

614. Julius Schmidt und Patric C. Austin: Ueber einige Umsetzungen des Bis-Trimethyläthylennitrosats.

(Eingegangen am 20. October 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns mitgetheilt, dass das von Wallach eingehend studirte Amylennitrosat bimolekular ist und zweckmässig als Bis-Trimethyläthylennitrosat bezeichnet wird ¹⁾. Gelegentlich dieser Mittheilung wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die von Wallach hergestellten zahlreichen Umsetzungsproducte des Amylennitrosats ²⁾ höchstwahrscheinlich die ihnen zugeschriebenen einfachen Molekularformeln besitzen werden, da sie in Lösungen bei höherer Temperatur entstehen, ihrer Entstehung also die Dissociation des Bis-Trimethyläthylennitrosats in Trimethyläthylennitrosat vorangehen wird. Die nachstehend beschriebenen Versuche bezweckten in erster Linie, diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Bevor auf dieselben eingegangen wird, sei noch Folgendes angeführt: Wallach ³⁾ hat vor einiger Zeit gezeigt, dass das farblose Nitrosochlorid des Pinols bimolekular ist und es deshalb als Pinolbisnitrosochlorid bezeichnet. In den blauen Lösungen ist dasselbe theilweise dissociirt ⁴⁾, die monomolekulare blaue Verbindung wurde jedoch nicht isolirt. Bei längerem Aufbewahren, und schneller beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Pinolbisnitrosochlorid und Essigester, geht das Pinolbisnitrochlorid in das monomolekulare Pinolisonitrosochlorid — farblose Prismen — über ⁵⁾. Das Pinolisonitrosochlorid giebt bei Einwirkung von Basen dieselben Nitrolamine wie das Pinolbisnitrosochlorid. Wallach knüpft an die Mittheilung dieser Thatsache die Bemerkung: *»Man darf daraus schliessen, dass in Berührung mit Basen das Pinolbisnitrosochlorid zunächst in das monomolekulare Pinolisonitrosochlorid übergeht. Etwas Aehnliches darf man wahrscheinlich bei der*

¹⁾ Diese Berichte 35, 2336 [1902].

²⁾ Man vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 241, 288 [1887]; 248, 161 [1888]; 262, 324 [1891].

³⁾ Ann. d. Chem. 306, 278 [1899]. Hr. Prof. Wallach hatte die Freundlichkeit, mich auf diese Abhandlung aufmerksam zu machen. J. Schmidt.

⁴⁾ Die Erscheinungen sind also ganz ähnlich denjenigen, die beim Bis-Trimethyläthylennitrosat genau studirt wurden, vgl. J. Schmidt, diese Berichte 35, 2336 [1902]. Ueber den Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und Molekulargewicht der Nitrosoaryle vergl. man Bamberger und Rising diese Berichte 34, 3877 [1901].

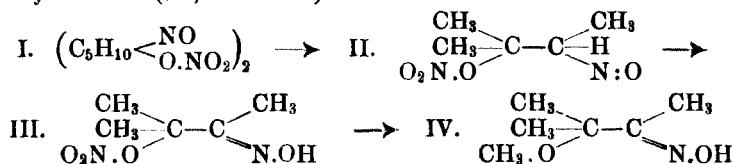
⁵⁾ Das blaue, allerdings nicht isolirte Pinolnitrosochlorid und das farblose Pinolisonitrosochlorid werden wohl zwei desmotrop-isomere Formen darstellen, analog dem blauen Trimethyläthylennitrosit und farblosen Trimethyläthylennitrosit, also Constitutionsverschiedenheit entsprechend den Symbolen $>C < \begin{smallmatrix} H \\ N:O \end{smallmatrix}$ und $>C:N.OH$ aufweisen (J. Schmidt, diese Berichte 35, 2323 [1902]). Man vergl. auch die folgende Abhandlung.

Verwandlung aller Bisnitrosoverbindungen in Nitrolamine annehmen, da Letztere nach den bisherigen Beobachtungen immer monomolekular sind.«

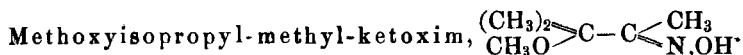
Also die Vermuthung, dass bimolekulare Bis-Nitrosoverbindungen monomolekulare Umsetzungsproducte — Nitrolamine — liefern, wurde zuerst von Wallach ausgesprochen und bewiesen¹⁾.

I. Umsetzung von Bis-Trimethyläthylennitrosat mit Natrium-methylat.

Bei dieser Reaction geht — analog der Bildung von Nitrolaminen — zunächst das Bis-Trimethyläthylennitrosat (I) in das Trimethyläthylennitrosat (II) über. Dieses wird isomerisirt zum Trimethyläthylenisitrosat (III), und schliesslich erfolgt Austausch des Salpetersäurerestes gegen die Methoxygruppe, sodass Methoxyisopropyl-methylketoxim (IV) resultirt²⁾:



Bei Anwendung von Natriumäthylat vollzieht sich überraschender Weise nicht der analoge Vorgang, wie schon vor längerer Zeit Wallach constatirt hat (siehe Theil II dieser Abhandlung). Doch tauschen die Pinolnitrosochloride, wenn auch nicht bei der Behandlung mit Natriumäthylat, so doch bei längerer Berührung mit Alkoholen, das Chlor gegen das Alkoholradical .OR aus³⁾.



Die Ausbeute an demselben hängt sehr von der Menge des Natriummethylates ab, und es hat sich nach vielen Versuchen herausgestellt, dass es am zweckmässigsten ist, das Doppelte der theoretisch geforderten Menge anzuwenden.

100 g Bis-Trimethyläthylennitrosat⁴⁾ werden in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit der Lösung von 28 g

¹⁾ Schon der Abhandlung »Ueber Limonennitrosochloride« (diese Berichte 28, 1308 [1895]) ist das zu entnehmen. Der Beschreibung des mono- und di-molekularen Nitrosochlorids fügt Wallach die Bemerkung an: Reagiren thun jedoch beide Körper als monomolekulare Verbindungen.

²⁾ Dass sich nebenher wahrscheinlich auch andere Reactionen vollziehen, wird in Nachfolgendem noch erwähnt werden.

³⁾ Wallach und Sieverts, Ann. d. Chem. 306, 278 [1899].

⁴⁾ Grössere Mengen des Bis-Trimethyläthylennitrosats bereitet man zweckmässig nach der von Wallach, Ann. d. Chem. 241, 292 [1887] oder Ann. d. Chem. 245, 243 [1888] gegebenen Vorschrift.

Natrium in 500 ccm Methylalkohol vorsichtig am Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Bei ca. 70° tritt lebhaftere Reaction ein, die zweckmässig durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemässigt wird. Hierauf erhält man zur Beendigung der Reaction die Flüssigkeit noch einige Minuten im Sieden, trennt die gelbe Lösung vom Natriumnitrat durch Filtration und destillirt den Methylalkohol möglichst vollständig im Wasserbade ab. Die zurückbleibende, braune, intensiv nach Thymian riechende Flüssigkeit wird unter Kühlung mit 20-procentiger Schwefelsäure bis zur eben eintretenden sauren Reaction versetzt und mit Kochsalz gesättigt. Dabei scheidet sich ein braunes Oel ab, das alsbald, insbesondere bei Kühlung mit Eis, theilweise zu Krystallen erstarrt. Dieselben werden durch scharfes Absaugen und Abpressen möglichst vollständig vom Oel¹⁾ befreit, nach dem Trocknen zwischen Filtrirpapier aus wenig Lignoïn (Sdp. über 80°) umkrystallisirt und mit Lignoïn vom Sdp. 40—50° gewaschen. Ausbeute ca. 22 g.

Das so erhaltene Oxim bildet derbe, weisse Prismen, die, von 86° ab erweichend, bei 92—93° schmelzen und unter einem Druck von 742 mm bei 190° sieden.

0.1784 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.1638 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 21.4 ccm N (23.5°, 742 mm). — 0.4640 g Sbst. ergaben in 23.75 g Nitrobenzol 0.95° Dp.

C₈H₁₃NO₂. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.68, Mol.-Gewicht 131.

Gef. » 55.25, » 10.20, » 10.78, » 145.

Die Verbindung besitzt einen feinen, an Thymian erinnernden Geruch und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdampf. Sie ist leicht löslich in Wasser (mit neutraler Reaction), Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol, weniger leicht, aber immer noch beträchtlich, löslich in Lignoïn. Alle Lösungen sind farblos. Beim Erwärmen der Verbindung mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure tritt keine Farbstoffbildung ein.

Wie alle Oxime, löst sich die Substanz in Alkalien und in Säuren.

Wenn nach der Bildungsweise und den vorstehend erwähnten Eigenschaften noch Zweifel über die Constitution der Verbindung bestehen konnten, so wurden dieselben vollständig durch folgende Versuche gehoben.

1. Kocht man das Chlorhydrat derselben mit concentrirter Salzsäure, so lässt sich die obiger Formel entsprechende Menge Hydroxylaminchlorhydrat aus der Lösung isoliren, und gleichzeitig entsteht Oxyisopropylmethylketon (siehe unten).

¹⁾ Das Oel wurde nicht weiter untersucht. Es enthält vielleicht das Stereoisomere des Oxims oder die Verbindung CH₂:C(CH₃).C(:N.OH).CH₃ (siehe Wallach, Ann. d. Chem. 262, 339 [1891]).

2. Die in der Verbindung enthaltene Hydroxylgruppe kann gut mit Benzoylchlorid nachgewiesen werden¹⁾.

Benzoylderivat des Methoxyisopropyl-methyl-ketoxims,



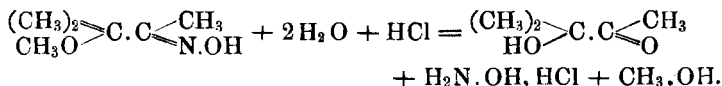
Die Benzoylirung gelingt am besten nach der Methode von Claisen. Gleiche Gewichtsteile Oxim, Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat werden, in absolutem Aether suspendirt, mehrere Stunden im Wasserbade rückfliessend erwärmt. Beim Eindunsten der von den Salzen abfiltrirten Aetherlösung hinterbleibt das Benzoylderivat als gelbes, alsbald erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es in weissen, glänzenden, rhomboëderähnlichen Krystallen erhalten. Dieselben schmelzen unter Erweichen von 72° ab bei 74—75°. Sie sind nicht löslich in verdünnten, kalten Mineralsäuren und in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.2842 g Sbst.: 15.0 ccm N (18.5°, 735 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 5.95. Gef. N 5.85.

Spaltung des Methoxyisopropyl-methyl-ketoxims mit rauchender Salzsäure. — Oxyisopropyl-methyl-keton.

Wie alle Oxime, so wird auch das vorliegende durch concentrirte Salzsäure in seine Generatoren — Keton und Hydroxylamin — gespalten. Ersteres erleidet sogleich Verseifung zum Ketol, sodass schliesslich als Spaltungsproducte Oxyisopropylmethylketon und Hydroxylaminchlorhydrat resultiren, entsprechend der Gleichung:



3 g des Oxims wurden mit 10 g concentrirter Salzsäure 1 Std. lang rückfliessend erhitzt und die Lösung alsdann im Wasserbade in einer Platinschale zur Trockne eingedampft. Die Trockenmasse zeigte alle Eigenschaften des Hydroxylaminchlorhydrates und wog 1.40 g, während obige Gleichung 1.59 g desselben fordert.

Um den Ketonalkohol zu isoliren, verfährt man folgendermaassen: Das Oxim wird, wie eben geschildert, mit etwa der dreifachen Menge rauchender Salzsäure einige Zeit erhitzt und hierauf die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich nach dem Sättigen mit Kaliumcarbonat ein fast farbloses Oel ab, das mit Aether zu sammeln ist. Die über frisch geglühtem Kaliumcarbonat

¹⁾ Auch mit Phenylecyanat reagirt die Verbindung. Doch konnte das Additionsproduct, da es flüssig zu sein scheint, nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden.

getrocknete Aetherlösung wird bei 40—50° eingedunstet¹⁾ und der Rückstand fractionirt. Die Hauptmenge des Ketols geht bei 138—145° über. Die Ausbeute an demselben beträgt nur ca. ein Fünftel der theoretischen Menge.

Sie wird auch nicht besser, wenn man die *Spaltung des Methoxyisopropylmethylketoxims mit Kalilauge* anstatt mit Salzsäure durchführt.

Das reine Oxyisopropyl-methyl-ke-ton, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, siedet unter einem Druck von 745 mm bei 141—142° und löst sich leicht in Wasser, sowie in den organischen Lösungsmitteln.

0.1892 g Sbst.: 0.4060 g CO₂, 0.1692 g H₂O.

C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.53, » 9.94.

Dichte $d_4^{15} = 0.9421$.

Erwärmt man die wässrige Lösung der Substanz mit essigsäurem oder mit salzsaurem Phenylhydrazin, so scheidet sich ein öliges Reactionsproduct aus, das nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte. Zur Charakterisirung der Verbindung eignet sich gut das Semicarbazon.

Semicarbazon des Oxyisopropyl-methyl-ke-ton's,
(CH₃)₂C(OH).C(CH₃):N.NH.CO.NH₂.

Oxyisopropylmethylketon wird mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und der diesem äquivalenten Menge concentrirter Kalilauge versetzt und die Flüssigkeit in gut verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Im Verlauf einiger Stunden scheidet sich das Semicarbazon in derben, weissen Prismen ab, die sich zu Krystalldrusen zusammenlagern.

Es schmilzt bei 164—165° zu einer farblosen Flüssigkeit und ist leicht löslich in Wasser.

0.1405 g Sbst.: 33.9 ccm N (23°, 738 mm).

C₆H₁₃O₂N₃. Ber. N 26.41. Gef. N 26.38.

II. Umsetzung von Bis-Trimethyläthylennitrosat mit Natriumäthylat und Natriumpropylat.

Alle Versuche, durch Einwirkung von Natriumäthylat und Natriumpropylat auf Bis-Trimethyläthylennitrosat analog Aethoxy- und Propoxy-Isopropylmethylketoxim zu gewinnen, waren vergebens. Wir konnten nur die Befunde von Wallach²⁾ bestätigen, dass in

¹⁾ Ein Theil des Ketols verflüchtigt sich mit dem Aether.

²⁾ Ann. d. Chem. 262, 339 [1891].

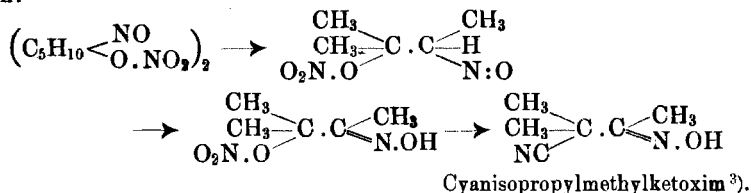
diesen Fällen aus dem Bis-Nitrosat Salpetersäure abgespalten wird und das Oxim $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{C}(\text{N.OH}).\text{CH}_3$ in drei polymeren Modificationen entsteht. Es ist möglich, dass sich diese Reaction neben der eben geschilderten auch bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Bis-Nitrosat vollzieht, und dass deshalb die Ausbeute an Methoxyisopropylmethylketon eine geringe bleibt.

III. Umsetzung von Bis-Trimethyläthylennitrosat mit Cyankalium.

Wallach hat gezeigt, dass die Angaben von Guthrie¹⁾ über den Verlauf der Reaction zwischen Amylennitrosat und Cyankalium irrthümlich waren, und dass vielmehr in diesem Falle die Nitratgruppe gegen Cyan ausgetauscht wird, sodass ein Cyanid entsteht²⁾. Wallach drückt den Vorgang durch die Gleichung aus:



Derselbe dürfte nunmehr exacter durch das Schema wiederzugeben sein:



Wir kommen auf diese Reaction noch einmal zurück, trotz der eingehenden Untersuchung, die Wallach darüber ausgeführt hat, um hervorzuheben, dass sich gerade hier der Reactionsverlauf, wie ihn vorstehendes Schema ausdrückt, gut beobachten lässt.

Zu 10 g Nitrosat, das mit ungefähr 30 ccm Aethylalkohol überschichtet ist, fügt man eine concentrirte, wässrige Lösung von 4 g reinem Cyankalium und erwärmt am Rückflusskühler. Bei ca. 60° wird die ursprünglich farblose Flüssigkeit intensiv blaugrün (Dissociation des farblosen Bis-Trimethyläthylennitrosats zum blaugrünen Trimethyläthylennitrosat⁴⁾); es tritt stürmisch verlaufende Reaction ein, und schliesslich wird wieder eine farblose Flüssigkeit erhalten. (Die Nitrosoverbindung mit der Gruppe $\text{H}.\text{C}:\text{N}:\text{O}$ lagert sich in die Isonitrosoverbindung mit der Gruppe $:\text{C}:\text{N}.\text{OH}$ um.) Die Isolirung des entstandenen Cyanids erfolgt nach Wallach durch Ausäthern der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse⁵⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 121, 117.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 248, 164 [1888].

³⁾ Dass dem schliesslichen Reactionsproduct diese Constitution zukommt, hat Wallach bewiesen.

⁴⁾ Man vergl. J. Schmidt, diese Berichte 35, 2336 [1902].

⁵⁾ Neben dem festen Cyanid entstehen nicht unerhebliche Mengen öligere Producte, die nicht weiter untersucht wurden.

Den Angaben von Wallach über das Cyanisopropylmethylketoxim (schöne Krystalle vom Schmp. 100°) möchten wir nur die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode (Raoult-Beckmann), welche zeigt, dass die Verbindung thatsächlich monomolekular ist, und die Beschreibung des Benzoylderivates anfügen.

0.4460 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 57.00 g Aethylenbromid eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.66°.

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. Mol.-Gew. 126. Gef. Mol.-Gew. 140.

Benzoylderivat des Cyanisopropyl-methyl-ketoxims,
 $NC.C(CH_3)_2.C(CH_3):N.O.CO C_6H_5$.

Die Benzoylirung gelingt leicht nach der Methode von Schotten-Baumann. Man schüttelt das Oxim in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid und 3-procentiger Kalilauge. Beim Eindunsten der über Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung hinterbleibt das Benzoylderivat als Oel, das bald erstarrt.

Durch Umkrystallisiren aus Ligroin (Sdp. über 80°) wird es in weissen Prismen vom Schmp. 64° erhalten.

0.2840 g Sbst.: 30.9 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{13}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.17.

Stuttgart. Technische Hochschule und Oeffentlich-Chem. Laboratorium von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip.

615. Julius Schmidt: Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylennitroschlorid (2-Chlor-3-nitroso-3-methylbutan.).

[Zum Theil mitbearbeitet von P. C. Austin.]

(Eingeg. am 21. October 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Beim Trimethyläthylennitroschlorid treten ähnliche Erscheinungen von Polymerie und Desmotropie auf, wie ich sie beim Trimethyläthylennitrosit und Trimethyläthylennitrosat nachgewiesen habe¹⁾.

Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemisch von Trimethyläthylen und Amylnitrit lässt sich leicht eine weisse, bei 74—75° schmelzende Verbindung gewinnen, die dimolekulare Modification des Trimethyläthylennitroschlorids, welche ich in der Folge als »Bis-Trimethyläthylennitroschlorid« bezeichne.

Dieselbe geht beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt, sowie beim Erwärmen ihrer (bei niedriger Temperatur farblosen) Lösungen mehr

¹⁾ Diese Berichte 35, 2323, 2336 [1902].