

dazu geführt, Trimethyläthylen-Nitrosit, -Nitrosat und -Nitrosochlorid sehr einfach als Nitrosoverbindungen aufzufassen, welchen die früher von mir aufgestellten Formeln zukommen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

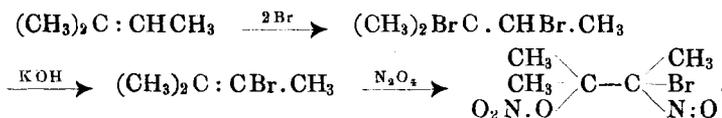
316. Julius Schmidt und Percy C. Austin:

Ueber das Monobromtrimethyläthylennitrosat<sup>1)</sup> [2-Methyl-3-Brom-3-Nitrosobutanol(2)-Nitrat].

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Die Verbindung hat Wallach<sup>2)</sup> schon vor längerer Zeit in unreinem Zustande in Händen gehabt.

Das für die Darstellung des Nitrosats nothwendige Monobromtrimethyläthylen haben wir in analoger Weise bereitet wie Wallach<sup>2)</sup>. Es ist nicht nothwendig, dasselbe in vollkommen reinem Zustande zu isoliren. Man stellt zunächst durch Addition von Brom an Trimethyläthylen<sup>3)</sup> das Dibromtrimethyläthylen her und zersetzt dasselbe mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali. Das entstehende, in Wasser unlösliche Oel besteht aus einem Gemenge. Die zwischen 110° und 130° siedende Fraction desselben ist am reichsten an Monobromtrimethyläthylen und liefert beim Behandeln mit nitrosen Gasen das Nitrosat in unreinem Zustande:



Zu 100 ccm = 67 g in der Kältemischung gut gekühltem Trimethyläthylen lässt man allmählich 154 g ebenfalls in einer Kältemischung gekühltes, reines, trocknes Brom tropfen. Trotz der guten Kühlung ist eine Bromsubstitution nicht ganz zu verhüten, und es entweichen fortwährend geringe Mengen von Bromwasserstoff. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird die schwach rothbraune Flüssigkeit mit einer Lösung von 54 g Aetzkali in 500 ccm 96-procentigem Alkohol versetzt, wobei sich sogleich reichliche Mengen von Bromkalium abscheiden. Das Filtrat vom Bromkalium wird im geräumigen Scheidetrichter mit 1500 ccm Wasser vermischt.

<sup>1)</sup> Man vergleiche die vorstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **241**, 312 [1887].

<sup>3)</sup> Auch das billigere Amylen kann Verwendung finden, doch werden die Ausbeuten dann geringer.

Das ausfallende schwere Oel sammelt sich im Verlauf von mehreren Stunden im unteren Conus des Scheidetrichters an. Es wird abgezogen, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und fractionirt destillirt.

Die zwischen 110° und 130° übergende Fraction — ein farbloses, schweres Oel — besteht vorwiegend aus Monobromtrimethyläthylen, enthält aber auch höher bromirte Producte, wie eine Brombestimmung zeigte.

0.2850 g Sbst.: 0.3939 g AgBr.

$C_5H_9Br$ . Ber. Br 53.69. Gef. Br 53.83.

Zur Gewinnung des Nitrosats werden in dieses Oel unter guter Kühlung mit einer Kältemischung bis zur Sättigung in langsamem Strome die nicht getrockneten Gase eingeleitet, die sich beim Erwärmen von concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45) mit arseniger Säure entwickeln. Zunächst färbt sich das Oel blau, und alsbald beginnt die Abscheidung blauer Krystalle. Man lässt die Masse in der Kältemischung stehen, bis die Menge der Krystalle nicht mehr zunimmt, was meistens mehrere Stunden dauert. Alsdann wird der blaue Krystallbrei auf Thon abgesogen und mit Ligroïn gewaschen.

Man erhält so aus 100 ccm = 67 g Trimethyläthylen 5–7 g ultramarinblauer Krystalle, die sich beim Erwärmen von etwa 120° abersetzen und dabei in eine weisse Substanz übergehen, die dann bei ca. 210° unter Gasentwicklung schmilzt.

Diese Krystalle sind aber kein reines Monobromtrimethyläthylennitrosat, sondern enthalten, was mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials nicht befremden kann, höher bromirte Producte. Die Analyse des Präparates zeigt das ganz deutlich.

0.1478 g Sbst.: 0.1256 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ . — 0.1360 g Sbst.: 11.6 ccm N (17.5°, 744 mm). — 0.2375 g Sbst.: 0.2174 g AgBr.

$C_5H_9O_4N_2Br$ . Ber. C 24.89, H 3.73, N 11.61, Br 33.19.

Gef. » 23.17, » 3.73, » 9.69, » 38.95<sup>1)</sup>.

Von diesen bromreicheren Beimengungen kann die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn (vom Sdp. 70–80°) befreit werden. Es ist das eine schwierige, mühsame und verlustreiche Operation. Schwierig, weil die Substanz gegen höhere Temperatur empfindlich ist und deshalb eine längere Berührung mit dem heißen Lösungsmittel zur Zersetzung führt. Die fein verriebenen Krystalle werden deshalb in siedendem Ligroïn möglichst rasch aufgelöst, und die Lösung wird in einer Kältemischung rasch abgekühlt. Mühsam ist die Ope-

<sup>1)</sup> Fast die gleichen Zahlen hat Wallach bei der Analyse des von ihm dargestellten Präparates erhalten. Man vergl. Ann. d. Chem. 241, 313 [1887].



Das reine

Monobromtrimethyläthylennitrosat,  
(O<sub>2</sub>N.O)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.CBr(CH<sub>3</sub>)(NO),

ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, sehr löslich. Aus Letzterem krystallisirt es in hellblauen, gefiederten Nadeln, die flüchtig sind und stechenden Geruch besitzen. Sämmtliche Lösungen der Substanz sind intensiv blau gefärbt. Zu den nachfolgenden analytischen Bestimmungen wurde ein Präparat angewandt, das fünfmal aus Ligroin (Sdp. 70—80°) umkrystallisirt war.

0.1284 g Sbst.: 0.1170 g CO<sub>2</sub>, 0.0441 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 0.1555 g CO<sub>2</sub>, 0.0583 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 12 ccm N (11°, 733 mm). — 0.1515 g Sbst.: 15.70 ccm N (11°, 733 mm). — 0.1730 g Sbst.: 0.1333 g AgBr. — 0.1946 g Sbst.: 0.1514 g AgBr. — 0.2660 g Sbst. gaben in 46.35 g Aethylenbromid 0.280° Dp.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br.

Ber. C 24.89, H 3.73, N 11.61, Br 33.19, Mol.-Gew. 241.  
Gef. » 24.85, 24.95, » 3.82, 3.81, » 11.47, 11.58, » 32.79, 33.12, » 241.8.

Beim Erhitzen verändert sich die Verbindung allmählich von 140° ab, ohne zu schmelzen. Sie geht dabei in eine rein weisse Substanz über, die bei ca. 226° unter Entwicklung nitroser Gase zu einer fast farblosen Flüssigkeit schmilzt. Diese Substanz wird weiter unten näher beschrieben werden.

Das Nitrosat giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Man erhält beim Erwärmen desselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine blaue Flüssigkeit, die sich in Wasser mit rother Farbe löst. Uebersättigt man diese Lösung mit Alkali, so wird sie blaugrün.

Die Methoden, durch welche es gelang, das Trimethyläthylennitrosit<sup>1)</sup>, -Nitrosat<sup>2)</sup>, -Nitrosochlorid<sup>3)</sup> und -Nitrosobromid<sup>4)</sup> in die entsprechenden Desmotrop-Isomeren umzulagern, wurden mit aller Gründlichkeit und Sorgfalt auf das Monobromtrimethyläthylennitrosat angewandt. Aber es ergaben sich nicht die geringsten An-

1) J. Schmidt, diese Berichte 35, 2333 [1902].

2) Diese Berichte 35, 2336 [1902]. 3) Diese Berichte 35, 3727 [1902].

4) Ueber die diesbezüglichen Versuche, welche auf meine Veranlassung von Hrn. F. Leipprand durchgeführt wurden, soll demnächst berichtet werden. Einstweilen sei nur erwähnt, dass auch das Trimethyläthylennitrosobromid durch Erwärmen für sich oder mit Lösungsmitteln, sowie durch Behandeln mit Aethylat in das entsprechende Oxim — weisse Prismen vom Schmp. 78° — umgelagert werden kann,



zeichen dafür, dass diese Substanz in eine isomere Form übergeführt werden könne, weder durch Erwärmen für sich, noch durch Erwärmen mit Lösungsmitteln, noch durch Behandlung mit Alkali oder mit Alkoholaten.

Die für das Monobromtrimethyläthylennitrosat vorstehend angeführte Formel gründet sich — neben der Entstehungsweise der Verbindung und den Analysendaten — auf Folgendes:

1. Es gelingt, die Verbindung mit Kaliumhydroxyd derart in Wechselwirkung zu bringen, dass von dem in ihr enthaltenen  $N_2O_4$ -Rest ein Salpetersäurerest,  $O(NO_2)$ , austritt und in Gestalt von Kaliumnitrat nachgewiesen werden kann.

Also ist in der Substanz ein Salpetersäurerest anzunehmen.

2. Diejenigen Eigenschaften der Verbindung, welche man auf Rechnung der Nitrosogruppe allein zu setzen hat, sind so hervorstechender Art, dass kein Zweifel darüber herrschen kann, es liegt hier eine echte Nitrosoverbindung vor. In physikalischer Beziehung müssen angeführt werden die blaue Farbe, die Flüchtigkeit und der stechende Geruch der Substanz. In chemischer Beziehung ist diese Auffassung experimentell gesichert durch das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel. Dieselben führen leicht und glatt die Nitroso- in die Nitro-Gruppe über.

Allerdings muss gleichzeitig hervorgehoben werden, dass bei der Reduction des Monobromtrimethyläthylennitrosats mit Zinkstaub und heisser Essigsäure ausser Ammoniak nur Spuren eines basischen, organischen Productes isolirt werden konnten. Es wird also dabei, ebenso wie bei der Reduction des Trimethyläthylen-Nitrosits, -Nitrosats und -Nitrosochlorids, die Gruppe  $NO$  abgespalten, und wir verweisen bezüglich der Erklärung dieses Verhaltens auf frühere Ausführungen<sup>1)</sup>.

Ueberführung von Monobromtrimethyläthylennitrosat in Bromnitroäthylisopropylnitrat [2-Methyl-3-brom-3-nitrobutanol (2)-Nitrat].



1. Durch Erhitzen auf  $140-150^\circ$ . Diese Bildungsweise der Nitroverbindung beansprucht besonderes Interesse. Sie ist so zu deuten, dass beim Erhitzen zunächst ein geringer Theil des Nitrosats unter Abgabe von Stickstoffoxyden zerfällt, und dass diese Letzteren bei  $140-150^\circ$  das noch unveränderte Nitrosat zur Nitroverbindung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3733, 3738 [1902].

oxydiren. Es geht also hier eine Art Autooxydation vor sich, etwa wie diejenige des chlorsauren Kaliums bei höherer Temperatur, das bekanntlich in überchlorsaures Kalium, Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt. Sie gleicht ganz dem Zerfall des Nitrosoisobuttersäurenitrils beim Stehen, wobei ebenfalls das Product der Reaction die entsprechende Nitroverbindung, das Nitroisobuttersäurenitril, ist<sup>1)</sup>.

1.50 g des reinen Nitrosats wurden in einem engen Reagirglas im Schwefelsäurebade auf 145° (im Bade gemessen) erwärmt. Die blaue Verbindung wird allmählich heller, der obere Theil des Reagirglases füllt sich mit rothbraunen Gasen, und ausser einem schwachen Sublimat ist ein stechender Geruch bemerkbar. Nach etwa 20 Min. langem Erwärmen ist die ursprünglich blaue Substanz schneeweiss geworden, und die Oxydation ist beendet. Die Substanz hatte um 0.20 g an Gewicht verloren. Die resultirende Nitroverbindung ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein.

0.1450 g Sbst.: 0.1251 g CO<sub>2</sub>, 0.0504 g H<sub>2</sub>O. — 0.2565 g Sbst.: 0.1876 g AgBr. — 0.1718 g Sbst.: 15.70 ccm N (8°, 745 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 23.34, H 3.50, N 10.89, Br 31.13.  
Gef. » 23.53, » 3.86, » 10.82, » 31.12.

Das Bromnitroäthylisopropylnitrat krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, welche bei 226° unter Entwicklung nitroser Gase schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig.

II. *Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.* Auch durch directe Behandlung mit Oxydationsmitteln in Lösung kann die Nitroso- in die Nitro-Verbindung übergeführt werden. So zum Beispiel durch Kaliumpermanganat in Acetonlösung<sup>2)</sup>.

1 g des Nitrosats wurde in Aceton gelöst und eine 1-procentige Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton allmählich in die siedende Flüssigkeit unter Rückflusskühlung eingetroppt. Nachdem dauernde Röthung eingetreten war, wurde zur Entfernung des Ueberschusses von Permanganat mit wenigen Tropfen schwefliger Säure versetzt, vom Braunstein filtrirt und das Aceton verdampft.

Die zurückbleibende, weisse Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit der nach Verfahren I hergestellten Verbindung.

0.1813 g Sbst.: 0.1553 g CO<sub>2</sub>, 0.0609 g H<sub>2</sub>O. — 0.2000 g Sbst.: 18.1 ccm N (8°, 745 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 23.34, H 3.50, N 10.89.  
Gef. » 33.36, » 3.79, » 10.67.

<sup>1)</sup> Man vergl. Piloty und Schwerin, diese Berichte 34, 1865 [1901].

<sup>2)</sup> Man vergl. F. Sachs, diese Berichte 34, 497 [1901].

*III. Durch Natriumäthylat.* Bei der Behandlung des Nitrosats mit Natriumäthylat entsteht ebenfalls die Nitroverbindung, und es dürfte diese Entstehungsweise ähnlich zu deuten sein, wie die unter I angeführte.

Die blaue Lösung von 1.2 g Nitrosat in 40 ccm heissem Alkohol wurde versetzt mit der Lösung von 0.25 g Natrium in 20 ccm Alkohol. Die Flüssigkeit wurde gelb, und es schied sich ein Gemenge von Bromnatrium und Natriumnitrat ab. Das Filtrat von demselben wurde mit Wasser gefällt. Es resultirten 0.8 g der Nitroverbindung vom Zersetzungspunkt 226°.

#### Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Monobromtrimethyläthylennitrosat.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Verbindung von Kalilauge nicht verändert, während, wie früher gezeigt wurde, Trimethyläthylen-Nitrosit und -Nitrosat von derselben isomerisirt werden. Vielmehr kann sie nach einstündigem Digeriren sowohl mit Normalkalilauge als auch mit 30-procentiger Kalilauge unverändert zurückgewonnen werden.

Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge erleidet die Substanz Zersetzung.

0.5 g Substanz wurden mit 10 ccm 30-procentiger Kalilauge im Wasserbade erwärmt. Die Substanz verliert ganz allmählich die blaue Farbe, wird also nur langsam angegriffen. Es tritt ein stechender Geruch auf, und nach 1-stündigem Erhitzen ist die Substanz in eine gelblich-weiße, zähe Masse verwandelt, die nicht gereinigt werden konnte und deshalb auch nicht weiter untersucht wurde. Dahingegen wurde das Filtrat von dieser einer eingehenden Prüfung unterzogen, und es konnten in demselben mit aller Sicherheit Kaliumnitrat und Kaliumbromid nachgewiesen werden.

Es sei noch erwähnt, dass es nicht gelingt, das Monobromtrimethyläthylennitrosat mit Benzylcyanid oder mit *p*-Nitrobenzylcyanid nach der Methode zu condensiren, welche F. Sachs<sup>1)</sup> bei verschiedenen aromatischen Nitrosoverbindungen erfolgreich angewandt hat.

Stuttgart, Technische Hochschule und öffentl. chem. Lab. von Dr. Hundeshagen und Dr. Philip.

<sup>1)</sup> Man vergl. diese Berichte 32, 2341 [1899]; 33, 959 [1900]; 34, 118, 498 [1901].