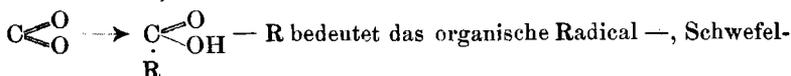


398. H. Wieland: Ueber die Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf organische Magnesiumverbindungen.

[Vorl. Mitth. aus dem chem. Lab. der Kgl. Akad. der Wissensch. z. München.]

(Eingegangen am 24. Juni 1903.)

Im Anschluss an andere Arbeiten über das Stickstoffdioxyd schien es mir von Interesse, das Verhalten dieses Körpers gegenüber den in letzter Zeit vielfach untersuchten organischen Magnesiumverbindungen zu prüfen. Ebenso wie Kohlendioxyd unter Aufriechtung von einem der beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome zur Bildung von Carbonsäuren<sup>1)</sup>:



dioxyd zur Bildung von Sulbinsäuren<sup>2)</sup>:  $\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ , führt,

erschien es von vornherein nicht absolut ausgeschlossen, dass Stickstoffdioxyd die entsprechende Säure der Stickstoffreihe:  $\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$

entstehen lassen würde.

Der Versuch bestätigte, wenigstens nach den in der aliphatischen Reihe gewonnenen Resultaten, diese Annahme nicht. Vielmehr verläuft der Process unter Reduction des Stickstoffdioxyds; es entstehen in glatter Reaction Abkömmlinge des dreiwertigen Stickstoffs und zwar  $\beta\beta$ -di-alkylirte Hydroxylamine,  $\text{R} \begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ , eine Gruppe von Verbindungen, die durch die Arbeiten von Dunstan und Goulding, Lachmann, Bewad, Moureu bekannt geworden ist<sup>3)</sup>.

Eine ähnliche Reducionswirkung von Metallalkylen hat in der Kohlenstoffreihe Wagner<sup>4)</sup> am Zinkpropyl constatirt, das auf Aldehyde unter Bildung des entsprechenden Alkohols reagirt.

Man erhält also bei der zu beschreibenden Bildungsweise der secundären Hydroxylamine merkwürdiger Weise aus dem freien Radical  $\text{NO}_2$  dieselben Körper, welche auch die Nitroparaffine  $\text{R} \cdot \text{NO}_2$  mit organischen Zink-<sup>5)</sup> und Magnesium-

<sup>1)</sup> Grignard, Ann. chim. phys. 24, 457 [1901].

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. 75, 800; diese Berichte 33, 1022 [1900]; Journ. für prakt. Chem. 63, 94; Compt. rend. 123, 839.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, Ref. 314 [1884].

<sup>5)</sup> Bewad, Journ. für prakt. Chem., loc. cit.

Verbindungen<sup>1)</sup> liefern. Die von Bewad bei der Reaction zwischen Zinkäthyl und Nitroparaffinen gewonnenen Aminoxyde konnte ich bei der Umsetzung des Stickstoffdioxyds nicht auffinden.

#### Darstellung des $\beta,\beta$ -Diäthylhydroxylamins.

Bei der enormen Heftigkeit, mit der die Componenten reagieren, war es nicht möglich, das Gas direct in die Aetherlösung der Magnesiumverbindung einzuleiten; es erwies sich als vortheilhaft, es in stark gekühltem Aether zu lösen und so in verdünntem Zustand zur Einwirkung zu bringen. Zur Darstellung des  $\beta,\beta$ -Diäthylhydroxylamins verfährt man, wie folgt:

Man leitet das aus Bleinitrat entwickelte Stickstoffdioxyd unter Einschaltung eines Chlorcalciumtrockenthurms in eine mit absolutem Aether beschickte, im Kältegemisch gekühlte Vorlage, die durch ein Chlorcalciumrohr vor Luftfeuchtigkeit geschützt ist. Die gefüllte Vorlage ist vorher tarirt; die Gewichtszunahme nach dem Einleiten ergibt die Menge des gelösten Stickstoffdioxyds. Man leitet so lange ein, bis der Aether etwa 5 pCt.  $\text{NO}_2$  enthält. — 100 ccm dieser Lösung lässt man aus einem vorher stark gekühlten Tropftrichter zu der wie üblich<sup>2)</sup> bereiteten Lösung von 5 g Magnesium in 35 g Jodäthyl sehr langsam zutropfen; obwohl der Kolben im Kältegemisch steht, fällt jeder Tropfen mit lautem Zischen ein; es entsteht an der Berührungsstelle eine rostrothe Färbung, die beim Umschütteln sich alsbald löst. Allmählich mässigt sich die Reaction, und man prüft gegen das Ende hin mit Jodkaliumstärkepapier auf freies Stickstoffdioxyd; ein Ueberschuss davon ist zu vermeiden. Nach zweistündigem Stehen wird die ölige, schwach grünlich gefärbte Doppelverbindung, der wahrscheinlich die Formel  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{N.O.MgJ}$  zukommt, ebenfalls unter Kühlung, durch zutropfendes Wasser langsam zersetzt; man verwendet davon nur soviel, dass mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, dem sich die Base durch 12—15-maliges Ausschütteln mit Aether fast völlig entziehen lässt; nimmt man zuviel Wasser, so ist es fast unmöglich, sie zu isoliren. — Die vereinigten Aetherextracte werden getrocknet und der Aether bis auf ca. 50 ccm — bei der grossen Flüchtigkeit der Base empfiehlt sich die Verwendung eines Aufsatzes — abgedampft. Aus dem Rückstand fällt man die Base am besten mit wasserfreier Oxalsäure, die man, in Aether gelöst, so lange zugiebt, als eine Fällung entsteht. Das Oxalat wird nach zweistündigem Stehen abgesaugt und mit Aether

<sup>1)</sup> Moureu, Compt. rend. loc. cit.

<sup>2)</sup> Vergl. Grignard, Ann. chim. phys. 24, 462 [1901].

gewaschen; es ist nahezu rein. Zur Analyse aus wenig heissem Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es schöne Nadeln, die bei 138° schmelzen<sup>1)</sup>).

0.1510 g Sbst.: 0.2450 g CO<sub>2</sub>, 0.1215 g H<sub>2</sub>O. — 0.1577 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 716.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 44.77, H 8.95, N 10.44.

Gef. » 44.25, » 8.94, » 10.12.

Will man das Chlorhydrat der Base erhalten, so giebt man zu der ätherischen Lösung nach und nach die nöthige Menge ätherischer Salzsäure und schüttelt die entsprechende Trübung mehrmals mit wenig Wasser durch; nach dem Abdunsten des Wassers im Vacuum über Aetzkali und Schwefelsäure erhält man das Chlorhydrat in langen, farblosen, fächerförmigen Tafeln, die an der Luft sofort zerfliessen. Im Vacuum auf Thon getrocknet, ist die Substanz rein und schmilzt scharf bei 63°<sup>2)</sup>.

0.1497 g Sbst.: 0.1693 AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>NOCl. Ber. Cl 28.22. Gef. Cl 28.20.

Zur Gewinnung der freien Base zersetzt man die Lösung des Oxalats oder des Chlorhydrats in wenig Wasser mit fester Soda und nimmt mehrmals in Aether auf. Man dampft nach dem Trocknen den Aether ab und destillirt die Base bei vermindertem Druck, der wegen ihrer Flüchtigkeit nicht zu niedrig sein darf. Fast die ganze Menge geht unter 86 mm Druck constant bei 76° über.

0.2183 g Sbst.: 31.0 ccm N (16°, 721 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. N 15.73, Gef. N 15.69.

Das Diäthylhydroxylamin ist eine wasserklare, unangenehm fäulnissartig riechende Flüssigkeit; es zeigte alle Eigenschaften, die die erwähnten Autoren angeben. Hervorzuheben ist die äusserst starke Reductionskraft der Base gegenüber alkalischer Kupfer- und Silber-Lösung, sowie gegen Gold- und Platin Chlorid. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird, selbst bei Anwesenheit von freier Salpetersäure, durch Silbernitrat Acetaldehyd frei; gegen verdünnte Salpetersäure allein ist der Körper beständig.

Die Ausbeute an Diäthylhydroxylamin ist nach dem beschriebenen Verfahren sehr ergiebig; es lassen sich darnach die secundären, symmetrischen Hydroxylamine der aliphatischen Reihe leicht und bequem darstellen.

Zu erwähnen ist noch, dass bei der Zersetzung des Magnesia-schlammes durch Mineralsäuren Jod frei wird; ohne Zweifel ist bei

<sup>1)</sup> Vergl. Dunstan u. Goulding, loc. cit.

<sup>2)</sup> Lachmann, der das Chlorhydrat nur in unreinem Zustand erhielt, giebt den Schmelzpunkt zwischen 55° u. 65° an, Bewad bei 72—73°.

der Reduction des Stickstoffdioxyds die Jodmagnesium-Verbindung zum Theil zu Jodsäure oxvdirt worden.

Stickstoffdioxyd und aromatische Magnesiumverbindungen.

Nach den angeführten Resultaten war zu erwarten, dass die Reaction in der aromatischen Reihe zu dem noch unbekanntem Diphenylhydroxylamin,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{>NOH}$ , führen werde.

Stickstoffdioxyd reagirt mit Brombenzolmagnesium ebenfalls heftig; man erhält eine schön dunkelviolett gefärbte, krystallinische Doppelverbindung, die einem äusserst zersetzlichen Körper angehört. Zersetzt man sie mit aller Vorsicht durch Wasser, das mit Aether überschichtet ist, so lässt sich in erheblicher Menge eine ölige Säure gewinnen, die mit Alkalien und Ammoniak prächtige, rothviolette Salze bildet. Die alkalischen Lösungen werden durch Zinkstaub und durch Eisenoxydul schon in der Kälte entfärbt, ebenso von Permanganat und von Bromwasser. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt; beim Kochen verschwindet die Farbe nicht.

Die freie Säure, die noch nicht rein erhalten werden konnte, ist äusserst empfindlich; sie wird durch Mineralsäuren schnell in harzartige Körper übergeführt; als einziges Zersetzungsproduct konnte ich Phenol fassen und durch seine Färbung mit Eisenchlorid und Ueberführung in *o*-Nitrophenol nachweisen. Durch Kohlendioxyd lässt sich die freie Säure fast unzersetzt abscheiden, wenn man sie, in Freiheit gesetzt, sofort in überschichtetem Aether aufnimmt. Man erhält so eine orangefarbene Lösung, der sich die Säure durch wässrige Alkalien wieder mit violetter Farbe entziehen lässt. Aetherisches Ammoniak giebt mit der Aetherlösung der Säure keine Veränderung, erst auf Zusatz von Wasser erscheint die violette Farbe wieder. In der Wärme wird die Säure sofort zerstört. Dass die violetten Salze nicht einer Oxydation durch Luftsauerstoff ihre Entstehung verdanken, konnte beim Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre gezeigt werden; die Farbstoffbildung tritt auch hier ungeschwächt ein. Die Discussion über den Charakter der eigenthümlichen Verbindung verspare ich auf ihre eingehende Untersuchung.

Hinzufügen will ich noch, dass die wässrige Lösung der zersetzten Magnesiumdoppelverbindung aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei macht; diese Oxydationswirkung rührt nicht von salpetriger Säure, sondern von einem wasserdampfflüchtigen, chinonartigen Körper, vielleicht einem Zersetzungsproduct der beschriebenen Säure.

Fügt man zu der mit wenig Wasser zersetzten Magnesiumdoppelverbindung concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine intensive, indigoblaue Färbung auf.

Nitroverbindungen reagiren mit alkylirten Magnesiumhalogeniden träge; während Nitrosobenzol vorerst wenig erquickliche Producte gab, habe ich aus Nitrosodimethylanilin eine krystallisirte, gelbe Base erhalten können, die, in Essigsäure unlöslich, mit Mineralsäuren prächtig carminrothe Salze giebt. Die Untersuchung darüber ist ebenfalls noch im Gange.

399. J. Herzig und J. Pollak: Brasilin und Hämatoxylin.

(Eingegangen am 25. Juni 1903.)

Vor einiger Zeit haben wir<sup>1)</sup> über ein von Hrn. Vouk dargestelltes Dinitrotetramethylhämatoxylin berichtet, wobei hauptsächlich die Untersuchung des Abbaues dieser Verbindung vorbehalten wurde. Seither ist die Einwirkung von Kali auf diese Verbindung studirt worden, und es konnte nachgewiesen werden, dass dabei ein in Alkali löslicher und unlöslicher Theil erhalten wird. Letzterer erwies sich, wie bei den Mononitroderivaten des Trimethylbrasilons und Tetramethylhämatoxylin als ein Gemenge zweier Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_9H_{11}NO_4$  (Schmp.  $118^{\circ}$ ) und  $C_{18}H_{20}N_2O_8$  (Schmp.  $206^{\circ}$ ), welche bekanntlich von Kostanecki<sup>2)</sup>, sowie von Perkin<sup>3)</sup> als 6-Nitrohomoveratrol und 4.5.4'.5'-Tetramethoxyl-2.2'-dinitrodibenzyl erkannt wurden. Der in Alkali lösliche Theil wurde der angesäuerten Lösung mit Aether entzogen und bleibt als ein mit braunrother, harziger Schmiere verunreinigtes, krystallinisches Product zurück. Dieser Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt, und es gelingt so, eine in gelblichen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung zu erhalten, deren Schmelzpunkt constant bei  $215-217^{\circ}$  liegt. Wie die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz zeigt, liegt ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{12}O_7$  vor.

0.2238 g Subst.: 0.4208 g  $CO_2$ , 0.0885 g  $H_2O$ . — 0.2311 g Subst. nach Zeisel: 0.4243 g AgJ.

$C_{11}H_{12}O_7$ . Ber. C 51.56, H 4.68,  $OCH_3$  24.21.

Gef. » 51.27, » 4.43, » 24.25.

Eine gleich zusammengesetzte Verbindung haben Perkin und Yates<sup>4)</sup> durch Oxydation des Tetramethylhämatoxylin mit Kaliumpermanganat erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $214-215^{\circ}$  angegeben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 399 [1903]      <sup>2)</sup> *ibid.* 35, 2608 [1902].

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. 18, 147 [1902]; Journ. Chem. Soc. 81, 1040 [1902].

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 235 [1902].