihr Siedepunkt liegt beträchtlich höher, nämlich bei 120—122° unter 17 mm Druck.

0.2686 g Sbst.: 0.1768 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. — 0.2476 g Sbst.: 45.6 ccm N (17°, 720.5 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 17.64, H 2.94, N 20.60.

Gef. » 17.87, » 3.16, » 20.34.

Nitro-äthylnitrat ist ein farbloses Öl,  $D_{18^{\circ}} = 1.468$ , mischbar mit organischen Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Beim Schütteln mit verdünnter wäßriger Natronlauge wird es in einigen Minuten mit schwach gelber Farbe gelöst, ein scharfer Prüfstein für seine Reinheit (Freiheit von Glykol-dinitrat). Als Salpetersäureester gibt die Verbindung die Farbreaktion mit Diphenylamin, als primärer Nitrokörper kuppelt sie in alkalischer Lösung mit Diazobenzol-*p*-sulfonsäure zu einem löslichen roten Farbstoff. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie nach einiger Zeit ohne Verfärbung gelöst; die Lösung kuppelt mit Diazobenzol-sulfonsäure (Nitro-äthylalkohol). Gießt man einige Tropfen der Substanz auf Phosphorpentoxyd, so tritt unter heftiger Reaktion und gleichzeitiger Entwicklung nitroser Gase der unerträgliche Geruch des Nitro-äthylens auf. Die Dämpfe

<sup>1)</sup> A. 309, 184 [1899].

des Nitro-äthylnitrats besitzen einen heftig stechenden Geruch. Die Substanz scheint stark giftig zu sein. Wenigstens empfand der eine von uns (Sakellarios) nach dem Arbeiten mit dem Stoff stets heftige Schmerzen im Hinterkopf und litt unter starker Benommenheit.

Wir haben den Salpetersäureester des  $\beta$ -Nitro-äthylalkohols auch vom Nitro-äthylalkohol selbst dargestellt unter den gleichen Bedingungen, unter denen er hier erhalten wurde. 3 g Nitro-äthylalkohol ließ man unter guter Kühlung und unter Rühren in 20 g einer Nitriersäure von der oben angegebenen Zusammensetzung langsam einfließen, rührte noch  $\frac{1}{2}$  Stde. weiter, goß dann auf Eis und verarbeitete das ausgeschiedene Öl in gleicher Weise wie beschrieben. Das ganze Reaktionsprodukt ging bei 119—121° unter 15 mm Druck über. Die Dichte des Öls wurde bei 18° zu 1.471 gefunden. Alle Eigenschaften stimmten beim Vergleich mit den am Nitrierungsprodukt des Äthylens festgestellten genau überein.

#### Der reine $\beta$ -Nitro-äthylalkohol.

Der Nitro-äthylalkohol ist von V. Meyer im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Nitro-paraffine aus Äthylen-jodhydrin und Silbernitrit zuerst in unreinem Zustand dargestellt worden<sup>1)</sup>. Reinigungsversuche durch Destillation führten nicht zum Ziel, das Natriumsalz wurde krystallisiert erhalten, ohne daß von ihm aus der reine Nitro-alkohol zu fassen gewesen wäre. Auch wir haben gefunden, daß das Natriumsalz, das aus dem rohen Nitro-äthylalkohol leicht darzustellen ist, sich nicht für die Gewinnung der freien Verbindung eignet, da die *aci*-Verbindung nur zu einem kleinen Teil sich zurückisomerisiert, der Hauptsache nach aber in anderer Weise zersetzt wird, wie dies Nef<sup>2)</sup> beispielsweise für das *aci*-Nitro-äthan bewiesen hat.

Einige Zeit später hat L. Henry<sup>3)</sup> dem Nitro-äthylalkohol eine ausführliche Bearbeitung gewidmet. Er beschreibt das Präparat, das er als Erster im Vakuum destilliert hat, als rein, ohne allerdings völlig befriedigende analytische Belege dafür vorzubringen. Wir haben bei mehrfacher Nacharbeitung der Henryschen Angaben seine Befunde keineswegs bestätigen können, gelangten aber auch selbst bei öfters wiederholter Fraktionierung zu keinem analytisch einwandfreien Präparat. Immer fanden wir etwa 1% Stickstoff zu wenig. Die zähe anhaftende Verunreinigung von etwa dem gleichen Siedepunkt konnte nur Glykol sein, hervorgegangen aus einer partiellen

<sup>1)</sup> B. 21, 3529 [1888]. R. Demuth und V. Meyer, A. 256, 28 [1889].

<sup>2)</sup> A. 280, 264 [1894]. <sup>3)</sup> Bull. Ac. roy. Belgique [3] 34, 547 [1897].

**Verseifung von Jodhydrin.** Mit dieser Vermutung war die Lösung gegeben. Man verdünnte die zu reinigende Substanz mit Wasser und nahm in Äther den so von Glykol befreiten Nitro-äthylalkohol auf. Wir geben nachstehend unsere Arbeitsweise für das ganze Präparat wieder.

**Äthylen-jodhydrin.** In 250 g reines trocknes Aceton trägt man 180 g gut getrocknetes Natriumjodid ein, erhitzt am Rückflußkühler zum Kochen und läßt dann innerhalb 4 Stdn. 100 g Äthylen-chlorhydrin einfließen. Es wird 12 Stdn. weiter gekocht, nach dem Erkalten vom Kochsalz abgesaugt, dies mit Aceton nachgewaschen und nun nach Zugabe von 10 g Natriumjodid abermals 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Wenn nötig, wird nochmals filtriert, hierauf das Aceton abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp. 85–83° bei 25 mm. Ausbeute 204 g eines durch Jod braun gefärbten Produktes, das durch Schütteln mit Quecksilber oder molekularem Silber leicht entfärbt wird.

**$\beta$ -Nitro-äthylalkohol.** 171 g Jodhydrin (= 80 ccm) werden in einem mit gut wirkendem Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 240 ccm absoluten Äthers vermischt. Hierzu gibt man in Mengen von je 10 g langsam 200 g Silbernitrit, das nach der Darstellung mit Alkohol und Äther gewaschen und dann im Vakuum über festem Ätzkali und konz. Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet ist. Nach jedesmaligem Eintragen findet kräftige Einwirkung statt, die stets vom Auftreten nitroser Gase begleitet ist; zeitweise muß mit Eis gekühlt werden. Wenn alles Silbernitrit eingetragen ist, läßt man ohne Kühlung unter öfterem Umschütteln noch 3–4 Stdn. stehen und erwärmt schließlich noch 1 Std. auf dem Wasserbad. Hierauf wird abfiltriert, mit Äther gut nachgewaschen und dann eine Probe des Filtrats auf organisch-gebundenes Jod geprüft. Da Nitro-äthylalkohol etwas Jodsilber löst, kocht man zuerst den Äther über einigen ccm Wasser weg, filtriert von dem nun abgeschiedenen Jodsilber ab und kocht das Filtrat mit wenig Silbernitrat. Wird so noch Jod festgestellt, so muß die durch Abdestillieren von Äther konzentrierte Ätherlösung abermals mit 10–15 g Silbernitrit einige Stunden am Wasserbad erwärmt werden. Schließlich wird der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach einem unbedeutenden Vorlauf geht die Hauptmenge (62–66 g) unter 19 mm Druck bei 109–113° über.

Dieses Produkt scheidet nun aus angesäuerter Jodkaliumlösung stark Jod aus, enthält also wohl das mit Nitro-äthylalkohol isomere Glykol-mononitrit. Durch mehrfache sorgfältige Fraktionierung ist die Absonderung dieses leichter flüchtigen Begleiters möglich gewesen, aber auch das innerhalb eines Grades konstant siedende Präparat, das Jodkaliumlösung nicht mehr färbte, war der Stickstoffbestimmung nach kein reiner Nitro-äthylalkohol. Wir haben nun 20 g dieses Präparats mit 20 ccm Wasser vermischt und das Gemisch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, den Äther mit Natriumsulfat getrocknet und so bei der Vakuum-Destillation in guter Ausbeute eine



durchaus einheitlich bei 103° unter 11.5 mm Druck siedende Substanz erhalten, die stimmende Analysenwerte lieferte. Dabei ist zu bemerken, daß die Ausführung der Stickstoff-Bestimmung mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, da Nitro-äthylalkohol nicht unzersetzt siedet und immer stickstoffhaltige Kohle hinterläßt. Wir haben uns damit geholfen, daß wir die Analysesubstanz im Schiffchen mit feingepulvertem Kupferoxyd überschichteten; der sehr geringe Dampfdruck erlaubte dieses Verfahren.

0.1368 g Sbst.: 0.1326 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O. — 0.2444 g Sbst.: 33 ccm N (13°, 710.5 mm). — 0.2170 g Sbst.: 30 ccm N (15°, 710 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 26.37, H 5.49, N 15.38.

Gef. » 26.46, » 5.77, » 15.01, 15.16.

Der reine Nitro-äthylalkohol ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischt. Das spez. Gewicht fanden wir zu 1.309 bei 13.3°. Die wäßrige Lösung gibt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid, und auch beim vorsichtigen Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes kann man der *aci*-Nitro-Form nur wenige Augenblicke mit Hilfe dieser Reaktion ansichtig werden. Das Gleichgewicht liegt demnach so gut wie vollständig auf seiten der echten Nitro-Form.

Unter gewöhnlichem Druck ist Nitro-äthylalkohol im Gegensatz zu den Angaben von Henry nicht destillierbar; er zerfällt dabei z. T. in Wasser und Nitro-äthylen, was schon Demuth und V. Meyer<sup>1)</sup> beobachtet haben. Das »stechend riechende, furchtbar zu Tränen reizende Öl«, das sie erhielten, enthielt jene Verbindung.

Die Unstimmigkeiten zwischen Henrys Angaben und zwischen unseren Befunden dürften dadurch zu erklären sein, daß das Henrysche Präparat außer Glykol das isomere Glykol-mononitrit beigemischt enthielt. Dafür spricht der große Unterschied in den physikalischen Konstanten des Siedepunktes und der Dichte.

Henrys Präparat Sdp. 119—120° bei 35 mm, Dichte 1.270

Unser » » 103° » 11.5 » » 1.309.

Der Siedepunkt von Henrys »Nitro-äthylalkohol« liegt danach 15—20° tiefer als der der reinen Substanz. Für unsere Vermutung spricht besonders die Bemerkung von Henry, daß aus der wäßrigen Lösung seines Präparates der Nitro-äthylalkohol durch Natriumsulfat als Öl abgeschieden werde. Diese Angabe trifft für den reinen Nitro-alkohol keineswegs zu, dürfte sich aber für Glykolmononitrit bewahrheiten.

Ein dem Nitro-äthylalkohol sehr nahestehender Abkömmling ist der noch unbekannte Nitro-acetaldehyd, CH<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>).CHO, dessen

<sup>1)</sup> A. 256, 33.

Darstellung durch Oxydation des Alkohols wir nach verschiedenen Methoden angestrebt haben. Wir haben bis jetzt die freie Verbindung noch nicht fassen können, dagegen konnten wir sie in wäßriger Lösung durch ihr Reduktionsvermögen, die Farbreaktion mit fuchsin-schwelliger Säure, durch ihren an Formaldehyd erinnernden Geruch feststellen und endlich durch das schön krystallisierte *o*-Nitro-phenylhydrazon charakterisieren. Die besten Resultate hat die Oxydation mit Bleidioxid und verdünnter Schwefelsäure gegeben, wobei man den Nitro-äthylalkohol mit der jeweils entsprechenden Menge Schwefelsäure vermischt in die Suspension von  $PbO_2$  in siedendem Wasser eintropfen ließ. Das Destillat gab mit einer Lösung von salzsaurem *o*-Nitro-phenylhydrazin sofort das in feinen orangeroten Nadeln auskrystallisierende [Nitro-acetaldehyd]-[*o*-nitro-phenylhydrazon]. Nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmilzt die Substanz bei  $83.5^\circ$ .

Mikroanalyse nach Progl, ausgeführt von Hrn. P. Weyland:

1.503 mg Subst.: 0.3371 ccm N ( $17^\circ$ , 719 mm).

$C_8H_8O_4N_4$ . Ber. N 25.00. Gef. N 24.98.

## 27. Heinrich Wieland und Karl Roth: Weitere Untersuchungen über Derivate des vierwertigen Stickstoffs<sup>1)</sup>.

[Aus dem Organ.-chem. Laborat. der Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1919.)

Nachdem in der ersten Abhandlung<sup>2)</sup> über die Darstellung und über die wichtigsten Eigenschaften des Diphenyl-stickstoffoxyds ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>N:O berichtet worden ist, haben wir uns jetzt eingehend mit den Reaktionen beschäftigt, die aus der Radikalnatur des Stoffes zu erwarten sind. Vor allem haben wir Diphenyl-stickstoffoxyd mit

<sup>1)</sup> Das weitere Studium der nach der Entdeckung der  $\beta, \beta'$ -Diarylhydroxylamine zugänglichen organischen Analogen des Stickstoffdioxyds hat durch den Krieg mehrfache Verzögerung erfahren. Mein ausgezeichnetester Schüler Moritz Offenbächer, der Mitentdecker des Diphenyl-stickstoffoxyds, trat im August 1914 trotz eines schweren Sprachfehlers freiwillig in das Heer ein und erlitt im September 1915 in treuester Pflichterfüllung in der Champagne den Heldentod für das Vaterland. Mit ihm hat unsere Wissenschaft einen überaus befähigten und begeisterten Jünger verloren, mir selbst ist ein lieber und treuer Schüler g-nommen worden. Die hier veröffentlichten Ergebnisse sind in den Anfängen zum Teil schon von Offenbächer bearbeitet worden.

H. Wieland.

<sup>2)</sup> B. 47, 2113 [1914].