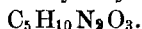


### 381. Julius Schmidt: Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitrosit.

(Eingegangen am 13. Juni 1902.)

[Mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.]

Gelegentlich der Ausdehnung meiner Untersuchungen<sup>1)</sup>: »Ueber Addition von Stickoxyden an ungesättigte Verbindungen« auf das Trimethyläthylen erhielt ich Trimethyläthylennitrosit(-nitrosinitrit)



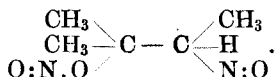
Diese Verbindung verdient aus zwei Gründen besonderes Interesse.

Erstens tritt sie, jedenfalls zufolge ihres Charakters als Nitrosoverbindung, in zwei polymeren Molekularmodificationen auf, die sich beide isoliren und genau charakterisiren lassen.

Zweitens existirt sie in zwei desmotrop-isomeren Formen, die Constitutionsverschiedenheit entsprechend den Symbolen  $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{O}$  und  $\text{>C:N.OH}$  aufweisen.

Derartige polymere und desmotrope Formen sind bisher bei aliphatischen Nitrosoverbindungen noch nicht isolirt worden und es liegen also in den nachstehend beschriebenen Verbindungen die ersten Beispiele für diese beiden Erscheinungen vor.

Bei der Einwirkung von Stickstoffsesquioxyd (dargestellt durch Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure) auf die ätherische Lösung von Trimethyläthylen entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, die monomolekulare Modification des Trimethyläthylennitrosits von der Formel



Dieselbe polymerisirt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie übergeht in eine feste, weisse Verbindung vom Schmp. 75—76°, die dimolekulare Modification des Trimethyläthylennitrosits, für welche ich die Bezeichnung »*Bis-Trimethyläthylennitrosit*« in Vorschlag bringe.

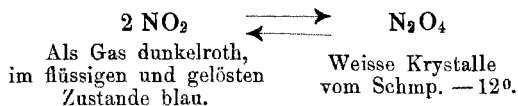
Die letztere Verbindung dissociirt wieder in die erstere, wenn sie in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt wird, das heisst im Schmelzfluss und in Lösungen.

Beide Verbindungen lagern sich also wechselseitig ineinander um, entsprechend dem Symbol:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3241, 3251 [1900]; 34, 619, 623, 3536 [1901].

Die Analogie derselben mit den beiden Modificationen des Stickstoffperoxydes tritt deutlich hervor.



$\text{NO}_2$  entsteht aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei hoher Temperatur und geringem Druck,  $\text{N}_2\text{O}_4$  bildet sich aus  $\text{NO}_2$  unter den umgekehrten Verhältnissen.

Der Dampf des Stickstoffperoxydes ist bekanntlich unter allen Umständen ein Gemenge der beiden Formen und aus seiner Dichte kann man die Mengen derselben in den Mischungen berechnen<sup>1)</sup>. Auch in Lösungen des Stickstoffperoxydes spielt sich eine Gleichgewichtserscheinung entsprechend dem Symbol  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  ab, die von Cundall<sup>2)</sup> in der Chloroformlösung eingehend studirt worden ist.

Ebenso stellen sich in den blauen Lösungen des Trimethyläthylennitrosits Gleichgewichtszustände entsprechend dem Symbol



her; allerdings scheint in den meisten Lösungsmitteln die dimolekulare Modification so vollständig zu dissociiren, also in den Lösungen in so geringer Menge vorhanden zu sein, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann.

Piloty<sup>3)</sup> hat bereits bei seinen Untersuchungen über die Molekulargröße der aliphatischen Nitrosoverbindungen den Schluss gezogen, dass diese Verbindungen im festen Zustande bimolekular sind, und dass der Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen blauen bei Temperaturerhöhungen von einer Dissociationserscheinung begleitet ist, die man in vergleichenden Zusammenhang bringen kann mit den Dissociationserscheinungen bei den Gasen.

Dieser Schluss hat durch die Isolirung des vorstehend beschriebenen Polymerenpaares eine wichtige Stütze empfangen.

Es sei also besonders hervorgehoben, dass Piloty das Verdienst gebührt, zuerst auf diese Polymerieerscheinung aufmerksam gemacht zu haben. Mit der nunmehrigen Auffindung derartiger Polymerer ist diese Erscheinung in ein neues Stadium experimenteller Erforschbarkeit eingetreten.

<sup>1)</sup> Natanson, Wiedemanns Annalen 24, 465; 27, 613; Salet, Compt. rend. 67, 488.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891, 1076; man vergl. auch Ostwald, ebenda 1892, 242.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 220, 456 [1896]; man vergl. auch Brühl, ebenda 1466; J. Schmidt, diese Berichte 33, 875 [1900].

Mit Rücksicht auf den von Piloty abgeleiteten Erfahrungssatz<sup>1)</sup> »dass eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen nur den Körpern eigen ist, welche den Stickstoff an ein im übrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten«, überraschend zunächst die für das Trimethyläthylennitrosit angenommene Formel. Denn in ihr haftet die Nitrosogruppe an einem im Uebrigen sekundär gebundenen Kohlenstoffatom. Sie trägt aber unter allen für die Verbindung überhaupt möglichen Formeln den experimentellen Thatsachen am besten Rechnung, wie man bei Durchsicht des experimentellen Theiles finden wird.

Nunmehr zur Besprechung der Desmotropieerscheinung.

Das blaue, flüssige Trimethyläthylennitrosit wird beim Behandeln mit Alkalien umgelagert in ein Oxim, das in der Folge als »Trimethyläthylenisoximnitrosit« bezeichnet wird, und, wie gleich bemerkt sei, so stabil ist, dass es bis jetzt nicht in das Nitrosit zurückverwandelt werden konnte:



Für die Richtigkeit der Annahme, welche in diesem Schema zum Ausdruck kommt, sprechen folgende Gründe.

1. Die beiden Verbindungen haben gleiches Molekulargewicht. Die kryoskopischen Bestimmungen geschahen in Benzol, und es wurde festgestellt, dass in diesem Mittel, überhaupt durch blosses Behandeln mit Lösungsmitteln, keines der Isomeren in das andere übergeht.

2. Die beiden Verbindungen zeigen ausser physikalischen auch charakteristische chemische Unterschiede. Das Nitrosit ist nicht direct alkalilöslich, reagirt nicht mit Phenylcyanat und mit Benzoylchlorid und spaltet beim Behandeln mit Säuren kein Hydroxylamin ab. Die isomere Verbindung löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, verbindet sich mit Phenylcyanat und Benzoylchlorid, den bekannten Reagentien auf Hydroxylgruppen, und spaltet beim Behandeln mit Säuren Hydroxylamin ab.

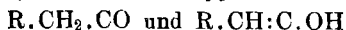
Ungezwungen wird man somit zu der Annahme geführt, dass ein Fall von Desmotropie bei aliphatischen Nitrosoverbindungen vorliegt<sup>2)</sup> gemäss den Formeln



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 219 [1898].

<sup>2)</sup> Ich werde bemüht sein, weitere derartige Fälle von Desmotropie aufzufinden und zunächst zwei bekannte Nitrosite der Terpangruppe, Terpinen- und Phellandren-Nitrosit, in dieser Richtung untersuchen. Die Angabe von Wallach (Ann. d. Chem. 239, 42 [1887]), dass das Phellandrennitrosit in Berührung mit Alkali langsam in Lösung gehe, lässt vermuthen, dass hierbei Isomerisation stattfindet.

Derselbe fordert zum Vergleich auf mit den von Claisen, Guthzeit, W. Wislicenus, Knorr u. a. entdeckten, structurisomeren Kohlenstoffverbindungen mit den Gruppen



und insbesondere mit dem von Hantzsch und Schultze am Phenylnitromethan nachgewiesenen Fall von Structurisomerie gemäss den Formeln



Sowohl die echten Ketone als auch die echten Nitrokörper als auch der echte Nitrosokörper, das sind die Gruppen  $.CH_2.CO$  und  $.CH_2.NO_2$  und  $>CH.NO$  sind an sich indifferent gegen Alkalien. Sie werden aber durch Alkalien zu den hydroxylhaltigen Enolen, Isonitrosokörpern und dem Isonitrosokörper mit den Gruppen  $(CH:C)OH$  und  $(CH.NO).OH$  und  $(C:N).OH$  isomerirt. Nur diese letzteren sind direct salzbildend, also säureähnlich.

Neben dieser Uebereinstimmung besteht jedoch auch ein Unterschied. Die structurisomeren Kohlenstoffverbindungen gehen in Lösungen langsam ineinander über und erzeugen leicht ein je nach der Temperatur und nach der Natur des Lösungsmittels wechselndes Gemisch. Beim Phenylnitromethan bleibt der echte Nitrokörper intact, der Isonitrosokörper isomerisirt sich in freiem Zustand mit grosser Geschwindigkeit vollständig zu dem neutralen Nitrokörper. Dahingegen ist der echte Nitrosokörper sowohl als auch der Isonitrosokörper in freiem Zustand beständig; es gelingt nicht, dieselben durch Schmelzen oder durch Behandeln mit Lösungsmitteln ineinander überzuführen, sondern es verwandelt sich nur beim Behandeln mit Alkali der Nitroso- in den Isonitroso-Körper.

Während also die Verbindungen mit den Gruppen  $CH_2.CO$  und  $CH:C.OH$  in freiem Zustand wechselseitig ineinander übergehen, also beiderseits bis zu einem gewissen Grade labil sind, ist von den Gruppierungen  $CH_2.NO_2$  und  $CHNO.OH$  die erstere stabil, die letztere labil, die Gruppierungen  $CH.NO$  und  $C:N.OH$  sind beide stabil. Dieser Befund steht nicht im Einklang mit der Annahme von Hantzsch<sup>1)</sup>, dass mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffes in dem isomeriebildenden Atomcomplexe die Structurisomerie selbst zurücktritt, d. i. noch labiler wird.

Bekanntlich hat sich V. Meyer<sup>2)</sup> mehrere Jahre hindurch vergebens bemüht, durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Körper der aliphatischen Reihe fette Nitrosoverbindungen zu erhalten. Er kam deshalb zu der Auffassung<sup>3)</sup>, dass in der Natur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2267 [1896]

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 3067 [1882]; 16, 610 [1883].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1293 [1888].

eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, die Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden enthalten, herrsche, und dass überall da, wo man die Gruppe  $\text{CH.NO}$  erwarten sollte, der Complex  $\text{C:N.OH}$  entstehe. Diese Auffassung ist nunmehr hin-fällig geworden.

#### Darstellung und Eigenschaften des Trimethyläthylen-nitrosits.

In die auf  $0^\circ$  abgekühlte Mischung von 20 g Trimethyläthylen und 60 ccm Aether leitet man in langsamem Strom die (nicht getrockneten) Gase ein, welche sich beim Erwärmen von 80 ccm concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.43) mit ca. 120 g arseniger Säure entwickeln. Die Gase werden absorbiert und die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark. Falls die Temperatur derselben trotz Kühlung mit Eis oder Kältemischung über  $+10^\circ$  steigen sollte, wird das Einleiten auf einige Zeit unterbrochen. Es ist zu beenden, wenn die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung angenommen hat und der charakteristische Geruch nach Trimethyläthylen verschwunden oder nur noch sehr schwach ist<sup>1)</sup>. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung überschüssiger salpetriger Säure 10—12 Mal mit Wasser gewaschen. Sie muss dann, wenn die Reaction richtig verlaufen ist, eine rein blaue, nicht blaugrüne Farbe besitzen. Nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat wird sie bei mässiger Wasserbadtemperatur unter fortwährendem Umschütteln eingedunstet. Es hinterbleibt eine rein blaue (etwa vom Farbenton frisch bereiteter Fehling'scher Lösung), leicht bewegliche Flüssigkeit, die im Vacuum-exsiccator über Kali und Schwefelsäure von den letzten Mengen Aether und event. unverändertem Trimethyläthylen befreit wird.

Die Ausbeute an Nitrosit beträgt ca. 35 g, während sich 41.5 g berechnen: ein Theil des Trimethyläthylens scheint sich eben trotz der Kühlung im Verlauf des Processes zu verflüchtigen

Das so erhaltene Nitrosit ist zwar, wie aus der Analyse hervorgeht, nicht vollkommen rein (enthält wahrscheinlich auch von der Verbindung

<sup>1)</sup> Es erfordert einige Uebung, diesen Zeitpunkt richtig zu erkennen. Wenn derselbe überschritten und das Einleiten zu lange fortgesetzt wird, so wird das Trimethyläthylennitrosit oxydirt zu  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  (vergl. die folgende Abhandlung), was daran erkannt wird, dass das schliesslich erhaltene Reactionsproduct kein blaues, sondern ein grünblaues Oel darstellt. Man setzt sich diesem Uebelstand nicht aus, wenn man zu wenig nitrose Gase anwendet, also nur kurze Zeit solche in die Flüssigkeit einleitet. Es tritt zwar dann nicht alles Trimethyläthylen in Reaction, aber man ist wenigstens sicher, dass das sich bildende Trimethyläthylennitrosit keine weitere Veränderung erleidet. Das überschüssige Trimethyläthylen ist zufolge seiner grossen Flüchtigkeit aus dem Reactionsproduct schliesslich leicht zu entfernen.

$C_5H_{10}N_2O_4$ , vergl. die folgende Abhandlung), kann aber für alle im Nachstehenden beschriebenen Reactionen ohne Weiteres Verwendung finden.

0.1338 g des Rohproductes: 21.16 ccm N ( $8^{\circ}$ , 742 mm).

$C_5H_{10}O_3N_2$ . Ber. N 19.18. Gef. 18.64.

Man kann es nicht durch Destillation reinigen, weil es dabei Zersetzung erleidet. Ein vollkommen reines Präparat, wie es zur Ermittlung nachstehender analytischer Daten Verwendung gefunden hat, ist folgendermaassen zu erhalten: Man lässt das blaue Oel 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei es sich zum Theil polymerisirt. Das feste Polymerisationsproduct wird mit Aether gewaschen und dann durch kurzes Erwärmen auf ca.  $75^{\circ}$  wieder in das ursprüngliche monomolekulare Product zurückverwandelt.

0.1840 g Sbst.: 0.2773 g  $CO_2$ , 0.1160 g  $H_2O$ <sup>1)</sup>. — 0.3569 g Sbst.: 57.63 ccm N ( $7^{\circ}$ , 742 mm).

$C_5H_{10}O_3N_2$ . Ber. C 41.10, H 6.85, N 19.18.

Gef. » 41.21, » 7.01, » 19.16.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode (Raoult-Beckmann) zeigen, dass die Verbindung monomolekular ist.

	Lösungsmittel	Substanz <sup>2)</sup>	Dp.	Gefunden M	Berechnet M
I.	21.95 g Benzol . . .	0.1722 g	0.280 <sup>0</sup>	140.1	für $C_5H_{10}O_3N_2$ 146
II.	21.95 » » . . .	0.3992 g	0.610 <sup>0</sup>	148.7	
III.	21.95 » » . . .	0.7200 g	1.060 <sup>0</sup>	154.7	
IV.	42.50 » Aethylenbromid	0.4852 g	0.830 <sup>0</sup>	162.3	
V.	42.50 » »	0.8422 g	1.410 <sup>0</sup>	165.8	

Ich überzeugte mich bei Versuch III und V davon, dass sich der Gefrierpunkt der blauen Lösung auch nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht ändert. Man muss annehmen, dass sich in den Lösungen Gemische der mono- und di-molekularen Form bilden, sodass schliesslich in jedem Lösungsmittel ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, bei welchem aber, nach obigen Zahlen zu schliessen, die monomolekulare Form in weitaus überwiegender, die dimolekulare Form in verschwindend geringer Menge vorhanden ist, sodass sie praktisch vernachlässigt werden kann. Die Natur des

<sup>1)</sup> Die Substanz wird nicht im Kugelröhrchen abgewogen, da sie beim Einfüllen in dasselbe sehr leicht Zersetzung erleidet. Man benutzt dazu vielmehr die durch einen Glasstöpsel lose verschlossenen Substanzfläschchen, wie sie bei der Viktor Meyer'schen Gasdichtebestimmung Verwendung finden.

<sup>2)</sup> Zum Abwägen und Einbringen der Substanz in den Apparat ist eine Winkler'sche Haarröhre oder eine Kugelhahnpipette von Lunge und Rey, die bekanntlich in der Analyse zum Abwägen rauchender Säuren aller Art, Ammoniak etc. dienen, am bequemsten.

Lösungsmittels dürfte auf das Mengenverhältniss der beiden Formen im Gleichgewichtszustand nicht ohne Einfluss sein, und ich werde versuchen, durch weitere kryoskopische Bestimmungen darüber Aufschluss zu erhalten.

Das Trimethyläthylennitrosit ist, frisch dargestellt, ein tief blaues, stechend riechendes Oel, das sich leicht verflüchtigt und zersetzt. Nur an dunklem, kühlem Orte lässt es sich längere Zeit unverändert aufbewahren. In zerstreutem Tageslicht, noch rascher, wenn es den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, fällt es alsbald der Zersetzung anheim. Es wird zunächst grün, alsdann tritt Gasentwicklung ein und schliesslich ist das blaue Oel nach mehreren Wochen in eine fast farblose, sauer riechende Flüssigkeit übergegangen. In allen Fällen erleidet die Verbindung zum Teil auch Polymerisation, wie nachfolgend noch geschildert wird. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform zu einer rein blauen Flüssigkeit.

Sie giebt deutlich die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Man erhält beim Erwärmen derselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine dunkelrothe Flüssigkeit, die sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Uebersättigt man diese Lösung mit Alkali, so wird sie schmutzig grün.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Nitrosit stürmisch zersetzt. Uebergiesst man das blaue Oel mit wenig kalter, concentrirter Schwefelsäure, so tritt momentan starke Erwärmung, begleitet von heftiger Gasentwicklung ein, und man erhält eine schmutzig braune Flüssigkeit, die sich in verdünntem Alkali mit rothbrauner Farbe löst.

In verdünnten, kalten Alkalien ist die Verbindung nicht löslich, sie wird aber von denselben allmählich isomerisirt und dann mit gelber Farbe aufgenommen. (Siehe unten.)

Phenylcyanat wirkt auf das Nitrosit in absolut ätherischer Lösung nicht ein, Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung keine charakteristische Färbung hervor.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und heisser Essigsäure (überhaupt mit Reductionsmitteln in saurer Lösung) lassen sich aus der Verbindung ausser Ammoniak keine basischen Producte erhalten. Es werden also dabei die Gruppen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  glatt abgespalten. Daraus schliesse ich, dass Erstere nicht als Nitrogruppe  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , sondern als Nitritgruppe (Salpetrigsäurerest)  $\text{O.N:O}$  in der Verbindung enthalten ist. Diese Schlussfolgerung wird noch des Weiteren gestützt durch das Verhalten des Nitrosits beim Erwärmen mit Anilin und anderen organischen Basen. Es verlaufen dabei Umsetzungen derart, dass ebenfalls Stickstoffdioxid aus der Verbindung austritt<sup>1)</sup>. Ich werde darüber a. a. O. ausführlich berichten.

<sup>1)</sup> Man vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 241, 295 [1887].

Die Einwirkung von neutralen Reducionsmitteln auf das Nitrosit ist noch nicht studirt worden.

Polymerisation des Trimethyläthylennitrosits, Eigenschaften des Bis-Trimethyläthylennitrosits.

Die Polymerisation erfolgt sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Zuhülfenahme chemischer Agentien.

30 g frisch dargestelltes Trimethyläthylennitrosit werden bei 5—10° im dunklen, mit Kali und Schwefelsäure beschickten Exsiccator sich selbst überlassen. Schon nach einigen Stunden ist zu bemerken, dass sich aus dem blauen Oel weisse Krystalle abscheiden. Die Menge derselben nimmt langsam zu, sodass nach mehreren<sup>1)</sup> Tagen die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Zur Befreiung von noch anhaftendem, blaugrünem Oel werden die Krystalle auf Thon abgesaugt und mit Aether, in dem sie sich nur sehr wenig lösen, gewaschen, bis sie rein weiss erscheinen.

Die Schwerlöslichkeit der Krystalle in Aether<sup>2)</sup> beweist mit Sicherheit, dass sie erst allmählich aus der blauen Flüssigkeit entstanden sind und nicht etwa von vornherein in derselben enthalten waren, da diese blaue Flüssigkeit sich in Aether spielend löst. Es handelt sich also hier sicher um Neubildung einer Verbindung, und nicht etwa, wie man vermuthen könnte, um langsame Krystallisation derselben aus einer Flüssigkeit.

Die Ausbeute an Bis-Trimethyläthylennitrosit beträgt 15—20 g. Dasselbe bildet, wenn genügend mit Aether gewaschen, rein weisse Nadeln, die sogleich analysenrein sind. Sie schmelzen, langsam erhitzt, bei 75—76° zu einer tief blauen Flüssigkeit, welche sich gegen 130° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

0.1380 g Sbst.: 0.2086 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O. — 0.1410 g Sbst.: 23.6 ccm N (8.5°, 728 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 41.10, H 6.85, N 19.18.

Gef. » 41.22, » 7.07, » 19.31.

) Ich vermeide es, eine genaue Zahl anzugeben, weil die Geschwindigkeit, mit der die Polymerisation fortschreitet, sehr von der Reinheit des Ausgangsmaterials und auch von Zufälligkeiten abzuhängen scheint. Manchmal ist sie schon nach 1—2 Tagen beendet, bisweilen aber dauert es 8—10 Tage, bis sich wesentliche Mengen des Polymerisationsproductes gebildet haben. Hat man bei der Herstellung des Ausgangsmaterials die gegebenen Vorschriften nicht eingehalten, sodass eine blaugrüne oder gar grünblaue Flüssigkeit resultirte, so erhält man nur sehr geringe Mengen (Zehntelgramme) des Polymerisationsproductes.

<sup>2)</sup> Auch in Gemischen von Aether und Trimethyläthylennitrosit sind die Krystalle sehr wenig löslich.



Dass die Verbindung dimolekular ist, erweisen die unten folgenden Molekulargewichtsbestimmungen.

Sie löst sich schwer in kaltem Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol und Eisessig, leichter in Aceton, Essigäther, Benzol und Aethylenbromid.

Sie giebt die Liebermann'sche Reaction: Man erhält beim Erwärmen der weissen Krystalle mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine grünrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser braunroth wird. Der entstandene Farbstoff löst sich in starkem Alkali mit brauner, in ganz verdünntem Alkali aber mit intensiv blauer Farbe.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Bis-Trimethyläthylennitrosit mit hellgelber Farbe gelöst. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen dunkel. Nach dem Verdünnen der dunklen Lösung mit Wasser entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die ihre Farbe beim Uebersättigen mit Alkali nicht ändert.

In kalten Alkalien ist die Verbindung nicht löslich, sie wird jedoch von denselben, gleich der monomolekularen Verbindung, aber wesentlich langsamer als diese isomerisirt und dann mit gelber Farbe aufgenommen.

Dissociation des festen, weissen Bis-Trimethyläthylennitrosits in flüssiges, blaues Trimethyläthylennitrosit.

Die Dissociation tritt ein, wenn man das Bis-Trimethyläthylennitrosit in den flüssigen Aggregatzustand überführt, also in Lösungen und im Schmelzfluss desselben.

Die feste, weisse Verbindung löst sich in Lösungsmitteln, z. B. Benzol und Aethylenbromid, von gewöhnlicher Temperatur zwar mit blauer Farbe, beim raschen Lösen unter Kühlung aber bleibt die Flüssigkeit einige Minuten farblos. Bei gewöhnlicher Temperatur färbt sie sich dann allmählich, beim Erwärmen aber sehr rasch intensiv blau. Ich habe nun diese Erscheinung mit dem Beckmann'schen Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung geprüft und fand dabei Folgendes: Mit der Zunahme der Dissociation, also dem Sinken des Gefrierpunktes der Lösung, geht eine Zunahme in der Intensität der Blaufärbung Hand in Hand, sodass also, unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die dimolekulare Verbindung farblos, die monomolekulare blau ist, die colorimetrischen Ergebnisse mit den kryoskopischen stimmen<sup>1)</sup>.

I. 0.4415 g der Verbindung wurden in 20.30 g nahe bis zum Gefrierpunkt abgekühltem Benzol aufgelöst (Lösung schwach hellblau). Bei der sofort folgenden Beobachtung zeigte sich eine Depression von 0.40°. Nach kurzem Erwärmen (Lösung intensiv blau) stieg die Depression sofort auf 0.74° und blieb dann bei dieser Grösse stehen. Der ersten Grösse entspricht das

<sup>1)</sup> Diese Resultate decken sich mit Ergebnissen, welche Piloty bei ähnlichen Untersuchungen erhalten hat. Man vergl. diese Berichte 31, 456 [1893].

Molekulargewicht 272, der letzteren das Molekulargewicht 147 (Theorie für die dimolekulare Verbindung 292, für die monomolekulare 146).

II. Ferner gaben 0.2048 g Substanz, in 43.62 g kaltem Aethylenbromid gelöst (Lösung blau), bei sofortiger Beobachtung eine Depression von  $0.270^{\circ}$ . Nach zweistündigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur stieg die Depression (der nunmehr intensiv blauen Lösung) auf  $0.340^{\circ}$  und blieb dann, auch nach kurzem Erwärmen, constant. Der ersten Grösse entspricht das Molekulargewicht 205, der letzteren das Molekulargewicht 163 (Theorie für die dimolekulare Verbindung 292, für die monomolekulare 146).

Man sieht, dass sich die Dissociationserscheinung am besten in benzolischer Lösung kryoskopisch verfolgen lässt, und dass dieselben Endwerthe also dieselben Gleichgewichtszustände erreicht werden, ob man von der di- oder der mono-molekularen Verbindung ausgeht.

Den verschiedenen Lösungsmitteln scheint eine verschiedene dissociirende Kraft zuzukommen, was daraus hervorgeht, dass die Blaufärbung in den verschiedenen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur nach verschiedenen Zeiten einzusetzen beginnt. So z. B. färbt sich die Lösung in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur viel rascher blau wie diejenige von gleicher Concentration in Essigester, diejenige in Chloroform rascher wie diejenige von gleicher Concentration in Aceton. Mit genauen colorimetrischen Messungen dieser Art bin ich noch beschäftigt.

Wie bereits erwähnt, geht die dimolekulare Verbindung auch beim Schmelzen in die monomolekulare über und dieses Verhalten wird zweckmässig benutzt, um die letztere in vollkommen reinem Zustande herzustellen.

3 g der festen, weissen Verbindung werden im Luftbad auf  $75^{\circ}$  erwärmt. Sie schmelzen zu einer tief blauen Flüssigkeit, die wegen ihrer Flüchtigkeit sofort aus dem Luftbad entfernt und rasch auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird.

Das so gewonnene Trimethyläthylennitrosit polymerisirt sich ziemlich rasch und vollständig wieder zur dimolekularen Modification, rascher wie das direct aus Trimethyläthylen hergestellte Präparat (wohl wegen seiner grösseren Reinheit).

3 g der wie eben beschrieben erhaltenen tief blauen Schmelze waren bei Zimmertemperatur schon nach 3 Stunden zu einer hellblauen, halbfesten Masse erstarrt und nach dem Stehen über Nacht in einem rein weissen Krystallkuchen verwandelt. Bei kleinen Mengen Substanz vollzieht sich diese Rückverwandlung noch viel rascher, schon in 30—40 Minuten.

Man kann auf diese Weise — durch vorsichtiges Schmelzen der festen, weissen Verbindung und Wiederabkühlen der erhaltenen blauen Schmelze — sehr gut die wechselseitige Umlagerung beider Verbindungen in der Vorlesung demonstriren.

Isomerisation des Trimethyläthylennitrosits  
zum Trimethyläthylenisonitrosit.

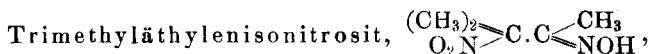
Die Isomerisation erfolgt unter dem Einfluss verdünnter Alkalien, verläuft aber nicht glatt. Vielmehr wird, was nicht überraschen kann, ein Theil des Nitrosits gespalten; die genaue Untersuchung der Spaltungsproducte steht noch aus.

15 g des flüssigen, blauen Trimethyläthylennitrosits werden mit 200 ccm Normal-Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur kräftig durchgeschüttelt. In dem Maasse, wie das Nitrosit umgelagert wird, löst es sich in der Kalilauge mit röthlich gelber Farbe auf, sodass es nach 10—20 Minuten langem Schütteln vollständig in Lösung gegangen ist. In der röthlich gelben Lösung sind geringe Mengen eines farblosen Oeles suspendirt, das durch Ausäthern entfernt wird.

Hierauf neutralisirt man die mit feingestossenem Eis versetzte, alkalische Flüssigkeit mit 200 ccm Normal-Schwefelsäure und sammelt das sich abscheidende Oel, das manchmal schwach grün gefärbt ist, durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether<sup>1)</sup>.

Die ätherische Lösung wird über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet. Das zurückbleibende gelbe Oel wird in dem mit Schwefelsäure und Kali beschickten Vacuumexsiccator von den letzten Mengen Aether befreit (Gewicht des ätherfreien Oeles ca. 10 g), wobei es theilweise zu derben Krystallen erstarrt.

Krystalle (3—4 g) und Oel<sup>2)</sup> werden durch Absaugen getrennt und erstere aus viel niedrig siedendem Lignoïn umkrystallisirt. Man erhält so das



in weissen Blättchen, die häufig zu moosartigen Aggregaten vereinigt sind und die bei 125—126° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

<sup>1)</sup> Die ausgeätherte Flüssigkeit, in der sich weder salpetrige Säure noch Salpetersäure nachweisen liess, ist noch immer rothgelb gefärbt und ihre Reactionen deuten darauf hin, dass sie Acetylhydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ , enthält, die ja aus dem umgelagerten Nitrosit leicht durch Spaltung entstehen kann.

<sup>2)</sup> Der Umstand, dass dieses Oel sich nicht unzersetzt destilliren noch sonstwie reinigen lässt, erschwert sehr seine Untersuchung. Das rohe Oel ist in Alkalien mit gelber Farbe löslich, zersetzt sich mit Säuren unter Entwicklung von  $\text{NO}_2$ , giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und enthält 17.50 pCt. Stickstoff, während sich aus der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NO}_2$  15.73 pCt. Stickstoff berechnen. Ich vermute, dass dieses Oel der Hauptsache nach aus Isopropylnitrit besteht.

0.1503 g Sbst.: 0.2320 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 19.2 cm N (8.5°, 732 mm). — 0.2000 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 47.10 g Aethylenbromid eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.33°.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 41.10, H 6.85, N 19.18, Mol.-Gew. 146.

Gef. » 41.14, » 6.90, » 19.31, » 151.2.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol, schwer in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in Wasser.

Die Lösungen, auch die in Alkoholen und in Wasser, geben mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Beim Erwärmen der Verbindung mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tief dunkelrothe Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser beim Uebersättigen mit Alkali hellgrün wird.

Wie alle Oxime, so löst sich die Substanz in Alkalien (mit intensiv gelber Farbe) und in Säuren.

Wenn nach dem vorstehend Mitgetheilten noch Zweifel über die Constitution der Verbindung bestehen konnten, so wurden dieselben vollständig durch die folgenden Versuche gehoben.

1. Kocht man das Chlorhydrat derselben 20–30 Minuten mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler, so lässt sich die Anwesenheit von salzsaurem Hydroxylamin in der Lösung nachweisen<sup>1)</sup>.

Ein Theil derselben wurde mit Alkali übersättigt; er reducirte dann Fehling'sche Lösung mit grösster Leichtigkeit. Der Rest der Lösung wurde zur Trockne eingedampft und die Trockenmasse mit Alkohol aufgenommen; es gieng eine Verbindung von den Eigenschaften des Hydroxylaminchlorhydrats in Lösung.

Durch den Nachweis des Hydroxylaminrestes in der Verbindung ist auch der Beweis erbracht, dass im Trimethyläthylennitrosit die (N:O)-Gruppe am secundären, nicht am tertiären Kohlenstoffatom haftet, denn nur dann kann durch Platzwechsel des Wasserstoffatoms in der Gruppe CH.N.O der Complex C:N.OH entstehen.

2. Erwärmt man die intensiv gelbe Lösung des Oxims in verdünnter Natronlauge, so wird die NO<sub>2</sub>-Gruppe abgespalten und die Reactionsflüssigkeit enthält Natriumnitrit.

3. Die in der Verbindung enthaltene Hydroxylgruppe lässt sich auch gut mit Phenylecyanat und mit Benzoylchlorid nachweisen.

Benzoylderivat des Trimethyläthylenisonitrosits,



Die Benzoylirung gelingt leicht nach der Methode von Schotten-Baumann. Man schüttelt das Oxim in ätherischer Lösung mit Benzoyl-

<sup>1)</sup> Das gleichzeitig entstehende Keton, das sich durch einen sehr intensiven Geruch bemerkbar macht, wurde bis jetzt nicht untersucht.

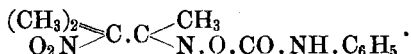
chlorid und 3-procentiger Kalilauge. Beim Eindunsten der über Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung hinterbleibt das Benzoylderivat in fester Form.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 135—136° erhalten.

0.1764 g Subst.: 16.8 ccm N (8°, 743 mm).

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ . Ber. N 11.20. Gef. N 11.24.

Additionsproduct  
von Phenylcyanat und Trimethyläthylenisonitrosit<sup>1)</sup>,



Wenn man 0.5 g des Oxims, gelöst in 15 ccm wasserfreiem Aether, mit der berechneten Menge Phenylcyanat zusammenbringt, so erfolgt innerhalb 20—30 Stunden die Bildung des Additionsproductes, das nach dem Eindunsten der Aetherlösung als feste Masse hinterbleibt.

Es krystallisirt aus Alkohol in prächtigen weissen Nadeln, die bei 151—152° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.1198 g Subst.: 16.2 ccm N (8°, 743 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N_3$ . Ber. N 15.85. Gef. N 15.85.

Das Carbanilidoderivat löst sich sehr leicht in kaltem Aether, Aceton, Chloroform, etwas schwerer in kaltem Aethyl-, Methyl-Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Beim Erwärmen desselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkali fraise-farben wird.

Untersuchungen über die Umsetzungsfähigkeit der Trimethyläthylenitrosite mit einfachen Reagentien möchte ich mir vorbehalten.

Stuttgart, Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> Ueber das Verhalten der Oxime gegen Phenylcyanat vergl. man H. Goldschmidt, diese Berichte 22, 3101 [1889]; 23, 2163 [1890]; Beckmann, diese Berichte 23, 3321 [1890].