

A

$\frac{13}{25}$ Mai 1880.

Über das unmittelbare Nitriren einiger Kohlenwasserstoffe der Fettreihe; von D. Konowalof.

Die Fähigkeit Wasserstoff gegen die Nitrogruppe, unter Bildung wirklicher Nitrokörper auszutauschen, ist eine charakteristische Eigenthümlichkeit aller aromatischen Verbindungen, ungeachtet der Verschiedenheit ihrer chemischen Funktionen. In dieser Beziehung bilden die Fettkörper einen schroffen Gegensatz. Es sind wohl Fälle bekannt wo sich bei Einwirkung von Salpetersäure und Stickstoffoxyden auf Fettkörper Verbindungen bilden, welche die Nitrogruppe enthalten, aber es schien, dass unter diesen Bedingungen Stickstoff nicht unmittelbar mit Kohlenstoff in Verbindung treten kann, dass sich dabei nicht wirkliche Nitrokörper bilden. Unlängst hat Haytinger¹⁾, diese Reaction untersuchend, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol Nitrobutylen erhalten. Einige Verwandlungen deuteten darauf hin, dass das Product dieser Reaction wirklich ein Nitrokörper ist;

1) Liebig's Annal. Bd. 193. 366.

A

aber bei dessen Reduktion wurde fast kein Amin erhalten — das Reductionsproduct war Ammoniak.

Um diese Frage aufzuklären ging ich, dem Vorschlage des Herrn Prof. Butlerow zu Folge, an das Studium der Reaction von Salpetersäure auf das Isodibutylen (Octylen). (Isodibutylen wurde nach H. A. M. Butlerow's Methode erhalten mit dem Siedepunkte $(102—104^{\circ})$. Die ersten Versuche wurden folgenderweise ausgeführt: zum Isodibutylen, welches sich in einem mit dem Rückfluss-Kühler versehenen Kolben befand, ward durch einen Hahntrichter starke Salpetersäure (S. G. 1,5) hinzugefügt.

Das Fallen eines jeden Tropfens wurde von Zischen begleitet, die Flüssigkeit erhitze sich und nahm allmählig eine rothbraune Färbung an, es fand jedoch keine Entweichung von Stickstoffoxyden statt. Plötzlich entstand aber jedes Mal eine Explosion, welcher man sogar durch Kühlung mit Eis und Schnee nicht vorbeugen konnte.

Solch ein Verlauf der Reaction, welcher immerhin einiges Quantum eines Nitrokörpers gab, da bei der Reduction des Products stets eine geringe Menge Amin erhalten wurde, liess andere Bedingungen suchen. Es wurde ein Versuch in essigsaurer Lösung zu reagiren angestellt. Zur Lösung des Isodibutylens in doppelter Menge Essigsäure, welche durch Eiswasser gekühlt war, wurde tropfenweise Salpetersäure (s. G. 1,5) hinzugegossen. Ein jeder Tropfen rief eine Trübung hervor, welche beim Schütteln verschwand, aber ehe noch die ganze Menge Salpetersäure (ein dem Diisobutylen gleiches Volum) hinzugegossen war, schwamm eine Schicht auf, welche im Laufe einiger Stunden sich ver-

grösserte²⁾, darauf sich verminderte und endlich sich in der unteren Flüssigkeit lösend gänzlich verschwand. Entweichung von Gasen wurde dabei nicht beobachtet und nahm die Flüssigkeit, welche bei Bildung der Schicht nur gelblich gefärbt war, mit der Lösung derselben eine dunkel rothbraune Färbung an. Die oben schwimmende Schicht wurde abgehoben, zuerst mit Essigsäure, darauf mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der so erhaltene Körper enthielt kein Stickstoff und wirkte fast gar nicht auf metallisches Natrium ein.

Beim Destilliren gingen nur einige Tropfen bei 100° über (unverwandelt Dibutylen), darauf stieg die Temperatur rasch und es destillirte fast die ganze Menge bei 238 bis 240° über. Dies Product war in Alkohol und Essigsäure wenig löslich (Dibutylen mischt sich mit beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältniss) und fast geruchlos. Alle diese Eigenschaften deuteten darauf hin, dass dieser Körper identisch mit demjenigen ist, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isodibutylen erhalten wird, und wahrscheinlich Tetrabutylen vorstellt. Beim Bestimmen der Dampfdichte nach der Methode von Victor Mayer im Diphenylamin-Dampf erhielt ich eine geringere Grösse, gegen 6,5 (statt 7,7); vielleicht lag der Grund darin, dass ich wenig Substanz hatte und dieselbe nicht vollständig vom Dibutylen trennen konnte.

Folglich besteht die erste Phase der Reaction im Polymerisiren, und erst später, beim Lösen der Schicht

2) Sein Volumen war fast dem Volumen des angewandten Dibutylen gleich.