

169. I. Bewad: Ueber tertiäre Nitrokohlenwasserstoffe
der Fettreihe.

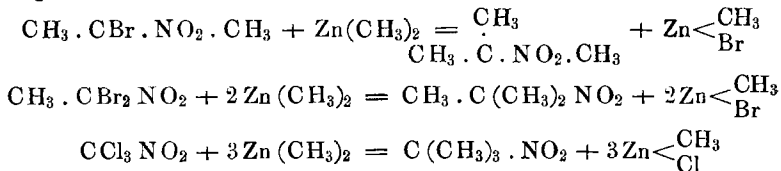
(Eingegangen am 1. April.)

Bis jetzt ist keine tertiäre Nitroverbindung in reinem Zustande dargestellt; es ist nur ein Versuch zur Darstellung derartiger Verbindungen bekannt geworden. Tscherniak¹⁾ versuchte nämlich, nach V. Meyer's Methode aus tertiärem Butyljodid und Silbernitrit tertiäres Nitrobutan zu bekommen; er erhielt ausser tertiärem salpetrigsaurem Butyläther eine kleine Menge einer bei 110—130° siedenden Flüssigkeit, deren niedrigere unter 100° (90—100°) siedende Portion bei der Analyse für Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen gab, die mit der Formel C₄H₉NO₂ stimmten (Stickstoff war gar nicht bestimmt), und bei der Reduction ausser Ammoniak eine Base C₄H₉NH₂ gab. Tscherniak hat diese Substanz, ohne genügende Gründe dazu zu haben, für tertiäres Nitrobutan gehalten. Ueber andere tertiäre Nitroverbindungen ist bis jetzt garnichts bekannt.

Indessen haben diese Verbindungen grosse Wichtigkeit für die Theorie der Nitroverbindungen von V. Meyer; sie sollen den primären und secundären Nitroverbindungen gegenüber nicht die für diese charakteristischen Reactionen mit Aetzkali, salpetriger Säure und Brom geben und sich ganz wie aromatische Nitroverbindungen, die auch tertiäre Nitroverbindungen sein müssen, verhalten.

Ich unternahm die Untersuchung dieser Verbindungen, um die Richtigkeit der V. Meyer'schen Theorie der Nitroverbindungen zu prüfen und für diese Theorie noch festere Anhaltspunkte zu bekommen.

Da die V. Meyer'sche Methode nicht zum Ziele führte, versuchte ich, diese Verbindungen nach der früher von mir gegebenen Methode darzustellen, nach welcher es möglich ist, in Haloïdnitroverbindungen das Haloïd bei Einwirkung von Zink-organischen Verbindungen durch Radicale zu ersetzen; zum Beispiel war tertiäres Nitrobutan bei folgenden Reactionen zu erwarten:



Die letzte Reaction konnte bis jetzt leider nicht geprüft werden, doch sind die zwei ersteren gut untersucht; sie vollziehen sich nach obigen Gleichungen und geben ausser anderen Producten, von denen unten die Rede sein wird, tertiäres Nitrobutan.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 155.

Unten werde ich den Versuch mit secundärem Bromnitropropan ausführlicher beschreiben, weil es die grösste Ausbeute und das reinste Product giebt.

Bromnitropropan war aus nach V. Meyer's Methode gewonnenem secundärem Nitropropan, das Zinkmethyl nach der gewöhnlichen Methode aus Jodmethyl und Zink im grossen kupfernen Digestor mit aufwärts gerichtetem Kühler unter Zufügen von kleinen Mengen von Essigsäureäthylester und unter dem Druck von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre beim Erwärmen während einiger Tage, bis kein Gas mehr ausgeschieden wird, dargestellt. Auf jedes Haloïdatum nahm ich ein wenig mehr als eine Molekel Zinkmethyl.

Man fügt zu der etwa 50procentigen ätherischen Lösung von Zinkmethyl die berechnete Menge einer 60procentigen ätherischen Lösung von secundärem Bromnitropropan portionenweise unter Abkühlen mit kaltem Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb und lässt keine anderen Veränderungen bemerken. Der Kolben, mit einem Quecksilberventil zur Ausscheidung der Gase versehen, wurde während einiger Wochen (ein Mal sogar drei Monate) stehen gelassen, bis der Inhalt beim Umschütteln nicht mehr rauchte. Sobald alles Zinkmethyl in die Reaction eingetreten ist, giesst man die dicke Flüssigkeit portionenweise in mit Eis gekühltes Wasser, wobei sich ein brennbares Gas entwickelt und ein unlöslicher Niederschlag von Zinkhydroxyd ausscheidet. Nach dem Auflösen des Zinkhydroxydes in verdünnter Schwefelsäure verbleibt auf dem Wasser eine schwach blau oder grün gefärbte ätherische Schicht, herrührend von Propylpseudonitrol, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf bei der Reaction gebildetes secundäres Nitropropan entsteht. Die ätherische Schicht wird abgehoben, Aether von Neuem zugefügt und mit der wässerigen Lösung gut geschüttelt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen werden die ätherischen Auszüge gesammelt, mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Der grösste Theil siedete bis 50° (Aether), dann stieg schnell das Thermometer auf 120° und beinahe die ganze Menge ging bis 130° über, nur eine kleine Portion siedete höher. Der bei 120 — 130° siedende Theil wurde mit concentrirtem wässerigen Aetzkali gut geschüttelt; dabei verringert sich die Schicht unter Erwärmen. Hierauf hebt man das Oel von der alkalischen wässerigen Lösung ab, trocknet es mit Calciumchlorid und fractionirt. Beinahe die ganze Menge geht nunmehr bei 127 bis $127\frac{1}{2}^{\circ}$ über, sie wird bei gewöhnlicher Temperatur fest, enthält aber noch eine flüssige Beimengung, von der sie aber leicht zu befreien ist: die geschmolzene Masse bringt man in Scheidetrichter, lässt sie in der Kälte (bei -10°) erstarren und saugt ab. Nach mehrmaligem Schmelzen, Erstarren und Absaugen erhält man eine, von Flüssigkeit völlig freie, feste, krystallinische Masse, welche bei 24°

schmilzt und bei $23\frac{1}{2}^{\circ}$ fest wird und bei $126-126\frac{1}{2}^{\circ}$ bei 748 mm Barometerstand siedet; sie löst sich in allen Verhältnissen in Aether, Alkohol und Benzol und ist in Wasser unlöslich; sie ist leichter als Wasser, hat einen scharfen ätzenden Geschmack und riecht eigenthümlich säuerlich; ihre Dämpfe reizen die Augen.

Die Analyse und Dampfdichtebestimmung haben folgende Zahlen gegeben:

	Gefunden		Ber. für $C_4H_9NO_2$
	I.	II.	
C	46.97	46.74	46.6 pCt.
H	8.88	8.86	8.73 »
N	13.53	—	13.59 »

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Anilindampf.

0.0474 g Substanz gaben 11 ccm bei 16° und 749 mm, gefunden 3.64 (auf Luft).

0.0619 g Substanz gaben 14.4 ccm bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 750 mm, gefunden 3.66 (auf Luft).

Für $C_4H_9NO_2$ berechnet 3.57.

Also besitzt die dargestellte Nitroverbindung die Formel $C_4H_9NO_2$, sie unterscheidet sich aber sehr scharf von den drei bis jetzt gut untersuchten Nitrobutanen (zwei primären und einem secundären) nach Siedepunkt, specifischem Gewichte, ihrem festen Zustande wie auch nach ihren chemischen Eigenschaften: sie löst sich selbst in concentrirtem Aetzkali nicht auf und reagirt nicht mit Brom und salpetriger Säure, verhält sich aber ganz wie aromatische Nitroverbindungen und tertiäre Nitroverbindungen entsprechend der V. Meyer'schen Theorie. Sie ist ein wahres tertiäres Nitrobutan, denn sie giebt beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure Butylamin mit den Eigenschaften eines Amins mit tertiärer Butylgruppe; sein salzsaures Salz schmilzt wie jenes etwa bei 270° und krystallisirt in charakteristischen Tafeln.

0.1453 g des Salzes gaben 0.1886 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_9NH_2 \cdot HCl$
Cl	32.11	32.42 pCt.

I. 0.1 g des Chlorplatinats gaben 0.035 g Platin.

II. 0.063 g des Chlorplatinats gaben 0.0222 g Platin.

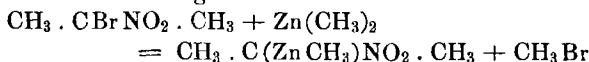
	Gefunden		Berechnet für $(C_4H_9NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	35.0	34.8	35.07 pCt.

Also ist es das niedrigste Glied der tertiären Nitroverbindungen, unter welchen es dieselbe Stelle einnimmt, wie der einfachste tertiäre Alkohol, das Trimethylcarbinol, unter den Alkoholen; es existirt ebenso wie jener in festem Zustande, was in beiden durch Anhäufung von drei Methylgruppen bedingt wird. Es hat das niedrigste specifische

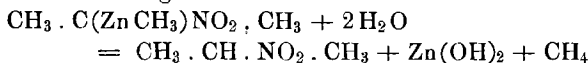
Gewicht und den niedrigsten Siedepunkt unter allen seinen Isomeren, wie man auch erwarten konnte, und giebt im Unterschiede von primären Nitroverbindungen mit Salzsäure kein Hydroxylamin, da es kein Wasserstoffatom an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom besitzt, welches in primären Nitroverbindungen an der Bildung des Hydroxylamins theilnimmt.

Die Ausbeute ist klein: aus 76 g Bromnitropropan habe ich 6 g ganz reines Product bekommen; wenn man bedenkt, dass ca. 10 g des Bromnitropropan nicht in Reaction getreten waren und dass neben der Bildung des tertiären Nitrobutans noch eine andere Reaction statt hat, bei welcher sich secundäres Nitropropan bildet (ca. 5 g), so berechnet sich die Ausbeute auf 20 pCt. der theoretischen.

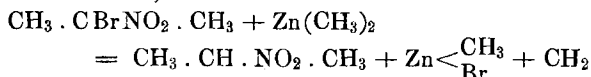
Die Bildung des secundären Nitropropan bei dieser Reaction erfolgt nach der Gleichung:



und weiter beim Zerlegen des Productes mit Wasser:

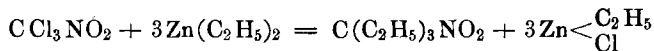
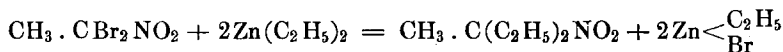
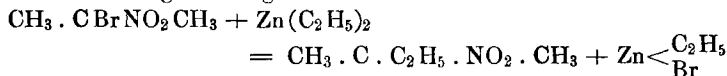


Dafür spricht die Abwesenheit ungesättigter Gase unter den bei der Reaction entstandenen, sodass die Reaction nicht nach der Gleichung:



(oder durch Polymerisation C_2H_4) verlaufen sein kann. Bei der Behandlung der oben erwähnten bei 120—130° siedenden Portion mit Aetzkali bleibt das tertiäre Nitrobutan ungelöst, das secundäre Nitropropan aber geht in Lösung, aus welcher Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure Propylpseudonitrol ausscheiden mit dem Schmelzpunkt 67°. (Nach V. Meyer soll es bei 76° schmelzen, ich habe aber für aus reinem secundärem Nitropropan dargestelltes Propylpseudonitrol den Schmelzpunkt niedriger gefunden, bei 70°.) Mit Brom giebt die alkalische Lösung secundäres Bromnitropropan.

Nimmt man anstatt des Zinkmethyls Zinkäthyl, so kann man eine Reihe von Homologen des tertiären Nitrobutans darstellen; so habe ich tertiäres Nitropentan, Nitrohexan und Nitroheptan dargestellt folgenden Gleichungen zufolge:



Alle diese Verbindungen sind flüssig, in Aetzalkalien unlöslich, mit Brom und salpetriger Säure reactionsunfähig. Die Ausbeute an diesen Substanzen ist sehr klein und die Reinigung sehr schwierig. Die Untersuchung dieser Nitrokörper ist noch nicht beendet.

Nowaja-Alexandria (Russland), den $\frac{12.}{24.}$ März 1891.

170. Karl Heumann: Ueber Diäthylindigo und *o*-Toluolindigo.

(Eingegangen am 3. April.)

Nach Auffindung der Indigosynthese mittelst Phenylglycocoll¹⁾ prüfte ich selbstverständlich alsbald auch das Verhalten der Homologen des Phenylglycocolls und anderer Substitutionsproducte und Analoga desselben. Hierbei ergab sich der Erwartung entsprechend, dass in der That viele aromatische Glycine beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden Leukokörper liefern, die bei ihrer Oxydation durch Luft oder andere Oxydationsmittel in Homologe resp. Analoge des gewöhnlichen Indigos übergehen.

Die erhaltenen Resultate der ziemlich umfangreichen Arbeit beabsichtige ich später im Zusammenhang zu publiciren und habe mir das durch die erwähnte Reaction aufgeschlossene Untersuchungsgebiet in üblicher Weise vorbehalten²⁾. Um noch etwas näher den Umfang meiner Arbeiten kenntlich zu machen, seien von den zahlreichen Indigokörpern, welche sich aus aromatischen Glycinen durch Schmelzen mit Alkalien erhalten lassen, einstweilen nur folgende zwei Repräsentanten³⁾ näher erwähnt.

Diäthylindigo.

Aromatische Glycine, deren Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, lassen sich im Allgemeinen analog dem Phenylglycin durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf secundäre Amine erhalten. Eine andere Darstellungsweise besteht im Erhitzen von Phenyl-, Toluyl- u. s. w. Glycin mit Haloidalkylen, am besten unter Zusatz von Natriumcarbonat.

¹⁾ D. Pat. No. 54626 vom 5. Mai 1890. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3045 und 3435.

³⁾ D. Pat. Anm. B. 10998 vom 14. Aug. 1890. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.