

533. Friedrich Mayer: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin¹⁾.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Durch die im letzten Hefte der »Berichte« enthaltene Mittheilung von Griess und Harrow²⁾ über die Reaction von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin sehe ich mich veranlasst, die Resultate, die von mir über diese Reaction, mit der ich mich schon seit längerer Zeit beschäftige, gewonnen wurden, der Gesellschaft ebenfalls vorzulegen.

Wie aus der Abhandlung der genannten Forscher hervorgeht, liessen dieselben stets nur kleine Mengen salpetriger Säure auf jene Base einwirken und gewannen auf diese Weise einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{10}N_6O_2$, dem sie den Namen Dinitrosopentamethylentetramin zuertheilten. Im Gegensatz dazu verwandte ich bei meinen Versuchen einen Ueberschuss an salpetriger Säure und fand, dass je nach den Versuchsbedingungen die Reaction in zweierlei Weise verlaufen kann und alsdann zwei bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften total verschiedene Körper resp. ein Gemenge derselben liefert. Lässt man nämlich salpetrige Säure im Ueberschuss mit einem Male auf Hexamethylenamin einwirken, so entsteht ein wohlcharakterisirter Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6N_6O_3$, versetzt man hingegen die vermischten Auflösungen von Hexamethylenamin und Natriumnitrit ganz allmählich mit verdünnter Säure, so dass während der Reaction ein Ueberschuss an salpetriger Säure nach Möglichkeit vermieden wird, so scheidet sich neben jener Verbindung ein Product von der Zusammensetzung $C_5H_{10}N_6O_2$ aus, das sich als identisch mit dem von Griess und Harrow aufgefundenen Dinitrosopentamethylentetramin erwies.

In Erwägung der Thatsache, dass Hexamethylenamin bei Gegenwart von Mineralsäuren rasch wieder unter Wasseraufnahme in Formaldehyd und Ammoniak³⁾ zerfällt, arbeitete ich stets in sehr verdünnter wässriger Lösung.

I. Trimethyltrinitrosamin, $C_3H_6N_6O_3$.

Zur Gewinnung des stickstoffreicheren der beiden Reactionproducte wird die gut mit Eis gekühlte Lösung von 1 Gewichtstheil Hexamethylenamin in 40 Gewichtstheilen Wasser mit ebenfalls gekühlter verdünnter Salzsäure, die ca. $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Chlorwasserstoffsäure enthält, versetzt und sofort eine Auflösung von $2\frac{1}{2}$ Gewichts-

¹⁾ Manche Autoren bevorzugen für diese Base die Bezeichnung Hexamethylentetramin; Butlerow, der Entdecker derselben, hatte sich für den Namen Hexamethylenamin entschieden, cf. Ann. Chem. Pharm. CXV, 325.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2737.

³⁾ cf. Tollens, diese Berichte XVII, 655.

theilen Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Unter Aufbrausen scheidet sich sofort oder nach wenigen Minuten eine gelbliche krystallinische Masse ab, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Nach ungefähr 15 Minuten wird dieselbe von der kräftig nach Formaldehyd riechenden Flüssigkeit abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Porzellan abgesaugt.

Auf diese Weise wurden stets 50 — 60 und zuweilen noch mehr Procente vom Gewicht des angewandten Hexamethylenamins an Rohproduct erhalten.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erwies sich die Substanz in der Regel als rein. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 105—106°.

Von Aceton wird der Körper schon in der Kälte mit Leichtigkeit aufgenommen. Ziemlich leicht löst er sich auch in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung er beim Erkalten in gelblichen seidenglänzenden Nadelchen auskrystallisirt; beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt er in hübschen gelben Prismen. Weniger leicht löslich ist das Reactionsproduct in warmem Benzol, Chloroform oder Aether, unlöslich hingegen in Petroläther.

Die Analyse der mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Resultate:

- I. 0.2991 g lieferten 0.2285 g Kohlensäure und 0.0976 g Wasser.
 II. 0.3008 g lieferten 0.2300 g Kohlensäure und 0.0983 g Wasser.
 III. 0.1597 g lieferten 66.2 ccm feuchten Stickstoff¹⁾ von 8° bei 733.2 mm Barometerstand.
 IV. 0.1465 g lieferten 61.5 ccm Stickstoff von 15° bei 744.8 mm Barometerstand.
 V. 0.2192 g lieferten 0.1662 g Kohlensäure und 0.0713 g Wasser.
 VI. 0.1596 g lieferten 65.8 ccm Stickstoff von 13.5° bei 753.3 mm Barometerstand.

	Gefunden						Berechnet für C ₃ H ₆ N ₆ O ₃
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	20.83	20.85	—	—	20.68	—	20.69 pCt.
H	3.63	3.63	—	—	3.61	—	3.45 »
N	—	—	48.29	48.16	—	48.18	48.28 »
O	—	—	—	—	—	—	27.58 »
							100.00 pCt.

¹⁾ Wegen des ungewöhnlich hohen Stickstoffgehaltes erforderte die Substanz bei der Analyse ganz besondere Aufmerksamkeit. Um sicher zu sein, dass dem nach Dumas' Methode entwickelten Stickstoff keine Kohlensäure beigemischt blieb, wurde das Gas in einem Apparate aufgefangen, der am oberen Ende, unterhalb des Glashahns, zu einer ca. 50 ccm fassenden Kugel erweitert war. Der Stickstoff wurde alsdann in gewohnter Weise in das Messrohr umgefüllt und über Wasser gemessen.

Das Analysenmaterial rührte von verschiedenen Darstellungen her.

Vorstehende Analysenzahlen weisen auf eine Formel hin, für die der einfachste Ausdruck $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$ ist. Die wahre Moleculargröße konnte, da die Substanz in kaltem Eisessig hinreichend und ohne Zersetzung löslich ist, nach Raoult's Gefriermethode mit genügender Schärfe bestimmt werden.

Der Berechnung des Moleculargewichts aus dem Gefrierversuche wurde die Moleculardepression in Eisessiglösung $T = 39$ zu Grunde gelegt.

Es kamen zur Auflösung:

I. 1.2940 g Substanz in 99.57 g Eisessig.

II. 1.1614 g Substanz in 113.35 g Eisessig.

Gefrierpunkt des Eisessigs	Gefrierpunkt der Lösung	De- pression	De- pression für 1 g in 100 g Eisessig	Moleculargewicht		
				Gefunden	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$	
I.						
14.82	14.57 } 14.827° } 14.57 }	14.567°	0.260°	0.200°	195	174
14.83						
14.83						
II.						
14.71	14.50 } 14.703° } 14.50 }	14.500°	0.203°	0.198°	197	—
14.70						
14.70						

Die der angenommenen Formel benachbarten Multipla von $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$ erfordern bezüglich die Moleculargewichte 116 und 232, zwei Werthe, die viel zu weit von dem durch den Versuch gefundenen abweichen, um für den vorliegenden Körper in Betracht zu kommen. Es ergibt sich somit für denselben unzweifelhaft die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$.

Von chemischen Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_3\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_3$ ist vor allem die Empfindlichkeit gegen Wasser und Säuren anzuführen.

Beim Liegen an feuchter Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden unansehnlich. Uebergiesst man sie mit Wasser, so tritt schon in der Kälte, wenn auch nur ganz geringe, Stickstoffentwicklung ein. Unter siedendem Wasser schmilzt die Substanz zu einem gelben Oele, das sich allmählich unter Stickstoffentwicklung in Wasser auflöst; die Zersetzungsflüssigkeit enthält alsdann Formaldehyd.

Rascher und fast quantitativ erleidet der Körper diese Zersetzung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Eisessig.

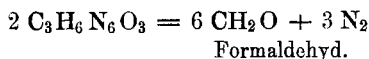
I. 0.1723 g wurden im Kohlensäurestrom mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt und ergaben 70.5 ccm Stickstoff von 16.5° bei 740.0 mm Barometerstand.

II. 0.1729 g lieferten 70.2 ccm Stickstoff von 16° bei 743.5 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_6N_6O_3$
N_6	46.51	46.29	48.28 pCt.

Die Zersetzungsflüssigkeit zeigt den intensiven Geruch und alle Reactionen des Formaldehyds: Fehling'sche Lösung wird von ihr in der bekannten Weise schwach reducirt, vor Allem aber charakterisch für das Vorhandensein von Formaldehyd ist die vortreffliche Legler'sche ¹⁾ Hexamethylenaminprobe mit Ammoniak und Bromwasser.

Die quantitative Abspaltung des Stickstoffs durch Erwärmen der Substanz mit verdünnten Säuren wird allerdings durch Nebenreactionen beeinträchtigt. Stets konnten Spuren von Ammoniaksalz nachgewiesen werden. Im Grossen und Ganzen verläuft die Reaction aber jedenfalls im Sinne der Gleichung:



Concentrirte Säuren zersetzen die Verbindung momentan unter Entwicklung nitroser Dämpfe. Erhitzt man den Körper im Röhrchen, so entweichen ebenfalls nitrose Dämpfe, während sich die Glaswand mit einer weissen Substanz überzieht; beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt Verpuffung ein.

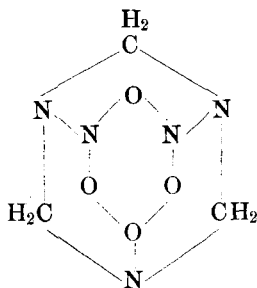
Dass die vorliegende Verbindung Nitrosogruppen enthält, war von vornherein anzunehmen. Sie zeigt auch die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise, eine Reaction, deren Gelingen bei Fettkörpern ²⁾ auf das Vorhandensein von an Stickstoff gebundenen Nitrosogruppen hindeutet. Ich möchte deshalb für den Körper $C_3H_6N_6O_3$ den Namen Trimethyltrinitrosoamin vorschlagen.

Versucht man, sich von der Structur des Trimethyltrinitrosoamins eine Vorstellung zu machen, so muss eine Formel gewählt werden, die einerseits der leichten Zersetzung des Körpers in Stickstoff und Formaldehyd, andererseits der Anwesenheit und der vermutheten Stellung der Nitrosogruppen Rechnung trägt. Vielleicht dürfte nachstehende Constitutionsformel die Bindungen der Atome innerhalb des Trimethyltrinitrosoamin-Moleküls einigermaassen zutreffend veranschaulichen. Hiernach sind je drei Methylengruppen und Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3350.

²⁾ V. Meyer und Janny, Diese Berichte XV, 1529.

atome abwechselnd mit einander und zwar zu einem sechsgliedrigen Ringe verbunden, der an den Stickstoffatomen mit einem zweiten Ringe in Verbindung steht, welcher von den drei noch übrigen Stickstoffatomen und den drei Sauerstoffatomen gebildet wird.

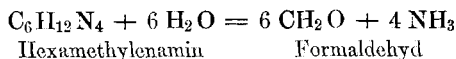


Möglicherweise gelingt es, durch das Studium der Reductionsproducte des Körpers die Constitution desselben mit Sicherheit zu erkennen.

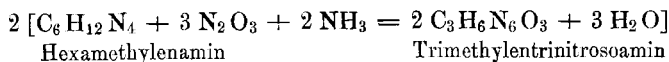
Es erübrigt nun noch die Entstehung des Trimethyltrinitrosoamins — durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin — zu erklären.

Am meisten scheint mir die Annahme gerechtfertigt, dass bei der Umwandlung eines Moleküls Hexamethylenamin in zwei Moleküle Trimethyltrinitrosoamin ausser dem von der salpetrigen Säure her rührenden Stickstoffe auch noch Ammoniak zum Aufbau verwendet wird, das einem zweiten Hexamethylenaminmoleküle entstammt. Nachstehende Gleichungen mögen den wahrscheinlichen Vorgang veranschaulichen.

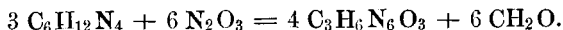
I. Phase:



II. Phase:



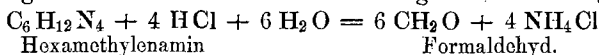
Hieraus ergibt sich die Gesamtgleichung:



Leider ist es unmöglich, die Reaction quantitativ zu verfolgen.

Verfährt man nämlich bei der Darstellung des Trimethyltrinitrosoamins auf die oben beschriebene Weise, so enthält, direct nach dem Abfiltriren des Nitrosoproducts, das Filtrat stets noch unangegriffenes Hexamethylenamin; lässt man aber die ganze Reactionsmasse längere Zeit stehen, so wird das fertig gebildete Product von der vorhandenen Säure weiter in Formaldehyd und Stickstoff zersetzt.

Ausserdem verläuft stets und ganz unabhängig von den besprochenen Umsetzungen eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung:



Verfährt man in der Weise, dass man einen kräftigen Strom gasförmiger salpetriger Säure in gekühlte verdünnte Hexamethylenaminlösung einleitet, so verläuft die gewünschte Reaction noch weit unvollkommener als unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen; in concentrirter Lösung aber geht die Umsetzung in ganz anderem Sinne vor sich, und es resultirt hauptsächlich der Körper $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$, von dem unten weiter die Rede sein wird.

II. Dinitrosopentamethylentetramin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$.

Bei den dahin zielenden Versuchen, die Ausbeute an Trimethylentrinitrosamin zu erhöhen, wurde auch einmal so operirt, dass zu den vermischten wässrigen Auflösungen von Hexamethylenamin und Natriumnitrit unter Eiskühlung ganz allmählich verdünnte Salzsäure zugegeben wurde; die Ausbeute an gelblichem Rohproducte blieb noch hinter der früheren zurück.

Seltsamerweise löste sich dasselbe jedoch bedeutend schwerer in siedendem Alkohol als das früher erhaltene. Nach wiederholtem Auskochen mit wenig Alkohol blieb ein fast weisser Rückstand, der aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt, hübsche Nadelchen lieferte, die scharf bei $202 - 203^\circ$ — also fast 100° höher als Trimethylentrinitrosamin — schmolzen.

Als in einem weiteren Versuche zur Zersetzung des Natriumnitrits Essigsäure verwendet wurde, betrug das Gewicht des Rohproducts mehr als das des angewendeten Hexamethylenamins und bestand wesentlich aus der neuen Verbindung.

Das neue Reactionsproduct war in allen Lösungsmitteln sehr viel schwerer löslich als Trimethylentrinitrosamin; es wurde deshalb bei weiteren Darstellungen das Rohproduct durch Ausschütteln mit wenig kaltem Aceton von leichtlöslichem Producte befreit.

Am leichtesten löst sich der höher schmelzende Körper in heissem Aceton. An siedendem Alkohol verbraucht man zur Auflösung desselben mehr als das hundertfache Gewicht.

Die aus absolutem Alkohol unkrystallisirte und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die nachstehenden Daten:

- I. 0.1441 g lieferten 0.1690 g Kohlensäure und 0.0719 g Wasser.
- II. 0.1357 g lieferten 52.7 ccm Stickstoff von 13.5° bei 744.5 mm Barometerstand.
- III. 0.1674 g lieferten 0.1989 g Kohlensäure und 0.0834 g Wasser.
- IV. 0.2314 g lieferten 89.5 ccm Stickstoff von 12.5° bei 747.0 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet für $C_5H_{10}N_6O_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	31.98	—	32.40	—	32.26 pCt.
H	5.54	—	5.54	—	5.38 »
N	—	44.86	—	45.02	45.16 »
O	—	—	—	—	17.20 »
					100.00 pCt.

Die Analyse deutet somit auf die Formel $C_5H_{10}N_6O_2$ als die wahrscheinlichste Formel hin.

Das Analysenmaterial von III. und IV. stammt von Darstellungen, bei denen das Natriumnitrit mit Essigsäure zersetzt worden war.

Auf eine Moleculargewichtsbestimmung musste leider verzichtet werden, da der Körper durch Eisessig, das einzige hier in Betracht kommende Lösungsmittel, schon in der Kälte unter langsamer Gasentwicklung zersetzt wird.

Schon aus den bis jetzt mitgetheilten Daten geht die Identität des zweiten Reactionsproductes der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin mit dem Dinitrosopentamethylentetramin von Griess und Harrow mit Sicherheit hervor. Den Schmelzpunkt meines Productes habe ich allerdings immer nur bei $202 - 203^\circ$ gefunden, also $4-5^\circ$ niedriger als die genannten Forscher für ihren Körper angeben.

Eine weitere Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denen von Griess und Harrow betrifft das Verhalten des Körpers $C_5H_{10}N_6O_2$ gegen Wasser und verdünnte Säuren, durch deren Einwirkung zwei Drittel des Stickstoffs in Gasform, der Rest in der Form von Ammoniak abgespalten wird.

0.1788 g Substanz lieferten beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom 48.0 cem Stickstoff von 16° bei 744.0 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{10}N_6O_2$
N_4	30.63	30.10 pCt.

Auch das Dinitrosopentamethylentetramin giebt die Liebermannsche Nitrosoreaction.

Bei der im zweiten Theil meiner Mittheilung beschriebenen Darstellungsweise ist offenbar das Dinitrosopentamethylentetramin entstanden, als erst nur noch geringe Mengen salpetriger Säure mit viel Hexamethylenamin in Verbindung treten konnten. Die erst später im Ueberschuss vorhandene salpetrige Säure vermag allem Anscheine nach das einmal gebildete oder gar schon ausgeschiedene Dinitrosopentamethylentetramin nicht weiter zu verändern, sondern verwandelt weitere Mengen Hexamethylenamin in Trimethyltrinitrosamin.

Ueber die Reaction von salpetriger Säure auf directe Condensationsproducte anderer Aldehyde mit Ammoniak habe ich in der

Litteratur keine Angaben auffinden können. Hingegen existiren von den dem Hydrobenzamid und Furfuramid bezügl. isomeren Basen, dem *Amarin*¹⁾ und *Furfurin*²⁾, normale Mononitrosoverbindungen. Unter gewissen Versuchsbedingungen aber wurden mit salpetriger Säure aus den genannten Basen auch complicirte stickstoffreichere Körper erhalten, von denen jedoch nur das Furfurinderivat von der Zusammensetzung $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ ³⁾ näher beschrieben ist.

Agriculturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

534. Ossian Aschan: Zur Darstellung des α -Dibromhydrins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Mit der Oxydation des aus Glycerin entstehenden Dibromhydrins (α -Dibromhydrins) zur endgültigen Feststellung seiner Verschiedenheit von dem aus Allylalkohol erhaltenen Isomeren beschäftigt, habe ich mir jenen Körper mehrmals nach dem von Berthelot und Luca⁴⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Nach ihnen behandelt man syrupdickes Glycerin (500 Theile) mit Phosphortribromid (500—600 Theile), destillirt und fraktionirt das Destillat nach dem Behandeln mit Kali und Trocknen desselben. Während der ersten Destillation tritt bekanntlich Zersetzung des überschüssigen Glycerins ein, und es entweichen Ströme von Acrolein, weshalb man im Freien arbeiten muss; trotzdem gehört diese Arbeit zu den unliebsamsten. Andererseits ist das rohe Dibromhydrin durch mehrere andere Substanzen verunreinigt, die erst nach anhaltendem Fractioniren entfernt werden können.

Ich habe gefunden, dass man das lästige Destilliren gänzlich umgehen kann und zu gleicher Zeit ein viel reineres Rohproduct erhält, wenn man die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt und dann mit Aether ausschüttelt. Das α -Dibromhydrin wird am besten nach folgendem Verfahren dargestellt. Zu 500 g reinem, anfangs erwärmtem Glycerin lässt man 650 g Phosphortribromid in Portionen von 10—20 g zutropfen und sorgt durch kräftiges Umschütteln dafür, dass die Reaction jedesmal vor sich geht. Die Masse erwärmt sich beträchtlich nach jedem Zusatze, weshalb man sie etwas erkalten lässt resp. abkühlt,

¹⁾ Borodin, diese Berichte VIII, 934.

²⁾ Schiff, diese Berichte XI, 1250.

³⁾ Schiff, diese Berichte X, 1189.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 69; s. a. Heury: Ann. Chem. Pharm. 154, 369.