

194. Eug. Bamberger und Rich. Seligman: Oxydation
aliphatischer Basen vom Typus : C.NH₂.

(Eingeg. am 7. Febr. 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Anilin und seine Homologen lassen sich bekanntlich durch Oxydationsmittel bestimmter Art successiv in die entsprechenden Hydroxylamino-, Nitroso- und Nitro-Verbindungen¹⁾ verwandeln:



Diese Art des Oxydationsverlaufes — unabhängig vom aromatischen Charakter desamins — ist nur durch die tertiäre Natur des aminirten Kohlenstoffatoms bedingt und daher auch aliphatischen Basen vom Typus : C.NH₂ eigenthümlich. Der Beweis für diese Behauptung ist in der vorliegenden Mittheilung enthalten.

Oxydation des tertiären Butylamins (CH₃)₃C.NH₂.

Mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials haben wir auf die Reindarstellung des Butylhydroxylamins und Nitrobutans verzichtet und uns damit begnügt, diese Körper unter den Producten der Butylamin-Oxydation mit unzweifelhafter Schärfe nachzuweisen. Das Nitrosobutan dagegen wurde unter Ueberwindung nicht unerheblicher Schwierigkeiten rein isolirt — nicht nur, weil es von Interesse war, den einfachsten Vertreter²⁾ der Nitrosoparaffine in Substanz kennen zu lernen, sondern vor Allem wegen seiner physikalischen Eigenschaften; man wird aus dem Folgenden ersehen, dass eine genauere Charakteristik derselben nicht überflüssig war.

Tertiäres Butylhydroxylamin, (CH₃)₃C.NH.OH.

Den Process so zu leiten, dass die erste Stufe der Oxydation nicht vollständig übersprungen wird, ist beim Aminobutan vielleicht noch schwieriger als beim Anilin; auch im günstigsten Falle gelingt es nur, sehr geringe Mengen Butylhydroxylamin dem weiteren Angriff des Oxydationsmittels zu entziehen.

Die Lösung von 1 g Aminobutan in 5 ccm gekühltem Aether befand sich mit einigen Eisstücken in einem etwa 100 ccm fassenden Scheidetrichter, dessen Tubus von einem zweiten, mit 15 ccm Caro-

¹⁾ Bamberger und Tschirner, diese Berichte 31, 1522 [1898], 32, 342, 1675 [1899]. Ueber die Oxydation des Anilins zu Nitroso- und Nitro-Benzol, s. a. Caro, Zeitschr. für angew. Chem., Sept. 1898.

²⁾ Es ist nicht wahrscheinlich, dass noch einfacher gebaute Nitrosoparaffine isolirbar sind, weil sich solche zu geschwind in Oxime umlagern werden, z. B. CH₃(NO) in CH₃:NOH.

scher Lösung beschickten Tropftrichter durchsetzt war. Als man die genau neutralisirte, 0.132 g Sauerstoff enthaltende Oxydationsflüssigkeit unter fortwährendem, heftigem Schütteln langsam zur Lösung der Base tropfen liess, färbte sich diese bald grün und erwärmte sich auf etwa 10°. Nach vier Minuten wurde der nunmehr blaue Aetherauszug abgehoben und die wässrige Schicht so rasch wie möglich noch fünf Mal ausgeäthert.

Die vereinigten Extracte, vom Lösungsmittel und dem zugleich sich verflüchtigenden Nitrosobutan (s. unten) durch Destillation befreit, hinterliessen ein Gemisch von Nitrobutan und Butylhydroxylamin, in welchem sich Letzteres durch folgende Reactionen unzweideutig zu erkennen gab:

1. Ein mit wenig Wasser hergestellter und vom schwerlöslichen, campherartig riechenden Oel abfiltrirter Auszug des Rückstandes reducirte Fehling's Lösung zu Kupferoxydul.

2. Durch einen Tropfen Eisenchlorid oder etwas Caro'sche Lösung entstand Nitrosobutan, mit blauer Farbe in Aether übergehend.

3. Diazoniumchlorid erzeugte eine krystallinische, gelbe Fällung, die nur ein Azohydroxyamid $[(\text{CH}_3)_3\text{C.N}(\text{OH}).\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5]$ sein konnte, denn ihre alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz eines Tropfens stark verdünnten Eisenchlorids tief indigoblau; die Färbung hielt sich Tage lang.

Tertiäres Nitrosobutan, $(\text{CH}_3)_3\text{C.NO}$.

Nachdem verschiedene Vorversuche gezeigt hatten, dass es zur Erreichung der Nitrosostufe am zweckmässigsten ist, die Oxydation des Butylamins in ätherischer Lösung ohne Zusatz von Natriumbicarbonat vorzunehmen, wurde folgendermaassen verfahren:

Eine mit 10 g Eis versetzte, in einem Scheidetrichter befindliche Lösung von 1 g Butylamin in 5 ccm Aether wurde mit 20 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (0.182 g Sauerstoff) vermischt und unter Verschluss andauernd geschüttelt; der Aether begann nach wenigen Minuten eine hellblaue, zusehends stärker werdende Färbung anzunehmen. Nach 6 Minuten — bei längerem Schütteln verblasst die Farbe wieder — wurde die obere, tief azurblaue Schicht abgehoben, mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nachdem diese Operation 16 Mal wiederholt war, destillirte man die gesammten Extracte rasch zwei Mal hinter einander ohne Colonne auf dem Wasserbade ab; das Nitrosobutan ist *so leicht flüchtig, dass es dabei vollständig mit dem Aether übergeht* und aus dem tiefblau gefärbten Condensat ohne Weiteres in analysenreiner Form isolirt werden kann. Von dem Rückstand R, der sich begreiflicher Weise nicht mehr mit blauer

Farbe in organischen Mitteln auflöst, wird später unter »Nitrobutan« die Rede sein.

Die Trennung des Nitrosobutans vom Aether ist unter allen Umständen mit so grossen (Verdunstungs)-Verlusten verknüpft, dass nur ein verhältnissmässig kleiner Bruchtheil gerettet werden kann. Nach vielem Herumprobiren erwies es sich am vortheilhaftesten, das Lösungsmittel durch einen Strom sehr sorgfältig getrockneter Druckluft ohne Erwärmung zu entfernen. Kleine Mengen des Aetherextracts — nie mehr als 10 ccm auf ein Mal — wurden in ein Krystallisirschälchen von 4 ccm Durchmesser gegeben, über diese ein abgesprengter Trichter gestülpt und das Ganze auf den Boden einer Brühlischen Vorlage gesetzt, aus welcher das Drehgestell entfernt war. Die Druckluft passirte erst zwei lange Chlorcalciumröhren, hierauf vier mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, zum Schluss ein Wattefilter und gelangte dann mittels eines durch den oberen Tubus der Vorlage geführten Glasrohrs eben unter die Oberfläche der blauen Aetherlösung. Als der grösste Theil des Aethers verdunstet war, begannen sich an der Schalenwand weisse, seideglänzende Nadeln abzuschneiden; in dem Augenblick, wo die letzten Aetherreste sich verflüchtigten, verschwand das Blau vollständig und der Boden des Gefässes bedeckte sich mit farblosen, wasserhellen, glasglänzenden Prismen reinen Nitrosobutans. Es wurde möglichst schnell mit einem Nickelspatel¹⁾ auf Thon gebracht, abgepresst und — um Verluste zu vermeiden — sofort in ein verschlossenes Wägegöläschen gebracht. In Bezug auf Flüchtigkeit dürfte es von keinem (bisher bekannten) krystallisirten Stoff übertroffen werden. Aus 16 Versuchen, also 16 g Butylamin, liessen sich nicht mehr als 0.7 g isoliren; 14.24 g der Oxydation entgangenes Butylamin konnten zurücktitrirt werden. Die Menge des (nicht ganz reinen) Nitrobutans betrug nur 0.1 g.

Zum Zweck der Analyse wurde das Nitrosobutan in einem Fläschchen mit eingeschlifffenem Stöpsel gewogen, darin mit Kupferoxyd gemischt und das so beschickte Gefäss auf einem Porzellanschiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt, dessen vordere Hälfte bereits auf Rothgluth erhitzt war.

0.1628 g Sbst.: 0.3327 g CO₂, 0.1520 g H₂O.

C₄H₉NO. Ber. C 55.17, H 10.34.

Gef. » 55.73, » 10.37.

Die Eigenschaften des Nitrosobutans

sind so interessant, dass es gerechtfertigt ist, wenn wir ausführlich auf dieselben eingehen.

¹⁾ Bei Anwendung von Stahl färben sich die Krystalle ein wenig bräunlich.

Seiner grossen Flüchtigkeit ist bereits Erwähnung gethan. Einige auf einem Uhrglas ausgebreitete Kryställchen sind im Lauf ganz kurzer Zeit völlig verdunstet; beim Erwärmen mit Wasser verschwindet der Nitrosokörper so rasch, dass man kaum seinen Geruch wahrnehmen kann.

Erhitzt man die farblosen Prismen in einer zugeschmolzenen Capillarröhre, so verflüssigen sie sich bei $76-76.5^{\circ}$ zu einem tiefblauen Oel; bei weiterem Erwärmen (auf etwa $80-82^{\circ}$) verschwindet dasselbe, indem es in die kälteren Theile hinaufdestillirt und sich dort in blauen, rasch zu farblosen, glänzenden Prismen erstarrenden Tröpfchen absetzt.

Wiederholt man den Versuch im offenen Schmelzröhrchen, so bemerkt man bei 76° gar keine Zustandsänderung; ein wenig stärker erhitzt, verschwindet die Substanz restlos *ohne Schmelz- und Siede-Erscheinung* im Verlauf von wenigen Minuten, um sich in den kälteren Parthieen der Capillare als dunkelblaue, rasch zu farblosen, glänzenden Nadeln erstarrende Oeltropfen zu condensiren.

Das verschiedene Verhalten des Nitrosobutans in der offenen und geschlossenen Capillare beruht ohne Zweifel auf der Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck. Ist dieser normal, so liegt der Schmelzpunkt höher als der Siedepunkt, und die Krystalle verdampfen unmerkbar, ohne vorherige Verflüssigung; erhöht man den Druck, indem man die Capillare schliesst, so steigt der Siedepunkt über den Schmelzpunkt, und die beim Erhitzen auftretenden Erscheinungen werden die gewöhnlichen.

Nitrosobutan verhält sich also ähnlich wie Phosphorpentachlorid und Arsen oder wie Jod unter vermindertem Druck. Auch Nitrosobenzol, das bekanntlich, in üblicher Weise erhitzt, bei 68° schmilzt, erdampft bezw. sublimirt im stark luftverdünnten Raum (10 mm) ohne sich zu verflüssigen, indem der Siedepunkt unter diesen Umständen unter dem Schmelzpunkt liegt¹⁾.

Nitrosobutan hat keinen stechenden, sondern einen angenehm campherartigen Geruch. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Chloroform, Eisessig und Petroläther.

Alle seine Lösungen sind zunächst farblos, nehmen aber bereits im Verlauf einer halben Minute einen deutlich grünblauen Ton an diese Farbe vertieft sich — *ohne dass sich die Temperatur ändert* — mehr und mehr, sodass die ursprünglich wasserhelle Lösung nach 8—10 Minuten langem Stehen bei mittlerer Temperatur von selbst tief blau geworden ist; sie erinnert dann in ihrer Nuance an Fehling'sches Reagens. Erwärmt man die frisch bereitete Lösung, so

¹⁾ Aeltere, aber bisher unveröffentlichte Beobachtungen. Bamberger.

tritt die Bläuung augenblicklich ein. Die blauen Lösungen verlieren ihre Farbe sehr langsam, erst bei vieltägigem Stehen, indem sich das in ihnen enthaltene (monomolekulare) Nitrosobutan allmählich zersetzt.

Dass sich die Lösungsfarbe »wahrer« Nitrosoverbindungen beim Erhitzen ändert, ist eine öfters beobachtet Erscheinung; das Neue beim Nitrosobutan besteht darin, dass diese Aenderung auch bei constant gehaltener Temperatur erfolgt; Erhöhung der Letzteren beschleunigt nur das auch ohnedies auftretende Phänomen. Die durch Erwärmen gebläuten Lösungen behalten ihre Farbe beim Abkühlen bei.

Molekulargewicht des Nitrosobutans.

Wie die Untersuchungen von Piloty¹⁾, Julius Schmidt²⁾ sowie Bamberger und Rising³⁾ mit Bestimmtheit voraussehen liessen, ist der Wechsel in der Farbe des Nitrosobutans durch einen Wechsel seines Molekularzustandes bedingt. Die einfache, der Formel C_4H_9NO entsprechende Molekel ist blau, die Doppelmolekel $C_8H_{18}N_2O_2$ farblos. Wir haben diese Beziehungen zwischen Molekulargewicht und optischen Eigenschaften mit aller nur wünschenswerthen Schärfe feststellen können, indem wir den zeitlichen Verlauf der Molekulargewichtsabnahme in einer benzolischen Nitrosobutanlösung — Hand in Hand mit Beobachtung der Farbe — kryoskopisch messend verfolgten. So lange die Lösung farblos war, erwies sich das in ihr enthaltene Nitrosobutan als bimolekular; die schwach bläuliche Lösung ergab bereits niedrigere Werthe, und in dem Maasse, wie sich die Farbe vertiefte, sank das Molekulargewicht beständig, um beim intensivsten Blau der Lösung sein Minimum und damit zugleich die Constantz zu erreichen. Die erste Ablesung konnte bereits nach einer Minute in der alsdann noch fast ungefärbten Lösung geschehen; nach drei bis dreieinhalb Stunden war keine Zunahme der Depression mehr constatirbar. Indem wir in Bezug auf die Einzelheiten der Versuche auf die Seligman'sche Dissertation⁴⁾ verweisen, theilen wir unsere Zahlenergebnisse in tabellarischer und graphischer Form mit.

In ähnlicher Weise wie wir haben auch O. Piloty⁵⁾ und Jul. Schmidt⁶⁾ die molekularen Zustandsänderungen ihrer Nitrosokörper an der Hand kryoskopischer Beobachtungen messend verfolgt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 456 [1898].

²⁾ ibid., 33, 875 [1900] u. 35, 2324 [1902].

³⁾ ibid. 34, 3877 [1901].

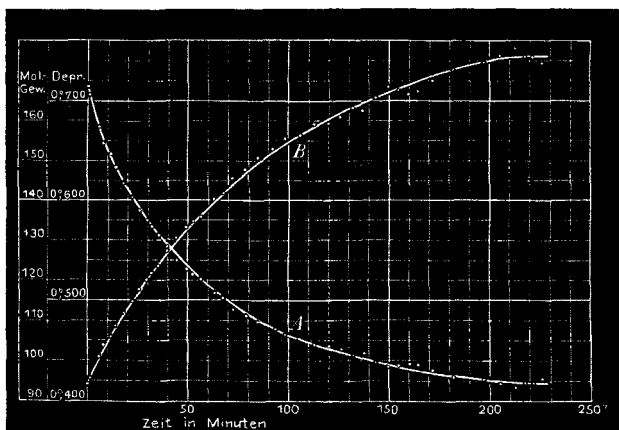
⁴⁾ Zürich (1902); Druck von Zürcher u. Furrer.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 456 [1898]; 35, 3100 [1902].

⁶⁾ Diese Berichte 35, 2331 [1902].

Mol.Gew. Ber. für $C_4H_9NO = 87$. Ber. für $C_8H_{18}N_2O_2 = 174$.

Min.	Depr.	Mol.-G.	Min.	Depr.	Mol.-G.	Min.	Depr.	Mol.-G.
1	0.422 ^o	166.3	52.5	0.578 ^o	121.4	137.5	0.689 ^o	101.9
5.5	443	158.4	56.5	583	120.4	143.5	703	99.8
8	455	154.3	63	601	116.8	149.5	713	98.5
11.5	463	151.6	67.5	607	115.6	154.5	710	98.9
14	474	148.1	72.5	622	112.8	160	706	99.4
18	487	144.2	79	631	111.3	164.5	709	99.0
22	499	140.7	85	641	109.5	171.5	720	97.3
25.5	511	137.4	92.5	651	107.8	182	731	96.0
29.5	521	134.8	98.5	661	106.2	197	737	95.2
32	527	133.2	105.5	665	105.5	205	744	94.3
35.5	534	131.4	112.5	676	103.9	212.5	751	93.5
39.5	548	128.0	120	677	103.7	217.5	744	94.3
44.5	562	124.9	126	683	102.8	221.5	743	94.5
49	572	122.8	132	693	101.3	226	737	95.2

Substanz 0.2049 g. — Benzol 14.59 g. — $K = 50$. B ist die Depressionscurve, A ist die Molekulargewichtcurve.

Ob die Depolymerisation auch in den von diesen Autoren beobachteten Fällen bei constant gehaltener Temperatur, also lediglich als Function der Zeit³⁾, erfolgt, ist aus den betreffenden Abhandlungen nicht zu entnehmen.

Einfluss des Sonnenlichts auf den Molekularzustand und die Farbe des Nitrosobutans.

Sonnenlicht hemmt die Depolymerisation der Doppelmolekel, wirkt also dem Blauwerden der farblosen Lösung entgegen:

³⁾ Hr. Dr. Jul. Schmidt, dem wir mittheilten, dass die Lösung unserer Nitrosoparaffine beim Stehen auch ohne Temperaturänderung allmählich blau (depolymerisirt) wird, prüfte darauf hin seine Nitrosokörper und fand bei ihnen unsere Beobachtungen bestätigt.

Die Lösung von 0.03 g Nitrosobutan in 1 ccm Benzol wurde getheilt in A und B. A wurde 10 Minuten lang der Sonne exponirt, B blieb die gleiche Zeit im Dunkeln; ein grösseres Wasserreservoir hielt in beiden Fällen die Temperatur auf etwa 10°. B war nach der angegebenen Zeit dunkelazurblau, A fast farblos wie am Anfang. Dass dieses Resultat nicht etwa auf vollständiger Zerstörung der Nitrosobutanmolekel durch die Sonnenstrahlen beruht, geht daraus hervor, dass A bei nachträglicher Erwärmung ebenso tiefblau wurde wie B.

Polymerisirende Wirkungen des Sonnenlichts sind seit längerer Zeit bekannt und erst kürzlich von Neuem durch Ciamician und Silber¹⁾ festgestellt worden.

Im Verlauf längerer Zeit (mehrerer Tage) zersetzen sich, wie bereits angedeutet, die Lösungen des Nitrosobutans vollständig unter Einbusse ihrer blauen Farbe; diese Zersetzung wird durch Lichtstrahlen erheblich beschleunigt. Die blaue Lösung des monomolekularen Nitrosobutans erweist sich viel empfindlicher gegen Insolation als die farblose Lösung der polymerisirten Molekel; dies beweist folgender Versuch mit der wieder in gleiche Theile A und B zerlegten Lösung:

A wurde farblos, wie es war, sofort der Sonne ausgesetzt; B ebenfalls, aber zuvor durch kurzes Erwärmen depolymerisirt und dadurch gebläut. Dauer der Exposition in beiden Fällen 15 Minuten; B war sehr stark verblasst und wurde beim Erwärmen nur noch schwach grün, enthielt also nur noch ganz wenig Nitrosobutan; die Farbe von A war schwach grünlich, schlug aber beim Erhitzen in tiefes Azur um.

Mit wenig concentrirter Schwefelsäure übergossen, verpufft Nitrosobutan; daher tritt die Liebermann'sche Reaction nicht typisch auf²⁾. Die Farbe der auf bekannte Weise hergestellten alkalischen Lösung ist nämlich nicht tiefblau, sondern hellblau oder auch bläulichgrün; offenbar nuanciren Zersetzungsproducte den normalen Farbenton.

Tertiäres Nitrobutan, (CH₃)₃C.NO₂

befindet sich in dem als R bezeichneten Rückstand der Aetherdestillation. Derselbe bildet ein gelbes, dampffüchtiges, etwas stechend riechendes Oel. Dass dasselbe auch nach der Reinigung mit Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 35, 4128 [1902]. S. auch die dortigen Literaturangaben und den Uebergang von Styrol in Metastyrol (Blyth und Hofmann, Ann. d. Chem. 53, 314).

²⁾ Beim Nitrosoisopropylaceton (s. später) tritt sie typisch auf.

dampf neben Nitrobutan noch andere Stoffe (vermuthlich daraus entstandenes Butylcarbinol) enthält, geht aus seiner Unfähigkeit zum Erstarren ¹⁾ und aus seinem zu geringen Stickstoffgehalt hervor (10.21 und 10.05 pCt.; für Nitrobutan ber. 13.61 pCt.). Die Gegenwart des Nitrokörpers ergibt sich mit Sicherheit aus folgenden Thatsachen:

1. Zinkstaub und heisse Salzsäure erzeugen Butylamin (charakteristisch riechende, lakmusbläuende Dämpfe).

2. Zinkstaub und verdünnte, kalte Salmiaklösung reduciren zu dem an seiner Wirkung auf Fehling's Reagens erkennbaren Butylhydroxylamin.

Die

Oxydation des tertiären Amylamins $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}.\text{NH}_2$

wurde ähnlich wie die des Butylamins ausgeführt.

Zum Nachweis des zunächst entstehenden

Tertiären Amylhydroxylamins, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}.\text{NH}.\text{OH}$,

kamen in Anwendung: 1 g Amylamin, 5 ccm Aether, 5 g Eis und 12 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (0.114 g Sauerstoff). Der Aether färbte sich sehr allmählich schwach blau, während die Temperatur auf $5-10^\circ$ stieg. Nach zwei Minuten wurde die obere, himmelblaue Schicht abgehoben und die untere nochmals ausgeäthert; das zweite Extract war dunkelblau, viel intensiver gefärbt als das erste — ein Beweis, dass die Oxydation des Amylhydroxylamins zum Nitrosopentan noch im Gang war. Nachdem die Lösung noch zwei Mal möglichst rasch mit Aether ausgeschüttelt war, wurden sämmtliche Extracte vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, durch Distillation vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand zur Entfernung des Amylamins und des in tiefblauen Tröpfchen übergehenden Nitrosopentans kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt. Die zurückbleibende Lösung enthielt die in der Ueberschrift bezeichnete Hydroxylaminbase, denn sie reducirte Fehling's Lösung sehr stark schon in der Kälte, schied auf Zusatz von Schwefelsäure und Bichromat Nitrosopentan in Krystallen ab und gab mit Diazoniumchlorid eine gelbe, krystallinische, in verdünnter Salzsäure nicht lösliche Fällung, welche zufolge ihrer typischen Eisenreaction (intensiv indigblaue Färbung) nur ein Azohydroxyamid, $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}.\text{N}(\text{OH}).\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5]$, sein konnte.

¹⁾ Ueber den Schmelzpunkt des Nitrobutans s. diese Berichte **26**, 132 [1893].

Tertiäres Nitrosopentan, (CH₃)₂(C₂H₅)C.NO.

Von einer Lösung von 10 g Amylamin in 50 ccm Aether wurden jeweilen 6.3 ccm in einen 10 g Eis enthaltenden Scheidetrichter gegeben und nach Zusatz von je 16.5 ccm Sulfomonopersäurelösung (0.157 g Sauerstoff) unter Verschluss dauernd geschüttelt. Nach etwa zwei Minuten war die ätherische Schicht schwach bläulich, nach 6 Minuten tief azurblau. Sie wurde alsdann abgehoben, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und im Uebrigen wie beim Nitrosobutan verfahren. Bei der geringeren Flüchtigkeit des Nitrosopentans gelang es, den vereinigten Aetherextracten unter Benutzung einer Bredt'schen 6 Kugel-Colonne das Lösungsmittel auf erwärmtem Wasserbade zu entziehen, ohne dass sich erhebliche Mengen des Nitrosokörpers mit demselben verflüchtigten; das Condensat war nahezu farblos. Sobald das Volumen der hinterbleibenden Lösung nur noch 10 ccm betrug, wurde die Operation unterbrochen, das Destillat unter denselben Vorsichtsmaassregeln ebenfalls fractionirt, bis das nicht Uebergegangene nur mehr 5 ccm einnahm und die vereinigten Rückstände — eine tiefblaue Lösung von der Farbe des Kupferoxydammoniaks — in der beim Nitrosobutan beschriebenen Weise mittels Druckluft vom Rest des Aethers befreit. Kurz nach dem Einleiten des Gasstroms begann das Nitrosopentan in glasglänzenden, wasserhellen Täfelchen an den Wandungen der Schale auszukrystallisiren. Auch nach vollständiger Entfernung des Aethers behielt der Rückstand eine grünblaue, offenbar von beigemengtem (lösend wirkendem) Nitropentan herrührende Farbe; eine vollständige Abtrennung des Nitrosokörpers mittels Aetherdampf wie beim Nitrosobutan war beim Homologen wegen seiner geringeren Flüchtigkeit nicht durchführbar.

Der in der Schale zurückbleibende Krystallbrei wurde mit einem Hornspatel auf Thon trocken gepresst und bildete dann schneeweisse Nadeln oder auch glasglänzende, farblose Säulchen von angenehmem, campherartigem Geruch. Ausbeute aus 10 g Base 0.39 g; 8.5 g unverändertes Amylamin konnten zurücktitrirt werden.

Nitrosopentan löst sich in allen organischen Solventien einschliesslich Petroläther leicht, jedoch kaum in Wasser auf; die zunächst farblosen Lösungen werden beim Stehen im Laufe von 8—10 Minuten (gewöhnliche Zimmertemperatur) dunkelblau. Die Erscheinungen sind dieselben wie beim Nitrosobutan; auch hier erfolgt die Depolymerisation ohne Temperaturänderung lediglich beim Stehen. Temperaturerhöhung wirkt stark beschleunigend.

Im offenen Röhrchen erhitzt, schmilzt Nitrosopentan bei 50—50.5° (Bad 47.5°) zu einem im ersten Augenblick nicht ganz klaren, tiefblauen Oel; nach einigen Secunden hellt sich dasselbe, ohne dass die

Temperatur gesteigert zu werden braucht, zu einer völlig durchsichtigen Flüssigkeit auf. Wird das Bad auf etwa 70° erhitzt, so destillirt die Substanz im Verlauf weniger Minuten in die kälteren Theile der Capillare, in denen das blaue Oel alsbald zu blendend weissen Krystallen erstarrt.

Im geschlossenen Röhrchen liegt der Schmelzpunkt ebenso, der Siedepunkt erheblich höher.

0.1531 g Subst.: 0.3309 g CO₂, 0.1483 g H₂O.

C₅H₁₁NO. Ber. C 59.40, H 10.89.

Gef. » 58.95, » 10.76.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

Die erste Ablesung gelang 45 Secunden nach dem Einwerfen der Substanz und ergab fast genau den der Doppelmolekel entsprechenden Werth; erst nach 7 Stunden war derselbe auf die Hälfte gesunken.

Substanz 0.1747 g. — Benzol 13.78 g. — K = 50.

Mol.-Gew. Ber. für C₅H₁₁NO = 101. Ber. für C₁₀H₂₂N₂O₂ = 202.

Depr.	Mol.-G.	Zeit	Depr.	Mol.-G.	Zeit
0.315 ⁰	201.2	45 Sec.	398	159.3	41 Min.
330	192.1	90 »	400	158.6	44 »
350	181.1	5 Min. 30 Sec.	405	156.5	48 »
367	172.8	13 Min.	410	154.6	52 »
365	173.7	17 »	418	151.6	56 »
370	171.3	20 »	422	150.2	60 »
372	170.4	23 »	438	144.7	70 »
372	170.4	26 »	439	144.4	76 »
380	166.8	30 »	645	98.3	7 Std. 30 Min.
389	163.0	34 »	645	98.3	7 » 35 »
391	162.1	37 »	645	98.3	7 » 40 »

Tertiäres Nitropentan, (CH₃)₂(C₂H₅)C.NO₂.

160 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (1.76 g Sauerstoff) wurden in einem geräumigen Rundkolben nach Zugabe von 3 g Amylamin unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung bläute sich sofort unter Gasentwicklung, und im Kühler condensirte sich Nitrosopentan¹⁾ theils in blauen Oeltropfen, theils in weissen Krystallen. Sobald das Condensat farblos geworden, also das Nitroso- zu Nitro-Pentan oxydirt war, wurde Letzteres mit dem Wasser abdestillirt. Es wurde mittels Aether gesammelt (0.2 g) und durch folgende Reactionen identificirt:

1. Mit Zinkstaub und salmiakhaltigem Wasser schwach erwärmt, ging es in Pentyhydroxylamin (Fehling's Lösung reducirend und

¹⁾ Das vielleicht zweckmässiger nach dieser Methode dargestellt wird als nach der im früheren Abschnitt angegebenen.

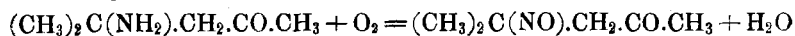
mit Diazobenzolechlorid ein eisenchloridbläuendes Phenylazohydroxyamid liefernd) über.

2. Zinkstaub und heisse Salzsäure reducirten zu Amylamin (charakteristisch riechende, stark basische Dämpfe).

Oxydation des Diacetonamins, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Sowohl tertiäres Butylamin wie Amylamin ergaben nur geringe Ausbeuten an den entsprechenden Nitrosoparaffinen. Die Ursache dieses unbefriedigenden Ergebnisses liegt in der Flüchtigkeit der Letzteren und den dadurch bedingten Verdunstungsverlusten, vor Allem aber in der Einwirkung der während der Reaction entstehenden Schwefelsäure auf die Amine; Letztere werden in die Sulfate verwandelt und auf diese Weise, da die Kationen der Basen sehr oxydationsbeständig sind, dem Angriff des Caro'schen Reagens entzogen. Ein Zusatz von Aetzlauge während der Oxydation ist ausgeschlossen, weil die Sulfomonopersäure durch Hydroxylionen zu rasch zerstört wird, als dass sie sich genügend oxydativ bethätigen könnte.

Bei dem verhältnissmässig leicht zugänglichen Diacetonamin liegen die Verhältnisse in jeder Beziehung günstiger. Der daraus erhaltliche Nitrosokörper ist ausserordentlich viel weniger flüchtig als Nitrosopentan und Nitrosobutan, und die Base selbst wird erheblich rascher oxydirt als die beiden Alkylamine — so rasch, dass man in diesem Falle die Sulfomonopersäure unbedenklich auch bei Gegenwart von Hydroxylionen zur Wirkung bringen kann; die Reaktionsgeschwindigkeit der Letzteren gegenüber dem Caro'schen Reagens ist offenbar geringer als diejenige des Diacetonamins. Unter Benützung dieser Vortheile gelingt es leicht, 60 pCt. der nach der Gleichung



berechneten Menge an reinem

Tertiär-Nitrosoisopropyl-Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$,

zu erhalten.

10 g des feingepulverten Diacetonaminoxalats, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, wurden in einem 1000 ccm fassenden Scheidetrichter mit 50 ccm neutraler, gut gekühlter Sulfomonopersäurelösung¹⁾ (= 0.384 ccm activem Sauerstoff) und mit 50 ccm Aether überschichtet und unter beständigem Schütteln und unter zeitweiligem Eiszusatz im Verlauf von etwa 6 Minuten mit doppelt normalem Natron bis zu bleibender Alkalität (wozu ca. 50 ccm in 6—7 Portionen verwendet

¹⁾ Diese wird jedesmal in einem Guss zugefügt.

wurden) vermischt. Der Aether färbt sich allmählich azurblau. Nach 5 Minuten weiteren Schüttelns erfolgt erneute Zugabe von 50 ccm Caro'schem Reagens, etwas Eis und Natronlauge (etwa 30 ccm in 4 Portionen innerhalb 4—5 Minuten) bis zu dauernder alkalischer Reaction. Nachdem die Lösung nochmals mit 80 ccm Sulfomonopersäure versetzt ist, wird sie wieder unter Schütteln mit Natron (40—50 ccm in 6—7 Portionen im Verlauf von 5 Minuten) überalkalisirt, nach 3 Minuten weiteren Schüttelns von der intensiv blauen Aetherschicht A_1 abgelassen und Letztere mit 5 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure (S_1) gewaschen. Die wässrige Lösung wird mit 50 ccm Aether (A_2) ausgeschüttelt, dann mit S_1 vereinigt, mit 20 ccm Aether, 25 ccm Sulfomonopersäure und portionenweise mit etwa 30 ccm Natronlauge und etwas Eis (bis zur bleibenden Alkalität) innerhalb 5 Minuten versetzt. Der Aether nimmt wieder eine tiefblaue Farbe an. Nach 5 Minuten langem Schütteln wird die Lösung abgelassen und die Aetherschicht (A_3), nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure (S_2) gewaschen ist, mit A_1 und A_2 vereinigt. Die wässrige, zu S_2 gefügte Flüssigkeit giebt bei nochmaliger Behandlung mit 20 ccm Sulfomonopersäurelösung, 20 ccm Aether und 10 ccm Lauge nur noch geringe Mengen des Nitrosokörpers, welche durch wiederholtes Ausäthern gesammelt und mit den übrigen Antheilen gemeinsam verarbeitet werden.

Die vereinigten, dunkelblau gefärbten Aetherextracte werden, nachdem sie durch verdünnte Schwefelsäure vollständig vom Diacetonamin befreit sind, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und unter Benutzung einer Bredt'schen Colonne vom grössten Theil des Aethers durch Destillation befreit; ein Theil des Nitrosoisopropylacetons krystallisirt nach kurzem Stehen in tadelloser Reinheit aus. Der Rest hinterbleibt nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels als öldurchsetzte, durch Aufstreichen auf Thon unschwer zu reinigende Krystallmasse. Gesamtausbeute 3.5 g vom Schmp. 75.5°.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am meisten siedender Petroläther, welcher den Nitrosokörper beim Erkalten sehr reichlich und in prächtigen Formen absetzt. Man vermeide übrigens, Lösungen dieses Körpers, wenn er nicht ganz rein ist, unnöthig lange stehen zu lassen, da sich dieselben allmählich unter Bildung eines äusserst stechend riechenden Oeles zersetzen. In starrem Zustand hat sich die Substanz viele Monate lang unzersetzt aufbewahren lassen; wenn sie rein ist, hält sie sich auch in Lösung längere Zeit unversehrt.

0.1476 g Sbst.: 0.3014 g CO_2 , 0.1144 g H_2O . — 0.1139 g Sbst.: 0.2332 g CO_2 , 0.0911 g H_2O . — 0.1147 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 716.5 mm). — 0.1089 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 716.5 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 55.81, H 8.52, N 10.85.

Gef. » 55.69, 55.96, » 8.61, 8.88, » 10.97, 10.91.

Nitrosoisopropyl-Aceton ist auf anderem Wege bereits von Harries und Jablonski¹⁾ dargestellt und folgendermassen beschrieben worden:

Weisse, dicke Prismen, die . . . mit blauer Farbe bei 75—76° schmelzen. Ausserordentlich flüchtig und von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Gegen concentrirte, warme Natronlauge beständig und darin unlöslich; wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Gasentwicklung zerstört. Liefert Liebermann's Reaction. . . In Rücksicht auf die Untersuchungen von Hrn. Piloty haben wir diese Verbindungen nicht weiter verfolgt, behalten uns aber vor, später wieder darauf zurückzukommen.

Da seit dieser Bemerkung $4\frac{3}{4}$ Jahre verflossen sind, glauben wir die Charakteristik der HHrn. Harries und Jablonski durch folgende Zusätze ergänzen zu dürfen:

Nitrosoisopropyl-Aceton bildet wasserhelle, farblose, glasglänzende Tafeln vom Schmp. 75.5°, über welche Hr. Henz uns Folgendes mittheilt:

System: triklin.

Annähernd rechtwinklige Tafeln. Winkel $91\frac{1}{2}^\circ$. Auslöschungswinkel ca. 20 zur Diagonale der Tafeln. Auf der Fläche der Tafel Austritt einer negativen Bisectrix.

Die Krystalle lösen sich in den üblichen organischen Mitteln sehr leicht schon in der Kälte, in Petroläther erst beim längeren Erhitzen reichlich auf. Alle diese Lösungen sind, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt werden, farblos, werden aber beim Stehen, ohne dass die Temperatur erhöht wird — nicht zu intensive Belichtung vorausgesetzt — allmählich, beim Erhitzen fast momentan tief blau. Das Verhalten stimmt genau mit dem des Nitroso-Butans und -Pentans überein, auch insofern, als beim Nitrosoisopropylaceton ebenfalls die Bläuung (Depolymerisation) lediglich als Function der Zeit erfolgen kann. Heisses Wasser löst den Nitrosokörper leicht auf und scheidet ihn zum grossen Theil als blaues, allmählich zu farblosen Krystallen erstarrendes Oel wieder ab. Die wässrige, bei Zimmer-temperatur hergestellte Lösung ist farblos und bleibt es — wenigstens nahezu — auch bei mehrtägigem Stehen (im Dunkeln); eine derartige Lösung hatte selbst nach 35 Tagen eine nur schwach blaue Farbe angenommen, wurde aber, als sie erhitzt wurde, rasch intensiv blau — ein Beweis, dass sich die bimolekulare Form während dieser langen Zeit im Wesentlichen unverändert erhalten hatte. Uebrigens bläut sich die wässrige Lösung auch beim Kochen nicht augenblicklich, sondern

¹⁾ Diese Berichte 31, 1379 [1898]. Beiläufig bemerkt, wurde uns die Arbeit dieser Herren erst nach Abschluss und Niederschrift unserer Versuche bekannt.

erst im Verlauf von 15—20 Secunden. Wasser erhält also die Doppelmolekel auffallend viel länger als die organischen Medien.

Die Reihenfolge der Geschwindigkeiten, als welcher diese die Dissociation herbeiführen, ist unerwartet und entspricht nicht derjenigen der Dielektrizitätsconstanten:

Beim Vergleich (zunächst völlig farblos) gleichprocentiger Lösungen in Eisessig (I), Essigsäureäthylester (II), Chloroform (III) und Aceton (IV) zeigten sich II und IV schon nach etwa 2 Minuten tief blau, I und III wurden es erst nach längerem Stehen¹⁾.

Ferner wurden aequimolekulare Lösungen in Benzol (I), Holzgeist (II) und Eisessig (III) verglichen. I bläute sich weitaus am schnellsten, dann folgte in grossem Abstand II und bald hinterher III.

Die dissociationshemmende Wirkung des Wassers zeigte sich darin, dass Lösungen des Nitrosoisopropylacetons in 100-procentiger Essigsäure und namentlich 100-procentiger Ameisensäure sich ausserordentlich viel länger farblos halten, wenn man ihnen eine geringe Menge Wasser hinzufügt.

Das Sonnenlicht wirkt der Depolymerisation entgegen (z. B. in benzolischer Lösung); die Erscheinungen sind die bereits beim Nitrosobutan beschriebenen, treten aber hier noch prägnanter auf.

Dass die farblosen Lösungen Doppelmolekeln, die blauen Lösungen einfache Molekeln enthalten, ergibt sich aus folgenden, kryoskopisch ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen:

I. Ablesung nach 30 Secunden. Lösung noch farblos.

0.1393 g Sbst.: 11.52 g Benzol, Depr. 0.235°, K = 50.

(C₆H₁₁NO)₂. M. Ber. 258. Gef. 257.3.

II. Ablesung nach 10 Minuten langem Erwärmen und nochmals nach dreistündigem Stehen. Lösung tief blau.

Depression 0.455°, 0.455°.

C₆H₁₁NO. M. Ber. 129. Gef. 132.8.

Die farblose wässrige Lösung des Nitrosoisopropylacetons ist — wie der starre Körper — vollständig geruchlos, die blaue riecht (auch in der Kälte) stechend scharf. Man kann die beiden Molekularzustände des Nitrosoisopropylacetons also sowohl mit dem Auge wie mit der Nase unterscheiden. Das gilt auch für die Lösung in organischen Mitteln, z. B. in Benzol.

Auch in Bezug auf Löslichkeit sind beide Modificationen scharf unterschieden. 1 cg des monomolekularen Nitrosokörpers (den man durch Schmelzen der farblosen Krystalle und rasches Abkühlen als dunkelblaues Oel erhält) löste sich spielend mit der ihm eigenen Farbe in wenigen Tropfen kalten Petroläthers, die bimolekularen, farblosen Krystalle kaum merkbar. Aus der sehr concentrirten, blauen, petrol-

¹⁾ Die Reihenfolge ist also anders als sie Jul. Schmidt beim Trime-thyläthylennitrosit beobachtet hat (diese Berichte 35, 2332 [1902]).

ätherischen Lösung schied sich nach einigem Stehen auch bei constant gehaltener Temperatur — also in Folge von Polymerisation — das Bisnitrosoisopropylacetone in farblosen Prismen aus.

Wie beim Nitrosobutan widersteht auch bei Letzterem die Doppel-molekel der zerstörenden Wirkung des Sonnenlichts sehr viel länger als die einfache.

Der Biskörper besitzt keine merkbare Dampfspannung, daher man die farblosen Krystalle ohne Gewichtsverlust (z. B. 48 Stunden lang) im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure aufbewahren kann. Die einfache Molekel ist leicht flüchtig und geht mit Wasserdampf sehr reichlich, mit Aetherdämpfen in geringer Menge über.

Ein weiterer Unterschied der beiden, durch ihr Molekulargewicht unterschiedenen Formen des Nitrosoisopropylacetons besteht im Verhalten gegen Ameisensäure. Die Lösung der Krystalle in Ameisensäure beliebiger Concentration ist zunächst vollkommen farblos und bleibt es auch Stunden lang, wenn etwas Wasser zugegen ist — z. B. bei Verwendung 90-procentiger Säure. Lösungen in absoluter Ameisensäure dagegen bläuen sich bald und entwickeln *in gleichem Maasse* Kohlendioxyd und Stickstoff enthaltende Gase. Der gleiche Vorgang — Bläuung und gleichzeitige Gasentwicklung — findet bei längerem Stehen auch in wasserhaltiger Ameisensäure statt. Wärmt man die farblose Lösung¹⁾ vorsichtig mit einem Stichflämmchen an, so erfolgt die Depolymerisation (Bläuung) plötzlich und ebenso plötzlich die Gasentwicklung, die daher unter diesen Umständen den Charakter explosionsartigen Aufwallens annimmt. Im Reagensglas beobachtet man die Erscheinung am sichersten, wenn man den Boden desselben an einer Stelle mit einem stark erhitzten Glasstab berührt.

Wie man sieht, sind Depolymerisation und Zersetzung durch Ameisensäure ursächlich mit einander verknüpft; die monomolekulare Form wirkt viel rascher oxydirend auf letztere ein als die bimolekulare. Daher kommt es, dass das Blau in der erwärmten Lösung verblasst, unmittelbar nachdem die Gasentwicklung eingesetzt hat, und dass es bei genügend langer Einwirkung der Ameisensäure ganz verschwindet.

Das geschmolzene und schnell abgekühlte, noch blaue (also monomolekulare) Nitrosoisopropylacetone löst sich mit tiefblauer Farbe in Ameisensäure auf; diese Lösung entfärbt sich in Folge der Reducionswirkung der Säure je nach der Temperatur mehr oder minder rasch.

In einzelnen Fällen — durchaus nicht immer — liess sich auch Kohlenoxyd in dem Gasgemisch nachweisen. Es scheint also, als ob die Depolymerisation des Nitrosoisopropylacetons unter gewissen Um-

¹⁾ Z. B. eine 10-procentige Lösung in 90-procentiger Ameisensäure.

ständen den Zerfall der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser auslösen könne.

Auch die farblosen Lösungen von Nitrosobutan, Bistrimethyläthylennitroso-Chlorid¹⁾ und -Bromid¹⁾, sowie Bistrimethyläthylennitrosat¹⁾ zersetzen sich, wenn sie erhitzt werden, im Augenblick des Blauwerdens unter stürmischer Gasentwicklung.

Die Angabe von Harries und Jablonski, dass Nitrosoisopropylaceton »gegen concentrirte warme Natronlauge beständig« sei, können wir nicht bestätigen; wir fanden vielmehr, dass verdünnte wie concentrirte Aetzlaugen den Nitrosokörper in der Wärme ziemlich rasch zersetzen. Beim Verreiben mit doppeltnormalem Natron werden die Krystalle bald unter Entwicklung des Mesityloxydgeruchs schon bei gewöhnlicher Temperatur halbweich, um sich schliesslich zu einem blauen, allmählich farblos werdenden Oel zu verflüssigen.

Auch heisse verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Nitrosoisopropylaceton schnell.

Die

Oxydation des Triphenylmethyl-amins $(C_6H_5)_3C.NH_2$

mittels Sulfomonopersäure gelang auf keine Weise, was im Hinblick auf die stark ausgesprochene Oxydationsfähigkeit der trialkyilirten Methylamine bemerkenswerth ist. Die Ursache der Widerstandsfähigkeit der Triphenylbase wird vermuthlich in sterischen Verhältnissen zu suchen sein.

Wir schliessen die Beschreibung unserer Versuche mit der Bemerkung, dass die Oxydation einer Amin- zur Hydroxylaminbase



bisher nur in denjenigen Fällen gelungen ist, in welchen die Aminogruppe mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist —, dann allerdings sowohl in der aromatischen wie in der Fett-Reihe. Alle Versuche, aus Methylamin, Aethylamin oder Benzylamin das entsprechende Hydroxylamin zu erhalten, sind fehlgeschlagen²⁾, obwohl wir die Bedingungen zu stufenweiser Oxydation so günstig wie möglich gestalteten. Vermuthlich ist die Oxydationsgeschwindigkeit der Hydroxylaminbasen vom Typus $(R)(R_1)(R_2)C.NH(OH)$ verhältnissmässig gering.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ welche wir der Freundlichkeit von Hrn. Jul. Schmidt verdanken.

²⁾ Vergl. die Dissertation von R. Seligman.