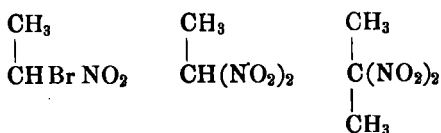


## 253. F. Keppler und Victor Meyer: Ueber 1,3-Dinitropropan.

(Eingegangen am 25. Mai).

Diejenigen Substitutionsproducte der aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe, welche den Substituenten am gleichen Kohlenstoffatome mit der Nitrogruppe enthalten, sind allgemein durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet: Die Verbindungen



und ähnliche, sind sämmtlich wohlcharakterisirte, destillirende Körper.

Dem gegenüber überrascht die Beobachtung von Demuth und V. Meyer, welche für den Nitroalkohol  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$  relativ geringe Be-

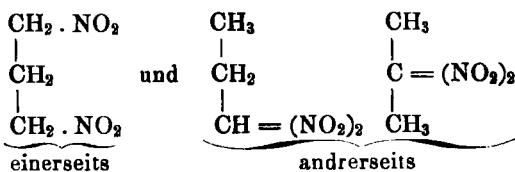
ständigkeit beweisen und namentlich zeigen, dass das Einwirkungsproduct von Chlorphosphor auf diesen Körper, das erwartungsgemäss

nach der Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}$  zusammengesetzt sein müsste, eine völlig

unbeständige, auf keine Weise rein darzustellende Substanz ist.

Unter diesen Umständen schien es erwünscht, Dinitrokörper dieser Reihe kennen zu lernen, in welchen die beiden Nitrogruppen von einander getrennt sind.

Es gelang uns, das 1,3-Dinitropropan zu erhalten und an diesem constatirten wir nun auch den auffallenden Umstand, dass zwischen den Isomeren



eine völlige Verschiedenheit im Verhalten besteht. Das erste ist ein leicht verharzendes, höchst unbeständiges, weder bei Luftdruck noch im Vacuum destillirbares Oel, während die beiden anderen, wie schon erwähnt, völlig unzersetzt destilliren. Der neue Körper lässt sich indessen in Gestalt seiner Salze und Derivate leicht identificiren und liefert zum Theil sogar sehr schöne und charakteristische Abkömmlinge.

Er wurde bereitet aus Trimethylenjodid und Silbernitrit. Im Folgenden ist über unsere Versuche berichtet.

## Darstellung des Trimethylenjodids.

Nach zahlreichen Versuchen fanden wir folgenden Weg als den bei weitem zweckmässigsten:

Trimethylenbromid wurde mit dem zwei- bis zweieinhalbfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt und dann mit dem Eineinhalbfachen der theoretischen Menge gut getrockneten und fein pulverisirten Jodkaliums zwei Tage am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges Ausziehen mit Aether dem Jod- und Bromkalium entzogen. Das nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers restirende Liquidum wurde nun nochmals mit Jodkalium und absolutem Alkohol wie angegeben behandelt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde dem Gemenge von Brom und Jodkalium entzogen, dann der Aether und Alkohol abdestillirt. Es hinterblieb ein durch Jod braungefärbtes Liquidum, das zur Entfernung des gelösten Jods erst mit wenig kalihydrathaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen wurde.

Schliesslich wurde das Product mit entwässertem Glaubersalz getrocknet.

Das specifische Gewicht des erhaltenen Oeles fanden wir = 2.51.

Nach Freund ist das Volumgewicht des reinen Körpers = 2.563, sonach dürfte das so erhaltene Oel ca. 92.3 pCt. Jodid enthalten. Das so bereitete Jodid reagirt gut mit Silbernitrit, während bei grösserem Gehalt an Bromid die Reaction träge und unregelmässig verläuft.

## Einwirkung von Silbernitrit auf Trimethylenjodid.

Die Umsetzung des Jodides mit salpetrigsaurem Silber wurde in der Weise vorgenommen, dass zum Jodide das Eineinhalbfache der theoretischen Menge getrockneten und fein zerriebenen salpetrigsauren Silbers in kleinen Portionen eingetragen wurde. Nach jedesmaligem Zusatze trat eine äusserst lebhafte Reaction ein und musste zur Vermeidung starker Erwärmung gekühlt werden. Nachdem alles salpetrigsaure Silber eingetragen war, wurde dem Reactionsgemische wenig Aether zugesetzt und bei ganz gelinder Wärme digerirt. Das Reactionsproduct wurde dann den Silbersalzen durch öfteres Ausziehen mit Aether entzogen, der Verdunstungsrückstand dann nochmals mit dem Eineinhalbfachen der theoretischen Menge salpetrigsauren Silbers wie angegeben behandelt und wieder mit Aether ausgezogen.

Die ätherische Lösung hinterlässt ein hellgelbes Oel, welches stark jodhaltig ist und sich auf keine Weise reinigen lässt, ausserdem enthält es viel Jodsilber gelöst, zu dessen Abscheidung mehrere Tage nöthig sind; ähnlich wie es von Demuth und V. Meyer beim Nitroäthylalkohol beobachtet wurde. Um daraus den Nitrokörper zu isoliren, wurde durch Zusatz von Natriumäthylat zur Auflösung des

rohen Nitrokörpers in absolutem Alkohol das Natriumsalz des Nitrokörpers dargestellt, das in absolutem Alkohol unlöslich ist. Das Natriumsalz zeigte wechselnde Zusammensetzung, weshalb wir zur Erhaltung eines möglichst reinen Natriumsalzes auf folgende Weise verfahren.

Zunächst wurde der rohe Nitrokörper zur vollständigen Ausscheidung des gelösten Jodsilbers mehrere Tage bei niedriger Temperatur stehen gelassen, dann filtrirt und in absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde dann eine zur vollständigen Ausfällung nicht ausreichende Menge einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol gegeben; das ausgeschiedene Natriumsalz wurde oftmals mit warmem Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen und getrocknet; hierauf unvollständig in Wasser, dem wenig Alkohol zugesetzt war, gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Aetheralkohol gefällt.

Der so erhaltene Körper gab bei der Analyse:

0.436 g Natriumsalz lieferten 0.2095 g Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Na	14.74	15.56 pCt.

Hiernach hat der Körper annähernd die Formel  $C_3H_5(NO_2)_2Na$ . Ein Natriumsalz mit zwei Atomen Metall konnten wir auffallender Weise nicht darstellen. Auch konnten wir den Körper nicht ganz rein erhalten bezw. wir vermochten keine besser stimmenden Zahlen als die angegebenen zu erzielen.

Das Natriumsalz ist ein weisses, beim Erhitzen heftig explodirendes Pulver.

Es löst sich leicht in Wasser und gab mit Metallsalzen folgende Niederschläge:

- mit salpetersaurem Silber: gelblich-weisser Niederschlag, der nach einigen Sekunden schwarz wird;
- mit schwefelsaurem Kupfer: gelber Niederschlag;
- mit essigsäurem Blei: gelber Niederschlag;
- mit Quecksilberchlorid: weisser Niederschlag.

#### Das freie Dinitropropan

erhält man durch Auflösen des Natriumsalzes in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure stehen gelassen. Es bildet ein gelbes, durchsichtiges Oel, welches sich beim Destilliren auch im Vacuum total zersetzt.

Es lässt sich nicht unverändert aufbewahren. Nach wenigen Tagen ist es in ein dickes, braunes, kaum mehr bewegliches Oel verwandelt. Ueber die Natur der Substanz kann trotzdem kein Zweifel

obwalten. Der Körper lässt sich durch Behandlung mit Diazoverbindungen in die

**Benzolazoderivate des Dinitropropan**  
verwandeln, welche sehr schön krystallisiren und völlig beständig sind.

#### Dinitropropan-dis-azobenzol

Zur Bereitung dieses, sowie der beiden folgenden Azoderivate wurden mit besonders gutem Erfolge die festen Diazosalze, die nach der Knövenagel'schen<sup>1)</sup> Methode dargestellt wurden, verwandt.

1.5 g des Diazobenzolsulfates wurden in 10 g Wasser gelöst, filtrirt und zu einer filtrirten Lösung von 0.5 g Natriumdinitropropan und 0.5 g essigsauerm Natrium in 10 g Wasser allmählich unter Kühlung zugesetzt. Es scheidet sich sofort eine harzige Masse ab, die bald fest wird. Mit heissem Alkohol lassen sich beigemengte harzige Bestandtheile entfernen und zurück bleibt ein hellbraunrothes Pulver, das in Alkohol schwer, in heissem Eisessig, Chloroform und Aether löslich ist. Aus Eisessig umkrystallisirt lieferte es röthlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 173° C., die mit concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe Lösung gaben.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.0764 g dieses Azokörpers 16.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 750 mm Barometerstand.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH} < \begin{array}{l} \text{N} \text{O}_2 \\ \text{N} = \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} < \begin{array}{l} \text{N} \text{O}_2 \\ \text{N} = \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
N	24.56	24.53 pCt.

In ganz ähnlicher Weise werden die para-Toluol- und die para-Anisolverbindung erhalten.

#### Dinitropropan-dis-azotoluol (para)

Wird aus Eisessig in prächtigen goldgelben verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 199° C. erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine schöne gelbrothe Färbung.

Bei der Analyse lieferten 0.06 g des Azokörpers 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 754 mm Barometerstand.

0.0608 g lieferten 0.02731 g Wasser und 0.1231 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
N	22.7	22.8 pCt.
C	55.13	55.2 >
H	4.87	4.99 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2994.

## Dinitropropan-para-dis-azoanisol

bildet kleine hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $181^{\circ}$  C.; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe Lösung.

Bei der Analyse lieferten 0.067 g 12.2 ccm feuchter Stickstoff bei  $17^{\circ}$  C. und 745 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	20.89	20.7 pCt.

## Trimethylenbromid und Silbernitrit

liefern beim Erhitzen unter sehr heftiger Reaction ebenfalls Dinitropropan, doch ist Ausbeute und Verlauf der Reaction so wenig günstig, dass dieser Weg sich durchaus nicht empfiehlt. Dass indessen der gleiche Körper gebildet war, konnte sicher nachgewiesen werden durch Ueberführung des erhaltenen Productes in die oben beschriebene *p*-Toluol-Azoverbindung.

Besonders charakteristisch für das Dinitropropan und beweisend für seine Constitution ist das

## Tetrabrom-1.3-Dinitropropan.

Nach den Gesetzen über die Bromirung der Nitrokörper, welche sich aus den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern ergeben haben, ist von dem Nitrokörper ein Bromderivat der Formel  $C(NO_2)Br_2-CH_2-C(NO_2)Br_2$  zu erwarten. Ein solches haben wir in der That und zwar auf folgende Weise erhalten:

3.5 g des Natriumdinitropropanes wurden in 200 g Wasser gelöst und diese Lösung allmählich zu einer aus 8 g Brom bereiteten gesättigten wässrigen Bromlösung gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die letztere in geringem Ueberschusse vorhanden war. Nach gutem Durchschütteln wurde solange stark verdünnte Natronlauge zugegeben bis schwach alkalische Reaction eintrat und die vorher trübe Flüssigkeit klar geworden war. Hierauf wurde von Neuem nicht gelöstes Brom solange unter gutem Umschütteln zugegeben, bis dieses wenig vorwaltete, wobei sich eine flockige, gelblich-weiße Substanz ausschied. Nach einigem Stehen wurde von Neuem alkalisch gemacht, wobei aber die zuvor abgeschiedene Substanz sich nicht löste und nochmals Brom in geringem Ueberschusse zugegeben. Nach gutem Durchschütteln wurde mit verdünnter Sodalösung das Brom vollständig entfernt, dann der flockige Niederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Sodalösung und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen.

Die so erhaltene Substanz erwies sich in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich und sehr stark bromhaltig. Aus verdünntem Alkohol wurden lange seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte  $98-99^{\circ}$  C. erhalten. Beim starken Erhitzen des Körpers trat lebhaftige Zersetzung unter Abscheidung brauner Dämpfe ein.

Bei der Analyse lieferten 0.1767 g des Körpers 0.2956 g Bromsilber und 0.1978 g 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 755 mm Barometerstand.

Ber. für	$\text{CNO}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNO}_2\text{Br}_2$	Gefunden
Br	71.1	71.18 pCt.
N	6.22	6.2    >

Im Uebrigen verhält sich unsere Substanz in mancher Hinsicht analog dem Nitroäthylalkohol: Die charakteristischen Reactionen der Nitrokörper lassen sich mit ihm theilweise nur schwierig oder gar nicht hervorrufen.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure liefert der Körper hauptsächlich Ammoniak, vielleicht gelingt es denselben nach der Tafel-Goldschmidt'schen Methode zu Trimethyldiamin zu reduciren. — Mit salpetriger Säure giebt er die Nitrosäurereaction, mit Salzsäure erhitzt, spaltet er Hydroxylamin ab, vermuthlich unter Bildung von Malonsäure. Diese hier nur angedeuteten Reactionen sollen demnächst eingehender untersucht werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 254. Alfred Kirpal: Zur Kenntniss der ersten Reductionsproducte von Nitrokörpern durch Zinnchlorür.

(Eingegangen am 25. Mai).

Identificirung des Methylhydroxylamins aus Nitromethan mit dem  $\beta$ -Methylhydroxylamin.

Schon das allgemeine Verhalten des, von Eduard Hoffmann und Victor Meyer<sup>1)</sup> aus Nitromethan durch Reduction gewonnenen Methylhydroxylamins liess dieses mit Wahrscheinlichkeit als identisch erscheinen mit dem, von Dittrich<sup>2)</sup> durch Spaltung von  $\beta$ -Benzal-doximmethyläther dargestellten  $\beta$ -Methylhydroxylamin. Da indessen die Eigenschaften des Körpers eine sichere Identificirung nicht leicht machen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer einen genauen Vergleich der beiden Substanzen vorgenommen. Zunächst bestimmte ich quantitativ die Menge Fehling'scher Lösung, welche die Substanzen zu reduciren vermögen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3628.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3597.