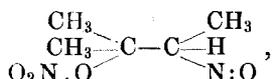


382. Julius Schmidt: Polymerie beim Trimethyl- äthylennitrosat.

(Eingegangen am 13. Juni 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Beim Trimethyläthylennitrosat (Trimethyläthylennitrosanitrat), $C_5H_{10}N_2O_4$, treten ähnliche Erscheinungen von Polymerie und Desmotropie auf wie beim Trimethyläthylennitrosit¹⁾ (Trimethyläthylennitrosanitrit), $C_5H_{10}N_2O_3$. Nur lassen sich dieselben wegen der leichten Zersetzlichkeit der in Frage kommenden Verbindungen im ersteren Falle weniger gut experimentell verfolgen wie im letzteren.

Durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd (dargestellt durch Erhitzen von Bleinitrat) auf die ätherische Lösung von Trimethyläthylennitrosat entsteht als Hauptproduct eine grünblaue Flüssigkeit, in geringerer Menge eine feste, weisse Verbindung vom Zersetzungspunkt 98—99°. Erstere ist die monomolekulare Modification des Trimethyläthylennitrosats (in unreinem Zustande) von der Formel



letztere ist die dimolekulare Modification $(C_5H_{10}N_2O_4)_2$, welche ich in der Folge als »*Bis*-Trimethyläthylennitrosat« bezeichne.

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



I geht beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur über in II; II dissociirt in Lösungen unter Bildung von I. Aber diese Dissociation erfolgt nicht wie beim *Bis*-Trimethyläthylennitrosat schon bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst beim Erwärmen der Lösungen. Es ist dies daran zu erkennen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur farblosen Lösungen des *Bis*-Trimethyläthylennitrosats beim Erwärmen (natürlich nicht bis zur Zersetzungstemperatur der Verbindung) allmählich intensiv grünblau werden.

Das *Bis*-Trimethyläthylennitrosat ist schon seit langer Zeit unter dem Namen Amylen-Nitrosat bekannt, man hat ihm aber bisher die einfache Molekularformel $C_5H_{10}N_2O_4$ zugeschrieben.

Guthrie erhielt die Verbindung bereits 1860 bei der Behandlung von Amylen mit Salpetersäure²⁾; später giebt er als Bereitungsweise für dieselbe

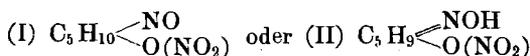
¹⁾ Man vergleiche die vorstehende Abhandlung.

²⁾ Ann. d. Chem. 116, 248 [1860].

an, man solle durch Erhitzen von wasserfreiem Bleinitrat dargestelltes N_2O_4 in stark abgekühltes Amylen leiten¹⁾.

Wallach fand beide Methoden nicht empfehlenswerth; man verfährt nach ihm am besten so, dass man in die kalt gehaltene Eisessig-Lösung des Amylens einen mässig starken Strom von Oxyden des Stickstoffs (aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure entwickelt) so lange einleitet, bis die anfangs blau gefärbte Flüssigkeit²⁾ einen Farbumschlag nach grün zeigt.

Er unterzog die Verbindung einer eingehenden Untersuchung³⁾. Aus ihr ging mit Bestimmtheit hervor, dass dieselbe keine Nitroverbindung sei, wofür sie früher allgemein gehalten worden ist⁴⁾, sondern dass man sie als Nitrosat auffassen müsse. Wallach nannte demzufolge die Verbindung »Amylennitrosat« und liess es unentschieden, ob dieselbe als



zu formuliren sei. Die Möglichkeit, dass der Verbindung die doppelte Molekularformel zukommen könnte, wurde von ihm nicht in Erwägung gezogen.

Nachdem diese Thatsache nunmehr mit aller Sicherheit nachgewiesen ist und Formel II für die Verbindung nicht mehr in Betracht kommt, dürfte es zweckmässig sein, die Bezeichnung »Amylen-Nitrosat« aus der Litteratur zu streichen und durch »Bis-Trimethyläthylennitrosat« zu ersetzen.

Eine Verbindung von der Formel II erhält man vielmehr durch Behandeln des flüssigen Trimethyläthylennitrosats mit verdünnten Alkalien unter gewissen Vorsichtsmaassregeln. Dasselbe erleidet also dabei die dem Schema



¹⁾ Ann. d. Chem. 119, 84 [1861].

²⁾ Ich vermute, dass dieselbe Trimethyläthylennitrosit (vergl. die vorstehende Abhandlung) enthält, das dann weiter zum Nitrosat oxydirt wird.

³⁾ Ann. d. Chem. 24¹, 291—315 [1887].

⁴⁾ Diese Meinung scheint auch jetzt noch von manchen Fachgenossen getheilt zu werden, man vergl. H. Biltz, diese Berichte 35, 1528 [1902]. Ich hebe deshalb hervor, dass, wie ich besonders überzeugte, bei der Einwirkung von Stickoxyden auf Trimethyläthylen (und Amylen) keine Nitrogruppen addirt werden. Es vollzieht sich also hier merkwürdiger Weise eine ganz andere Reaction als diejenige, welche ich beim Tolan (diese Berichte 34, 619 [1901]) und beim Stilben (diese Berichte 35, 3536 [1901]) aufgefunden habe. Aus diesem Grunde können also Amylen (Trimethyläthylen) einerseits, Stilben, Tolan, Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen andererseits in ihrem Verhalten gegen Stickoxyde nicht miteinander verglichen werden, wie dies Biltz loc. cit. gethan hat.

entsprechende Isomerisation, welche ganz analog ist der in vorstehender Abhandlung für das Trimethyläthylennitrosit geschilderten Umwandlung.

Das so zu erhaltende Desmotrop-Isomere — ein röthlich gelbes, leicht zersetzliches Oel — ist aber einstweilen erst oberflächlich untersucht und ich werde die diesbezüglichen Beobachtungen erst später mittheilen, da ich für die weitere Untersuchung der Verbindung die günstigere kalte Jahreszeit abwarten will.

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf die ätherische Lösung von Trimethyläthylen.

In die mit Kältemischung gekühlte Lösung von 20 g Trimethyläthylen in 60 ccm Aether leitet man bis zur Sättigung in langsamem Strome die Gase ein, die sich beim Erhitzen von Bleinitrat entwickeln. Die Lösung färbt sich grün und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von weissen Krystallen. (*Bis*-Trimethyläthylennitrosat.)

Die von den Krystallen befreite Aetherlösung wird 10—12 Mal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet. Die zurückbleibende blaugrüne Flüssigkeit (Trimethyläthylennitrosat) wird im Vacuumexsiccator von den letzten Mengen Aether befreit.

Die Ausbeute beträgt 30—35 g flüssiges Nitrosat und 2—6 g festes *Bis*-Nitrosat.

Trimethyläthylennitrosat, $C_5H_{10}N_2O_4$.

Die nach vorstehendem Verfahren erhaltene blaugrüne Flüssigkeit ist kein vollkommen reines Trimethyläthylennitrosat, besteht aber der Hauptsache nach aus diesem. Sie lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren und kann in keiner Weise weiter gereinigt werden.

0.2067 g Sbst.: 0.2902 g CO_2 , 0.1219 g H_2O . — 0.1596 g Sbst.: 23.1 ccm N (9° , 744 mm).

$C_5H_{10}N_2O_4$. Ber. C 37.04, H 6.17, N₄17.28.

Gef. » 38.28, » 6.55, » 16.97.

0.3038 g bzw. 0.5819 g bzw. 0.9491 g bewirkten beim Auflösen in 22.65 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von 0.440° bzw. 0.765° bzw. 1.210° .

Mol.-Gew. Ber. M 162. Gef. M 152, 168, 173.

Die benzolische Lösung war intensiv blaugrün gefärbt und zeigte nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur Farbe und Gefrierpunkt unverändert.

Als sicheres Kriterium dafür, dass die blaugrüne Flüssigkeit der Hauptsache nach aus Trimethyläthylennitrosat besteht, erscheint mir die Thatsache, dass sie sich beim Aufbewahren an dunklem, kühlem

Orte allmählich zu *Bis*-Trimethyläthylennitrosat polymerisirt. Allerdings verläuft nebenher gleichzeitig eine Zersetzung derselben, sodass die Umwandlung keine vollständige ist. So z. B. hatten sich aus 20 g der blaugrünen Flüssigkeit nach 2 Tagen 5 g festes *Bis*-Nitrosat vom Zersetzungspunkt 98–99° gebildet, während der Rest derselben sich unter langsamer Gasentwicklung zersetzte, sodass er schliesslich in ein dickflüssiges, gelbes, sauer reagirendes Oel überging.

Von den Eigenschaften des (unreinen) Trimethyläthylennitrosats führe ich noch die folgenden an.

Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig.

Es zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und wird von Alkalien unter Isomerisation allmählich mit rothgelber Farbe gelöst.

Bis-Trimethyläthylennitrosat, $(C_5H_{10}N_2O_4)_2$.

Wenn man die Darstellung der Verbindung in der oben beschriebenen Weise leitet, erhält man sie nach dem Waschen mit Aether in Gestalt schneeweisser, würfelförmlicher Krystalle, die bei 98–99° zunächst zu einer blaugrünen Flüssigkeit¹⁾ (Dissociation!) schmelzen; dieselbe zersetzt sich sofort unter lebhafter Entwicklung nitrosener Gase. Dass die Zusammensetzung des Präparates den Angaben Wallach's über das Amylennitrosat entsprechend ist, wurde durch nochmalige Analyse festgestellt:

0.1550 g Sbst.: 0.2107 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.2880 g Sbst.: 43.2 ccm N (13°, 739 mm).

C₅H₁₀N₂O₄. Ber. C 37.04, H 6.17, N 17.28.

Gef. » 37.07, » 6.37, » 17.23.

Auch liefert die Verbindung mit Anilin das gleiche Reactionsproduct wie das Amylennitrosat — Amylenitrolanilin²⁾ genannt —

¹⁾ Die vorübergehende Grünfärbung beim Schmelzen scheint Wallach nicht beobachtet zu haben; er giebt nur an, dass die Verbindung bei 96–97° schmilzt (Ann. d. Chem. 241, 293 [1887]). Da das Schmelzen unter Zersetzung erfolgt, ist die Differenz in der Schmelzpunktsangabe von Wallach und von mir wohl auf die Art des Erhitzens zurückzuführen.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 241, 296 [1887]. Die von Wallach hergestellten zahlreichen Umsetzungsproducte des Amylennitrosats besitzen höchstwahrscheinlich die ihnen zugeschriebenen einfachen Molekularformeln, da sie in Lösungen bei höherer Temperatur entstehen, ihrer Entstehung also die Dissociation des *Bis*-Trimethyläthylennitrosats in Trimethyläthylennitrosat vorgehen wird. Der Umstand, dass seit der wiederholt citirten Mittheilung von Wallach über diese Verbindungen nunmehr 15 Jahre verflossen sind, rechtfertigt wohl die Annahme, dass Wallach sich mit ihnen nicht weiter beschäftigt hat. Ich halte es daher für erlaubt, dieselben einem eingehenden Studium zu unterziehen.

sodass über die Identität beider Präparate kein Zweifel herrschen kann.

In Aether, Alkohol, Eisessig ist die Verbindung schwer, in Nitrobenzol, Benzol, Aethylenbromid, Chloroform, Aceton leichter löslich.

Löst man die Verbindung in den letztgenannten Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur (15°), so erhält man farblose Lösungen, welche die Substanz in dimolekularer Form enthalten, wie Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode (Rao'ult-Beckmann) zeigten.

0.3628 g Subst. ergaben in 24.55 g Nitrobenzol 0.355° Dp. — 0.3200 g Subst. ergaben in 21.25 g Benzol 0.355° Dp.

Mol.-Gew. M_2 . Ber. 324. Gef. 322.7, 302.1.

Erwärmt man die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten, farblosen Lösungen, so werden sie allmählich blaugrün¹⁾ und enthalten wohl schliesslich die Substanz in monomolekularer Form — genauer ausgedrückt: es wird sich schliesslich ein Gleichgewichtszustand zwischen mono- und di-molekularer Form in den Lösungen herstellen, bei dem die dimolekulare Form aber in sehr geringer Menge vorhanden ist.

Die Dissociation scheint in den daraufhin untersuchten Lösungsmitteln: Nitrobenzol, Benzol, Aethylenbromid, Chloroform, Eisessig, Alkohol, Aceton bei ca. 30° zu beginnen; denn bei dieser Temperatur zeigt sich eine eben bemerkbare Färbung der Lösungen, die bei ca. 60° ihr Maximum erreicht. Bei ca. 60° sind die Lösungen dann intensiv blaugrün gefärbt, die Dissociation ist also bei dieser Temperatur ziemlich vollständig. Kühlt man nun die blaugrünen Lösungen wieder auf gewöhnliche Temperatur (15°) ab, so büssen sie — und das ist mit Rücksicht auf das Verhalten des Trimethyläthylen-nitrosats in Lösungen räthselhaft — die Färbung fast vollständig wieder ein und zeigen nur eine ganz schwache Grünfärbung; bei darauf folgendem Erwärmen färben sich die Lösungen wieder blaugrün und man kann das Spiel öfters wiederholen²⁾.

Dieser Farbenwechsel zeigt an, dass beim Abkühlen der Lösungen auf gewöhnliche Temperatur wieder Polymerisation der monomolekularen zur dimolekularen Form stattfindet, sodass sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Letzteren verschiebt und bei gewöhnlicher Temperatur wieder ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem die monomolekulare Form in nur geringer Menge vorhanden ist.

¹⁾ Die Lösung in Nitrobenzol, welche von Anfang an die schwach gelbe Farbe des Nitrobenzols hat, wird grün.

²⁾ Bei zu langem Erwärmen der Lösungen tritt Zersetzung des Nitrosats ein.

Zur Constatirung der eben beschriebenen Erscheinungen wurden je 0.3 g des Bisnitrosats mit je 10 g der genannten Lösungsmittel behandelt, die Flüssigkeiten unter gutem Durchmischen ganz allmählich unter Rückfluss im Wasserbad erwärmt, die Temperaturen, bei denen die Färbung einsetzte, bestimmt und die Färbungen mit einander verglichen. Diese vergleichenden Versuche machen keinen Anspruch auf Genauigkeit, ich glaube daraus aber doch schliessen zu dürfen, dass Aceton die grösste dissociirende Kraft besitzt. 0.3 g Nitrosat, mit 10 g Aceton durchgeschüttelt, liefern zunächst bei gewöhnlicher Temperatur (15°) eine farblose Flüssigkeit, in der noch etwas ungelöstes Nitrosat suspendirt ist. Bei 28° ist die Lösung schon klar und merklich grün, bei 40° ist sie intensiv blaugrün und übertrifft an Intensität der Färbung alle übrigen Lösungen. Beim Abkühlen auf 15° büsst sie wieder an Intensität der Färbung ein, bleibt aber noch deutlich blaugrün und scheidet etwas Nitrosat ab. Bei erneutem Erwärmen und Wiederabkühlen wiederholt sich das eben geschilderte Spiel.

Am besten würden sich diese Erscheinungen quantitativ durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktmethode verfolgen lassen. Leider kann dieselbe keine Anwendung finden bei Lösungsmitteln, deren Siedepunkt über 60° liegt, wegen der leichten Zersetzlichkeit des Bisnitrosats bei längerem Erwärmen auf höhere Temperatur¹⁾.

Mit der Acetonlösung konnte sie ausgeführt und so mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass die blaugrüne, siedende Acetonlösung das Nitrosat in monomolekularer Form enthält.

In 45.2 g Aceton gaben 0.8876 g Sbst. 0.19° Siedepunkterhöhung.

» 48.0 g » » 1.3088 g » 0.26° »

Mol.-Gew. M₁. Ber. 162. Gef. 177, 179.

Die Acetonlösung ist einige Zeit blaugrün gefärbt — während dessen erfolgte die Ablesung des Siedepunkts — und wird alsbald gelb, zufolge Umlagerung des monomolekularen Nitrosats in das Desmotrop-Isomere.

Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Naphtalin (Schmp. 79°) ergab das einfache Molekulargewicht.

Die Substanz wurde in eben geschmolzenem Naphtalin aufgelöst und rasch der Gefrierpunkt der Lösung bestimmt.

0.6580 g Sbst. gaben in 20.35 g Naphtalin 1.30° Dp.

Mol.-Gew. M₁. Ber. 162. Gef. 172.

Das Naphtalin darf nur wenige Grad über seinen Schmelzpunkt erwärmt sein und die Bestimmung muss möglichst rasch ausgeführt werden, weil sonst

¹⁾ Wünschenswerth wäre es gewesen, gerade die Lösungsmittel zu verwenden, die für die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode Anwendung gefunden haben, also Nitrobenzol und Benzol.

Zersetzung des Nitrosats eintritt — daran zu erkennen, dass die blaugrüne Lösung missfarbig und schliesslich gelb wird.

Bestimmt man das Molekulargewicht mittels der kryoskopischen Methode, nachdem die Lösungen vorher kurze Zeit auf ca. 50° erwärmt und wieder abgekühlt worden sind, so ergeben sich Zahlen, die zwischen den für das einfache und doppelte Molekulargewicht berechneten, und zwar näher an Letzteren liegen.

0.5898 g gaben, in 24.65 g kaltem Benzol gelöst (Lösung schwach gelb), bei sofortiger Beobachtung eine Depression von 0.51°. Nach kurzem, gelindem Erwärmen (Lösung grün) und Wiederabkühlen (Lösung gelb) stieg die Depression auf 0.66°. Der ersten Grösse entspricht das Molekulargewicht 331, der letzteren das Molekulargewicht 256 (Theorie für die dimolekulare Verbindung 324).

Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die eben geschilderten Thatsachen einen Widerspruch aufweisen. Man gelangt, vom Trimethyläthylennitrosat einerseits und vom Bis-Trimethyläthylennitrosat andererseits ausgehend, in Lösungen zu verschiedenen Gleichgewichtszuständen, während doch eine einfache Ueberlegung ergibt, dass sich die nämlichen Gleichgewichtszustände realisiren müssten. Der Umstand, dass das flüssige Trimethyläthylennitrosat nicht vollständig rein ist, sondern wahrscheinlich Trimethyläthylennitrosit enthält, genügt zur Erklärung dieses ganz verschiedenen Verhaltens nicht. Vielleicht sind hier sterische Verhältnisse im Spiel, vielleicht ist das Nitrosat, bereitet durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Trimethyläthylen räumlich verschieden von demjenigen, das durch Dissociation des Bisnitrosats in Lösungen entsteht. Das Letztere ist vielleicht eine unbegünstigte Configuration und deshalb in erhöhtem Maasse zur Polymerisation geneigt.

Nicht unerwähnt soll auch bleiben, dass das Bis-Trimethyläthylennitrosat die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt. Man erhält beim Erwärmen desselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine tiefdunkelrothe Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkali intensiv grün wird.

Stuttgart, Technische Hochschule.