

### 317. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Tetramethyläthylen.

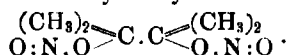
(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Wie auf Seite 1765 dieser Berichte näher ausgeführt ist, gaben die Einwände, welche Hr. A. Hantzsch gegen meine Formulirung des Trimethyläthylennitrosits erhoben hat, Veranlassung, die Einwirkung von Stickoxyden auf Tetramethyläthylen zu studiren.

Das Tetramethyläthylen verhält sich dabei völlig verschieden vom Trimethyläthylen. Die Bildung von Nitrosit oder von Nitrosat konnte nicht nachgewiesen werden. Als Hauptreactionsproduct entsteht das Tetramethyläthylen-dinitrit,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}.\text{NO}).\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{O}.\text{NO})$ . Neben diesem bildet sich in geringer Menge eine ihm isomere Verbindung, die wahrscheinlich als *symm.* Dinitro-tetramethyläthan aufzufassen ist.

Die Darstellung des Tetramethyläthylens (Sdp.  $73^\circ$  bei 760 mm) erfolgte nach der Vorschrift von Thiele<sup>1)</sup>.

Tetramethyläthylen-dinitrit,



In die mit einer Kältemischung gekühlte Lösung von 3 g Tetramethyläthylen in 10 ccm Aether leitet man bis zur Sättigung in langsamem Strome die Gase ein, die sich beim Erhitzen von Bleinitrat entwickeln<sup>2)</sup>. Nach 20–30-stündigem Stehen unter Kühlung mit fließendem Wasser wird die Aetherlösung von der geringen Menge der ausgeschiedenen Krystalle (Isomeres des Dinitrits) abfiltrirt, wiederholt mit Wasser und verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse wird auf Thon von anhaftendem Oel befreit und aus Ligroin umkrystallisirt.

Man erhält so das Tetramethyläthylendinitrit in schönen, weissen Nadeln. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie bei ca.  $160^\circ$  unter Gasentwicklung; langsam erhitzt, verflüssigen sie sich allmählich von ca.  $140^\circ$  ab unter Zersetzung.

0.1172 g Sbst.: 0.1757 g  $\text{CO}_2$ , 0.0750 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1686 g Sbst.: 22.6 ccm N ( $9^\circ$ , 749 mm). — 0.9491 g Sbst. bewirkten beim Auflösen in 22.65 g Benzol 1.210<sup>0</sup> Dp.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.90, Mol.-Gew. 176.

Gef. » 40.89, » 7.11, » 15.88, » 173.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 454 [1894].

<sup>2)</sup> Das Resultat ist das gleiche, wenn man die nitrosen Gase verwendet, die sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure bilden.

Die Verbindung löst sich spielend in Benzol, Toluol, Aceton, Essigester, etwas weniger in Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol, schwer in kaltem Ligroin. Alle Lösungen sind, auch bei höherer Temperatur, farblos.

Sie zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Man erhält beim Erwärmen derselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine violette Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser roth und nach dem Uebersättigen mit Alkali blaugrün wird.

Die Verbindung bildet leicht, unter Aufnahme von einem Molekül Wasser, ein Hydrat und erinnert in dieser Beziehung an andere Derivate des Tetramethyläthylens, z. B. an das Pinakon.

Man erhält das Hydrat des Tetramethyläthylendinitrits,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{NO})(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , am besten durch Umkrystallisiren der wasserfreien Substanz aus verdünntem Alkohol. Es bildet weisse Nadeln, die unter Sintern von  $90^\circ$  ab bei  $115-116^\circ$  schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen zersetzen. Dieselben verwittern beim Liegen an der Luft.

0.1258 g Sbst.: 0.1711 g  $\text{CO}_2$ , 0.0824 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1590 g Sbst.: 20.4 ccm N ( $12^\circ$ , 727 mm). — 0.1484 g Sbst.: 0.2016 g  $\text{CO}_2$ , 0.0959 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1580 g Sbst.: 20.4 ccm N ( $12^\circ$ , 729 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ . Ber. C 37.12, H 7.22, N 14.43.

Gef. » 7.09, 37.05, » 7.28, 7.18, » 14.55, 14.69.

Die directe Wasserbestimmung unterblieb wegen der leichten Zeretzlichkeit der Substanz.

Die Annahme, dass in der Substanz ein Dinitrit und keine Nitroverbindung vorliegt, wird durch folgendes Verhalten gerechtfertigt:

Sie giebt leicht, schon beim Erhitzen mit Wasser, salpetrige Säure ab. Beim Erwärmen mit Normal-Kalilauge wird die der Gleichung  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{NO})(\text{CH}_3)_2 + 2\text{KOH} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + 2\text{KNO}_2$  entsprechende Menge Kaliumnitrit gebildet<sup>1)</sup>.

1 g des Hydrates wurde mit 30 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und die gelbe, stark nach Pinakon riechende Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Der Destillationsrückstand zeigte die Reactionen des Kaliumnitrits und wurde nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat titrirt. Die Titration ergab 0.8100 g Kaliumnitrit, während obige Gleichung 0.8763 g desselben fordert.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und heisser Essigsäure lassen sich aus der Verbindung ausser Ammoniak keine basischen Producte erhalten, es wird also sämmtlicher Stickstoff als Ammoniak abgespalten.

*Symm.* Dinitro-tetramethyläthan (?).

Die oben erwähnte Verbindung, die sich aus der ätherischen Lösung des Tetramethyläthylens nach dem Einleiten von Stickstoffdioxid

<sup>1)</sup> Ob bei dieser Reaction nur Pinakon entsteht, oder ob neben diesem auch der Kohlenwasserstoff regenerirt wird, ist nicht weiter untersucht worden.

in geringer Menge abscheidet, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 213—214° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie zeigt gleiche Zusammensetzung und gleiches Molekulargewicht wie das Tetramethyläthylendinitrit, unterscheidet sich aber von diesem vor allem dadurch, dass sie beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge kein Kaliumnitrit und bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure kein Ammoniak liefert. Im ersteren Falle bleibt sie unverändert, im Letzteren entsteht eine organische Base. Ich vermute deshalb, dass der Verbindung die Constitution

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \diagup \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \diagdown (\text{CH}_3)_2 \\ \text{O}_2 \text{N} \quad \quad \quad \text{NO}_2 \end{array}$$

zukommt. Eine genaue Untersuchung musste wegen der zu schwierigen Herstellung des Materials unterbleiben.

0.1920 g Sbst.: 0.2890 g CO<sub>2</sub>, 0.1210 g H<sub>2</sub>O. — 0.1436 g Sbst.: 19.8 ccm N (12°, 745 mm). — 0.4211 g Sbst.: in 42.50 g Aethylenbromid 0.705° Dp.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.90, Mol.-Gew. 176.

Gef. » 41.06, » 7.00, » 16.04, » 166.

Stuttgart, Technische Hochschule.

### 318. Otto Ruff und Richard Ipsen: Ueber das Titanetrafluorid<sup>1)</sup>.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Mai; vorgetragen in der Sitzung vom 9. März 1903.)

Die Titansäure löst sich in wässriger Flusssäure leicht auf und bildet dabei eine der Kieselfluorwasserstoffsäure analog zusammengesetzte Säure H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, welche in Form ihrer Salze schon lange bekannt ist. Während aber aus den Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure das dieser zu Grunde liegende Siliciumtetrafluorid durch Zerlegung mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Erhitzen leicht zu gewinnen ist, sind die Salze der Titanfluorwasserstoffsäure weit beständiger. Sie schmelzen beim Erhitzen in geschlossenen Platingefäßen (unter Ausschluss von Feuchtigkeit) ohne Zersetzung und lassen sich mit concentrirter Schwefelsäure abrauchen<sup>2)</sup>, ohne die geringste Menge Titanetrafluorid abzugeben. So erhielten wir z. B. beim Abrauchen einer Lösung von 0.9846 g Titansäure in Flusssäure mit Schwefelsäure 0.9846 g Titansäure zurück. Es konnte also kein Titanetrafluorid weggegangen sein (s. auch Treadwell, Analytische Chem. I, 101 [1902]).

<sup>1)</sup> s. a. Hautefeuille, Ann. d. Chim. et Phys. [4] 4, 141 und Glatzel, diese Berichte 9, 1831. [1876].

<sup>2)</sup> Auch ein Erhitzen im Flusssäurestrom führte keine Zersetzung des Kaliumsalzes herbei.