

Mittheilungen.

26. I. Bewad: Die Synthese von Mononitroparaffinen.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da alle bis jetzt gemachten Versuche von V. Meyer, Rilliet, Würster, Gal, Pfungst, Kissel, Werner und Götting, die complicirteren fetten Nitroverbindungen aus einfacheren darzustellen erfolglos blieben, so prüfte ich noch eine Methode, um zu jenen zu gelangen. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen ging ich von einfacheren Brom- oder Chlornitroverbindungen aus und ersetzte mittels Zinkalkyl das Haloïd durch Alkyl. So bildet sich z. B. aus Chlorpikrin und Zinkäthyl gemäss der Gleichung: $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ tertiäres Nitroheptan. Gleichzeitig mit dieser findet noch eine ganze Reihe von Reactionen statt, bei welchen das Haloïd der Haloïdnitroverbindungen theils durch Alkyl theils durch Wasserstoff oder nur durch letzteren allein ersetzt wird. Beispielsweise bildet sich nach den Gleichungen 1. $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HNO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$; 2. $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + 2\text{C}_2\text{H}_4$ und 3. $\text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CH}_3\text{NO}_2 + 3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} + 3\text{C}_2\text{H}_4$ secundäres Nitropentan, primäres Nitropropan und Nitromethan. Aehnliches findet auch bei der Reaction mit Zinkmethyl statt, nur mit dem Unterschiede, dass dabei keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen und die Ersetzung des Haloïds mittels Wasserstoff in zwei Phasen verläuft. So bildet sich z. B. aus secundärem Bromnitropropan und Zinkmethyl ausser tertiärem Nitrobutan nach der Gleichung: $\text{CH}_3 \cdot \text{CBrNO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, noch secundäres Nitropropan (1 Phase): $\text{CH}_3 \cdot \text{CBrNO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ZnCH}_3)\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Br}$; (2. Phase): $\text{CH}_3\text{C}(\text{ZnCH}_3)\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$.

Die von mir erhaltenen Resultate sind sehr leicht erklärlich, wenn die unter dem Namen »fette Nitroverbindungen« bekannten Substanzen wahre Nitroverbindungen, wie es V. Meyer meint, sind; geht man aber von den den Nitroverbindungen von Geuther, Götting, Kissel, Alexejew und Thomson gegebenen Formeln aus, so sind in vielen Fällen die von mir gefundenen Thatsachen unerklärlich.

Die Versuche waren so eingerichtet: man giesst in den mit Kohlensäure gefüllten, 1 — 2 Liter fassenden Kolben die Zinkverbindung und dann ganz trockenen absoluten Aether ein, und zu dieser ätherischen Lösung fügt man die Haloïdnitroverbindung als solche oder ihre ätherische Lösung zu; den Kolben kühlt man mit Eis-

wasser ab und schüttelt ihn von Zeit zu Zeit. Der Kolben ist mittels Kork mit eingesetztem Tropftrichter zum Zugiessen der Haloïdnitroverbindungen und mit Quecksilberventil, das zum Ableiten der Gase dient, geschlossen. Auf jedes Haloïdatom der Haloïdnitroverbindungen nimmt man immer etwas mehr als eine Molekel der zinkorganischen Verbindung. Den Kolben lässt man einige Tage zuerst unter Abkühlen, nachher bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Gasausscheidung aufhört oder der Kolbeninhalt beim Umschütteln nicht mehr raucht; dann zerlegt man das Product mit Wasser, indem man den Kolbeninhalt in kleinen Portionen sehr vorsichtig in Eiswasser unter fortwährendem starkem Umschütteln eingiesst; dabei entweichen brennbare Gase und Zinkhydroxyd scheidet sich aus. Darauf destillirt man die flüchtigen Reactionsproducte mit Wasserdampf über und schüttelt das aus zwei Schichten — ätherischer und wässriger — bestehende Destillat mit Salzsäure, nimmt die ätherische Schicht ab und untersucht sie weiter.

Die in der wässrigen Lösung befindlichen salzsauren Salze der durch die Einwirkung der zinkorganischen Verbindungen auf Nitroverbindungen gebildeten organischen Basen wurden nicht untersucht.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Monobromnitroäthan ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrNO}_2$).

(Synthese des sec. Nitropropan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{CH}_3$.)

Man fügt allmählich der Lösung von 70 g Zinkmethyl in 110 g Aether die von 100 g Monobromnitroäthan in 30 g Aether zu, dabei färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb und nach zwei Stunden fängt ein schwachleuchtend brennbares Gas an zu entweichen; dann kühlt man den Kolben ab. Das Gas enthält keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Nach fünf Tagen zerlegt man den Kolbeninhalt mit Wasser und verfährt weiter wie oben angegeben. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt.

Das Destillat wurde in folgenden Portionen gesammelt: 1. bis 40° , 2. $40-115^\circ$, 3. $115-125^\circ$, 4. $125-140^\circ$, 5. $140-146^\circ$ und 6. $146-150^\circ$. Die erste bestand aus Aether, die letzte aus nicht in Reaction getretenem Monobromnitroäthan (ca. 35 g); die übrigen waren ausser der bei $115-125^\circ$ siedenden — (15 g) sehr klein. Die bei 115 bis 125° siedende Portion liess sich durch einige Destillationen in drei Theile theilen: 1. bis 117° , 2. $117-120^\circ$ und 3. höher als 120° siedender. Der bei $117-120^\circ$ siedende Theil stellte reines sec. Nitropropan vor; es enthielt 40.51 pCt. C, 7.92 pCt. H und 16.05 pCt. N; berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$: 40.44, 7.86 und 15.73 pCt.

Sein Moleculargewicht nach Raoul-Beckmann in Essigsäure bestimmt ist 93, berechnet für $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$: 89. Sein spec. Gewicht bei 0° ist 1.024.

Bei Reduction mittels Zink und Schwefelsäure bildet es ein Amin, dessen Chlorplatinat 37.22 pCt. Pt enthält; berechnet für $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2PtCl_4$: 36.93 pCt.

Beim Schütteln mit Kalilösung löst sich die Substanz und die alkalische Lösung giebt Pseudonitrol-Reaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmilzt gleich wie das aus nach V. Meyer's Methode dargestelltem secundären Nitropropan erhaltene Propylpseudonitrol bei 76° .

Mit Brom schied die alkalische Lösung ein schweres, ätzend riechendes, in Alkalien unlösliches, bei $151 - 153^{\circ}$ bei 712 mm siedendes Oel aus, das 47.20 pCt. Br enthält; berechnet für $C_3H_6BrNO_2$: 47.62 pCt.

Sein Moleculargewicht nach Raoul-Beckmann in Benzol bestimmt ist 164; berechnet für $C_3H_6BrNO_2$: 168.

Specifisches Gewicht des sec. Bromnitropropane bei 0° ist 1.6562.

Ausser sec. Nitropropan kann bei dieser Reaction unter Ersetzung des Haloïds mit Wasserstoff noch Nitroäthan sich bilden; ich habe dasselbe hier nicht isolirt, weil es nur in unbedeutlicher Menge entstanden war, doch gelang mir dies gelegentlich der Synthesen von anderen Nitroverbindungen, wo neben der Ersetzung des Haloïds durch Alkyl auch eine Ersetzung des Haloïds durch Wasserstoff stattfindet.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Monobromnitroäthan ($CH_3 . CH . Br . NO_2$).

(Synthese des sec. Nitrobutans, $CH_3 . CHNO_2 . C_2H_5$.)

Man fügt zur Lösung von 40 g Zinkäthyl in 60 g Aether tropfenweise unter Abkühlen 40 g Monobromnitroäthan; dabei färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich sehr wenig von einem weissen amorphen Niederschlage aus. Nach fünftägigem Stehen zerlegt man den Kolbeninhalt mit Wasser. Die wie oben dargestellte ätherische Flüssigkeit theilte sich beim Fractioniren in folgende Portionen: 1. bis 80° , 2. $80 - 120^{\circ}$, 3. $120 - 139^{\circ}$, 4. $139 - 145^{\circ}$ und 5. $145 - 150^{\circ}$; die erste Portion siedete nach wiederholter Destillation bis 40° und stellte reinen Aether vor; die zweite und dritte waren sehr klein; die vierte wog 5 g und die fünfte 3 g; die beiden letzteren rochen sehr ätzend nach Bromnitroäthan, aus welchem die bei $145 - 150^{\circ}$ siedende Portion fast völlig bestand, die bei $139 - 145^{\circ}$ siedende enthielt aber noch sec. Nitrobutan. Schüttelt man diese Portion mit Kalilösung, so geht sofort das in Alkalien leichter lösliche Monobromnitroäthan in Lösung (was durch Verschwinden des ätzenden Geruches zu bemerken ist), das sec. Nitrobutan aber bleibt noch unangegriffen; der ungelöste Theil, mit Calciumchlorid getrocknet, siedete bei $138 - 139^{\circ}$ bei 747 mm; er enthielt 47.09 pCt. C, 8.83 pCt. H und 13.48 pCt. N;

berechnet für $C_4H_9NO_2$: 46.6, 8.73 und 13.59 pCt. Sein spec. Gewicht bei 0° ist 0.9877.

Beim Reduciren mittels Zinn und Salzsäure bildete sich ein Amin, dessen Chlorplatinat 35.26 pCt. Pt enthält; berechnet für $(C_4H_9NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: 35.07 pCt.

Die Substanz löst sich in Alkalien und die alkalische Lösung giebt Pseudonitrolreaction; das dabei erhaltene Pseudonitrol schmilzt wie Butylpseudonitrol bei 58° .

Die sehr kleine bis 120° siedende Portion der Reactions-Producte konnte Nitroäthan enthalten; in der That gab ihre Lösung in Aetzkali Nitrolsäurereaction.

Also bilden sich bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Monobromnitroäthan sec. Nitrobutan und Nitroäthan.

Tertiäre Nitroverbindungen.

Ein besonderes Interesse boten die Reactionen der Haloödnitroverbindungen dar, welche eine tertiäre Nitrogruppe $:C \cdot NO_2$ wie sec. Bromnitropropan $CH_3 \cdot CBrNO_2CH_3$, Dibromnitroäthan $CH_3 \cdot CBr_2NO_2$ und Chlorpikrin CCl_3NO_2 enthalten. Bei solchen Reactionen mussten sich tertiäre Nitroverbindungen bilden. In der That gelang mir die Darstellung von tertiärem Nitrobutan, Nitropentan, eines Nitrohexans und Nitroheptans.

Synthese des tertiären Nitrobutans ($C(CH_3)_3 \cdot NO_2$).

Man kann tertiäres Nitrobutan aus drei Substanzen darstellen: 1. aus sec. Bromnitropropan, 2. aus Dibromnitroäthan und 3. aus Chlorpikrin.

1. Darstellung von tert. Nitrobutan aus sec. Bromnitropropan mittels Zinkmethyl war von mir schon früher in diesen Berichten (24, 973) beschrieben.

2. Einwirkung von Zinkmethyl auf Dibromnitroäthan
($CH_3 \cdot CBr_2NO_2$).

(Synthese des tert. Nitrobutans, $C(CH_3)_3NO_2$, und sec. Nitropropans, $CH_3 \cdot CHNO_2 \cdot CH_3$.)

Man fügt unter Abkühlen mit Eiswasser zur Lösung von 66 g Zinkmethyl in 120 g Aether anfangs in kleinen, dann in grösseren Portionen eine Lösung von 70 g Dibromnitroäthan in 130 g Aether. Nach einigen Stunden erschien auf dem Boden des Kolbens ein voluminöser weisser Niederschlag, während sich ein Gas entwickelte; als nach vier Tagen eine Gasausscheidung nicht mehr zu bemerken war, wurde abgekühlt. Nach zwei Wochen wurde der noch rauchende Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt und wie oben weiter bearbeitet. Die dabei erhaltene ätherische Flüssigkeit trennte sich beim Fractioniren in folgende Portionen: 1. bis 50° , 2. $50-110^\circ$, 3. $110-120^\circ$, 4. $120-125^\circ$, 5. $125-130^\circ$, 6. $130-145^\circ$ und 7. höher

als 145° . Die erste Portion bestand im Wesentlichen aus Aether; die zweite war sehr klein; die sechste und siebente waren ein Gemenge von nicht in Reaction getretenem Dibromnitroäthan mit tert. Nitrobutan; von den übrigen war die vierte die grösste, sie wog 8 g. Bei der gemeinsamen Behandlung der vierten und fünften mit Kalilösung blieb eine kleine Flüssigkeitsmenge ungelöst, die mit Calciumchlorid getrocknet bei $125 - 127^{\circ}$ siedete und mit dem in vorigem Versuche dargestellten tert. Nitrobutan völlig übereinstimmte. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrte sie bei der Abkühlung mit kaltem Wasser zu einer bei $23 - 24^{\circ}$ schmelzenden Masse. Ihrer geringen Menge wegen konnte ich sie nicht von der unbeträchtlichen Beimischung, die ihre Erstarrung bei gewöhnlicher Temperatur verhinderte, befreien. Ich analysirte deshalb direct die bei $125 - 127^{\circ}$ siedende Flüssigkeit; sie enthielt: 47.03 pCt. C, 9.07 pCt. H und 13.97 pCt. N; berechnet für $C_4H_9NO_2$: 46.6, 8.73 und 13.59 pCt. Bei der Reduction mittels Zinn und Salzsäure lieferte sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 34.76 pCt. Pt enthält; berechnet für $(C_4H_9NH_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$: 35.07 pCt.

Die vom tert. Nitrobutan getrennte alkalische Lösung schied mit Brom ein schweres, bei $153\frac{1}{2} - 154^{\circ}$ siedendes Oel aus, das 47.30 pCt. Br enthielt; berechnet für $C_3H_6BrNO_2$: 47.62 pCt. Die alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz wie Propylpseudonitrol bei 76° . In den Reactionsproducten befand sich also auch sec. Nitropropan. Zur Prüfung auf Nitroäthan wurden einige bei $110 - 120^{\circ}$ überdestillirte Tropfen des Reactionsproductes in Kalilösung gelöst. Diese alkalische Lösung gab die Nitrolsäurereaction.

Bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Dibromnitroäthan bilden sich hiernach tert. Nitrobutan, sec. Nitropropan und Nitroäthan.

3. Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpikrin.

Man fügt auf ein Mal zur Lösung von 150 g Zinkmethyl in 150 g Aether eine Lösung von 80 g Chlorpikrin in 40 g Aether unter Abkühlen mit Eiswasser; die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb und nach einer halben Stunde begann sich ein Gas zu entwickeln; die Gasabscheidung dauerte eine ganze Woche. Die Gase enthielten keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Nach zwei und einhalb Monaten wurde der Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt und die ätherische, wie oben dargestellte Flüssigkeit gab bei Destillation folgende Portionen: 1. bis 50° , 2. $50 - 100^{\circ}$, 3. $100 - 120^{\circ}$ und 4. $120 - 130^{\circ}$. Alle Portionen waren, mit Ausnahme der ersten aus Aether bestehenden und vierten bei $120 - 130^{\circ}$ siedenden, sehr klein. Die letztere wog 4 g und siedete grösstentheils bei 125 bis 127° ; sie wurde mit Kalilösung behandelt, die ungelöst gebliebene Menge (3 g) von der alkalischen Lösung getrennt, erstarrte beim Ab-

kühlen mit Eis; die erstarrte Masse, von der sie durchtränkenden Flüssigkeit befreit, schmolz bei 23° ; sie enthielt 46.09 pCt. C, 8.53 pCt. H und 14.02 pCt. N; berechnet für $C_4H_9NO_2$: 46.6, 8.73 und 13.59 pCt.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure gab sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 34.52 pCt. Pt enthielt; berechnet für $(C_4H_9NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: 35.07 pCt.

Das bei dieser Reaction gebildete tert. Nitrobutan war mit dem oben erwähnten völlig identisch. Andere dabei gebildete Nitroverbindungen habe ich nicht untersucht.

Synthese des tert. Nitropentans, $(CH_3)_2CNO_2 \cdot C_2H_5$.

Man kann auf zwei Wegen zum tert. Nitropentan gelangen:

1. mittels Zinkäthyl aus sec. Bromnitropropan, $(CH_3)_2CBrNO_2$, und
2. mittels Zinkmethyl aus sec. Bromnitrobutan, $CH_3 \cdot CBrNO_2$, C_2H_5 .

1. Einwirkung von Zinkäthyl auf sec. Bromnitropropan.

Man fügt zur Lösung von 34 g Zinkäthyl in der gleichen Menge Aether tropfenweise, doch nicht zu langsam, eine Lösung von 28 g sec. Bromnitropropan in der gleichen Menge Aether unter Abkühlen mit kaltem Wasser; dabei schied sich ein Gas aus, das sich, durch Brom geleitet, in ein schweres, bei $131-133^{\circ}$ siedendes Oel verwandelt, welches sich mit angenehmem süßlichen Geruch und Geschmack unzweifelhaft als Aethylenbromid erwies.

Nach zwei Wochen wurde das Product mit Wasser zerlegt und die ätherische wie oben dargestellte Flüssigkeit fractionirt. Die bei $120-124^{\circ}$ (6 g) und bei $130-140^{\circ}$ siedenden (3 g) Fractionen des Destillats wurden mit starker Kalilösung geschüttelt und der ungelöst gebliebene Theil, mit Calciumchlorid getrocknet, bei $145-152^{\circ}$ überdestillirt. Nach zwei Destillationen erhielt ich eine bei $149-151^{\circ}$ (ca. 2 g) und eine bei $151-152^{\circ}$ (1 g) siedende Flüssigkeit. Die erstere enthielt 51.22 pCt. C, 9.67 pCt. C und 12.34 pCt. N; berechnet für $C_5H_{11}NO_2$: 51.28, 9.41 und 11.96 pCt. Ihre Dampfdichte nach V. Meyer in Aethylbenzoatdämpfen bestimmt ergab 3.95 (auf Luft); berechnet für $C_5H_{11}NO_2$: 4.05. Sie lieferte mit Zinn und Salzsäure reducirt ein Amin, dessen Chlorplatinat 33.53 pCt. Pt enthielt; berechnet für $(C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: 33.31 pCt.

Unzweifelhaft ist die erhaltene Substanz ein tert. Nitropentan; vom primären Nitropentan von V. Meyer und Stüber und von secundärem von mir, unterscheidet es sich durch den niedrigeren Siedepunkt, das spec. Gewicht, seine Unfähigkeit in Alkalien sich zu lösen und eine Reaction mit salpetriger Säure und Brom zu geben.

Tertiäres Nitropentan stellt eine farblose, bewegliche, bei $149-151^{\circ}$ bei 748 mm siedende Flüssigkeit vor, mit säuerlichem, dem

des tert. Nitrobutans ähnlichen Geruch und ätzendem Geschmack; ihre Dämpfe reizen die Augen; ihr spec. Gewicht bei 0° ist 0.9783.

Die vom tert. Nitropentan getrennte alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz bei 76° wie Propylpseudonitrol.

Mit Brom schied die alkalische Lösung ein schweres bei 152—155° siedendes, in Alkalien unlösliches Oel aus, das 47.28 pCt. Br enthielt; berechnet für $C_3H_6BrNO_2$: 47.62 pCt. Es befindet sich folglich in den Reactions-Producten auch sec. Nitropropan und es bilden sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf sec. Bromnitropropan tert. Nitropentan und sec. Nitropropan.

2. Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitrobutan.

Man fügt die Lösung von 33 g Bromnitrobutan in 20 g Aether auf ein Mal zur Lösung von 34 g Zinkmethyl (zufällig war ein grosser Ueberschuss genommen) in 45 g Aether; dabei färbt sich die Flüssigkeit ohne Gasausscheidung gelb. Nach dreimonatlichem Stehen wurde der stark rauchende Kolbeninhalt vorsichtig mit Eiswasser zerlegt und die, wie oben dargestellte, ätherische Flüssigkeit fractionirt. Die bei 135—150° siedende Portion (12 g) hinterliess nach der Behandlung mit starker Kalilösung ca. 5 g ungelöst, die mit Calciumchlorid getrocknet bei 146—150° siedeten; nach drei Destillationen wurden hieraus etwa je 2 g bei 149—151° und bei 151—152° bei 748 mm siedende Theile gewonnen. Ihre Analyse gab keine guten Zahlen, und da ich aus Mangel an Material die Substanz nicht weiter zu reinigen vermochte, begnügte ich mich mit ihrer Reduction. Sie lieferte hierbei ein Amin, dessen Chlorplatinat 19.87 pCt. C, 4.77 pCt. H, 5.29 pCt. N und 33.33 pCt. Pt enthielt; berechnet für $(C_6H_{11}NH_2HCl)_2PtCl_4$: 20.54, 4.79, 4.79 und 33.31 pCt.

Dieses tert. Nitropentan ist dem Geruch, Geschmack und Aussehen nach ganz dem bei der vorigen Reaction gebildeten ähnlich und verhält sich zu Aetzkali, Brom und salpetriger Säure ganz indifferent.

Die oben dargestellte alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction; das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz bei 58° wie Butylpseudonitrol.

Mit Brom schied die alkalische Flüssigkeit ein schweres, bei ca. 175° unter Zersetzung siedendes Oel aus, das mit Wasserdampf überdestillirt 44.29 pCt. Br enthielt; berechnet für $C_4H_8BrNO_2$: 43.95 pCt.

In den Reactionsproducten befindet sich folglich auch sec. Nitrobutan.

Also bilden sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf sec. Bromnitrobutan tert. Nitropentan und sec. Nitrobutan.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromnitroäthan
($\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \text{NO}_2$).

(Synthese von tert. Nitrohexan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CNO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und
sec. Nitrobutan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.)

Zur Lösung von 125 g Zinkäthyl in 75 g Aether wurde tropfenweise eine Lösung von 80 g Dibromnitroäthan in 40 g Aether zugefügt; jeder Tropfen veranlasste ein Zischen und es entwickelte sich ein ungesättigtes Kohlenwasserstoffes enthaltendes Gas. Das Zugießen dauerte zehn Stunden, während welcher Zeit der Kolben mit Eiswasser abgekühlt wurde. Nach neun Tagen wurde der Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt und die wie oben dargestellte ätherische Flüssigkeit fractionirt. Aus dem bei $135-145^\circ$ siedenden Theile des Destillats erhielt ich durch Fractioniren eine bei $138-140^\circ$ bei 750 mm siedende Fraction, die 45.13 pCt. C, 8.60 pCt. H und 13.54 pCt. N enthält; berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$: 46.6, 8.73 und 13.59 pCt.

Die Analysenzahlen stimmen zwar nicht völlig mit den für Nitrobutan berechneten überein, kommen ihnen aber sehr nahe. Alle Versuche die Substanz zu reinigen haben nicht zum gewünschten Resultate geführt. Ihre Eigenschaften und Reactionen lassen indessen keinen Zweifel aufkommen, dass sie sec. Nitrobutan ist. Sie ist farblos, riecht wie sec. Nitrobutan und löst sich in Kalilösung fast ohne Rückstand. Ihre alkalische Lösung lieferte mit Brom ein schweres, bei $173-175^\circ$ bei 750 mm unter unbeträchtlicher Zersetzung siedendes Oel, das mit Wasserdampf überdestillirt 44.05 pCt. Br enthielt; berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{BrNO}_2$: 43.95 pCt.

Secundäres Bromnitrobutan ist eine fast farblose Flüssigkeit vom spec. Gewichte bei 0° 1.5364, mit ätzendem Geruch, doch viel weniger ätzendem als bei den einfacheren Homologen; in Alkalien ist es unlöslich.

Dieselbe alkalische Lösung gab Pseudonitrolreaction, das dabei gebildete Pseudonitrol schmolz bei 58° wie Butylpseudonitrol. Das bei der Reduction erhaltene Amin ergab ein Chlorplatinat mit 35.31 pCt. Pt; berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$: 35.07 pCt.

Ausser sec. Nitrobutan bildet sich bei dieser Reaction noch tert. Nitrohexan. Bei einem Versuche, bei welchem die Reactionproducte keinen ätzenden Geruch besaßen, also kein unverändertes Dibromnitrobutan enthielten, wurden sie mit starker Kalilösung bearbeitet, die dabei ungelöst gebliebene Schicht mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Nach einigen Destillationen schied sich eine bei $170-172^\circ$ bei 749 mm siedende Portion aus; sie enthielt 55.19 pCt. C, 9.78 pCt. H und 10.47 pCt. N; berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$: 54.96, 9.92 und 10.68 pCt.

Ihre Dampfdichte, nach V. Meyer in Aethylbenzoat-Dämpfen bestimmt, ist 4.49 (auf Luft); berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$: 4.53.

Bei der Reduction lieferte sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 32.09 pCt. Pt enthält; berechnet für $(C_6H_{13}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: 31.85 pCt.

Tertiäres Nitrohexan ist eine farblose bewegliche, ziemlich angenehm riechende, bei $170-172^\circ$ bei 749 mm siedende Flüssigkeit mit ätzend-brennendem Geschmack, vom spec. Gewicht 0.9775 bei 0° . Es löst sich gar nicht in Aetzkali und giebt mit Brom und salpetriger Säure keine Reaction; es ähnelt also in seinen Eigenschaften dem tertiären Nitrobutan und Nitropentan; seiner Bildung aus Dibromnitroäthan nach muss es Methyl-diäthylnitromethan, $CH_3 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot NO_2$, sein.

Einige Tropfen der zwischen $80-135^\circ$ überdestillirten Fraction wurden auf Nitroäthan geprüft. Ihre Lösung in Aetzkali gab Nitrosäurereaction.

Also bilden sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromnitroäthan: tert. Nitrohexan, sec. Nitrobutan und Nitroäthan.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorpikrin, CCl_3NO_2 .

(Synthese von tert. Nitroheptan, $C \cdot (C_2H_5)_3NO_2$, sec. Nitropentan, $CHNO_2 \cdot (C_2H_5)_2$, und primär. Nitropropan, $CH_2NO_2 \cdot C_2H_5$.)

Man fügt unter Abkühlen mit Eiswasser sehr vorsichtig tropfenweise zur Lösung von 294 g Zinkäthyl in 180 g Aether eine Lösung von 125 g Chlorpikrin in 130 g Aether. Beim Zugiessen der Lösungen, was einen ganzen Tag dauerte, färbte sich die Flüssigkeit schwach gelbgrün unter Ausscheidung eines ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gases, in welchem Aethylen nachgewiesen wurde. Nach einer Woche wurde der Kolbeninhalt mit Wasser zerlegt. Aus der wie oben dargestellten ätherischen Flüssigkeit wurde die oberhalb 160° (14 g) siedende Fraction mit starker Kalilösung behandelt, darauf mit schwacher Salzsäure gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt; sie siedete unbeständig. Das Thermometer stieg schnell auf 185° und dann langsam auf 205° . Es gelang mir nicht, hieraus eine analysenreine Substanz darzustellen, doch zeigten ihre Eigenschaften und die Reduction zu Heptylamin unzweifelhaft das Vorliegen von tertiärem Nitroheptan an.

Die bei $185-190^\circ$ siedende Portion besass ein spec. Gewicht bei $0^\circ-0.9549$, das kleinste von allen bis jetzt bekannten für Nitroverbindungen. Sie löst sich nicht in Kalilösung und mit Brom und salpetriger Säure giebt sie keine Derivate. Bei ihrer Reduction lieferte sie ein Amin, dessen salzsaures Salz 23.94 pCt. Cl enthielt; berechnet für $C_7H_{15}NH_2 \cdot HCl$: 23.43 pCt. Cl und ein Chlorplatinat mit 25.88 pCt. C, 5.72 pCt. H, 4.75 pCt. N und 30.33 pCt. Pt; berechnet für $(C_7H_{15}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: 26.25 pCt. C, 5.62 pCt. H, 4.37 pCt. N und 30.45 pCt. Pt.

Unzweifelhaft ist die dargestellte Substanz ein tertiäres Nitroheptan und seiner Bildung aus Chlorpikrin und Zinkäthyl nach Triäthylnitromethan, $C(C_2H_5)_3NO_2$.

Gleichzeitig mit der Bildung von tert. Nitroheptan finden noch drei Reactionen statt, die durch theilweise Ersetzung des Chlors durch Aethylgruppen und Wasserstoff oder durch letzteren allein zur Bildung von sec. Nitropentan, $CHNO_2 \cdot (C_2H_5)_2$, prim. Nitropropan, $CH_2NO_2 \cdot C_2H_5$, und Nitromethan, CH_3NO_2 führen.

Bearbeitet man die bei 130—160° siedenden Portionen der Reactionproducte mit starker Kalilösung und trennt die alkalische Lösung von ungelöst gebliebenem tert. Nitroheptan, so erhält man eine alkalische Lösung, die Pseudonitrolreaction giebt; die dabei sich ausscheidende halb feste, grün gefärbte Masse zwischen Papier gepresst und aus warmem Chloroform, in welchem sie sich mit blauer Farbe löst, umkrystallisirt, stellt farblose, prismatische Krystalle vor, die sich bei 63° zu bläuen anfangen und bei 65—66° unter Zersetzung zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen; ähnlich einfacheren Pseudonitrolen löst sich dieses in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, besonders leicht in warmem; in Wasser und Alkohol dagegen ist es unlöslich.

Dieselbe alkalische Lösung schied mit Brom ein schweres Oel aus, das mit Kalilösung vom überschüssigen Brom befreit, darauf, weil es sich bei directer Destillation zersetzte, mit Wasserdampf überdestillirt, mit Calciumchlorid getrocknet und analysirt wurde; es enthält 40.92 pCt. Br und sein Moleculargewicht nach Raoul-Beckmann in Benzollösung bestimmt, ist 194; berechnet für $C_5H_{10}Br \cdot NO_2$: 40.81 pCt. Br und Moleculargewicht 196.

Das secundäre Bromnitropentan stellt ein schweres, kaum gelb gefärbtes Oel vor, das in Wasser und Alkalien unlöslich ist, ätzend riecht, aber viel weniger ätzend als seine niederen Homologen; sein spec. Gewicht bei 0° ist 1.4562.

Bei einem Versuche wurde auch aus der bei 150—160° siedenden Portion nach einigen Destillationen eine bei 152—155° bei 746 mm siedende Fraction isolirt, welche sec. Nitropentan vorstellte; sie enthielt 51.13 pCt. C, 9.38 pCt. H und 11.65 pCt. N; ihre Dampfdichte nach V. Meyer in Aethylbenzoatdampf bestimmt ist 4.13 (auf Luft); berechnet für $C_5H_{11}NO_2$: 51.28 pCt. C, 9.4 pCt. H und 11.96 pCt. N und Dampfdichte 4.05.

Bei der Reduction gab sie ein Amin, dessen Chlorplatinat 20.26 pCt. C, 4.94 pCt. H. und 33.59 pCt. Pt enthält; berechnet für $(C_5H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: 20.54, 4.79 und 33.37 pCt.

Secundäres Nitropentan ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit mit ziemlich angenehmem, etwas an Menthol erinnerndem Geruch, die bei 152—155° bei 746 mm siedet und in Alkalien löslich ist; sein spec. Gewicht bei 0° ist 0.9757; es lieferte ein sehr schwer in Alko-

hol lösliches Natriumderivat. Seine alkalische Lösung bildete mit salpetriger Säure ein bei 66° schmelzendes Amylpseudonitrol und mit Brom ein in Alkalien unlösliches Monobromnitropentan. Seiner Bildung aus Chlorpikrin nach ist es Diäthylnitromethan, $\text{CHNO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Der bei $120-130^{\circ}$ siedende Theil der Reactionsproducte wurde auf primäres Nitropropan geprüft; er wurde in Kalilösung gelöst und diese Lösung gab Nitrolsäurereaction.

Die bei $95-105^{\circ}$ siedende Portion der Reactionsproducte wurde auf Nitromethan geprüft. Bei der Destillation schied sie sich in zwei gleiche bei $96-98^{\circ}$ und bei $98-99^{\circ}$ siedende Theile; ihrem Siedepunkte nach steht die Substanz dem Nitromethan nahe, doch gab die Analyse von Nitromethan ganz abweichende Zahlen; sie enthält 62.48 pCt. C, 10.60 pCt. H und 6.69 pCt. N; berechnet für CH_3NO_2 : 19.67 pCt. C, 4.92 pCt. H und 22.95 pCt. N; auch die Eigenschaften der Substanz sind von denen des Nitromethans verschieden: sie ist leichter als Wasser und in Alkalien nur theilweise löslich. Dabei bleibt der grösste Theil der Substanz von Alkalien unangegriffen. Wahrscheinlich ist es ein Gemisch von Nitromethan und Heptylen (Diäthylmethyläthylen). Die Bildung dieses letzteren ist hier oder direct aus tert. Nitroheptan unter Ausscheidung von salpetriger Säure möglich: $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_2 - \text{HNO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder beim Uebergange von tert. Nitroheptan in Amin und Alkohol und aus diesem unter Ausscheidung von Wasser: $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH} - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. (Heptylen enthält 85.71 pCt. C und 14.28 pCt. H und siedet bei ca. 98° .) Beim Zufügen von Brom findet starke Erhitzung und Entfärbung des Broms statt und beim Zugiessen von Wasser scheidet sich ein schweres Brom enthaltendes Oel (Heptylenbromid) aus.

Fügt man zur Substanz alkoholisches Aetznatron, so scheidet sich ein amorpher weisser, beim Erhitzen verpuffender Niederschlag des Natriumnitromethans aus; schüttelt man die Substanz mit Kalilösung, so erhält man eine alkalische Lösung, welche die Nitrolsäurereaction giebt.

Also bilden sich bei Einwirkung des Zinkäthyls auf Chlorpikrin: tert. Nitroheptan, sec. Nitropentan, prim. Nitropropan und Nitromethan.

Neu-Alexandria (Russland), September 1892.