

80. Julius Schmidt und Fritz Leipprand:  
 Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylen-nitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan).

(Eingegangen am 29. Januar 1904.)

Angesichts der Einwände, welche A. Hantzsch gegen die von J. Schmidt aufgestellten Formeln des Trimethyläthylen-Nitrosats, -Nitrosits und -Nitrosochlorids<sup>1)</sup> und damit gegen die Deutung der hier aufgefundenen Isomerieerscheinung erhoben hat, schien es uns zweckmässig, noch weiteres experimentelles Material über diesen Gegenstand beizubringen. Wir haben aus diesem Grunde die Additionsproducte von Nitrosylbromid an Trimethyläthylen und Tetramethyläthylen<sup>2)</sup> einem eingehenden Studium unterzogen.

Durch Einwirkung von rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf ein Gemisch von Trimethyläthylen (oder Amylen) und Amylnitrit lässt sich leicht eine weisse, bei 67° schmelzende Verbindung gewinnen, die dimolekulare Modification des Trimethyläthylen-nitrosobromids, welche wir in der Folge als »Bis-Trimethyläthylen-nitrosobromid« bezeichnen. Sie ist schon vor längerer Zeit von O. Wallach<sup>3)</sup> ganz flüchtig beschrieben worden.

Das Trimethyläthylennitrosobromid (I) zeigt die gleichen Erscheinungen von Polymerie und Desmotropie, wie sie J. Schmidt beim Trimethyläthylen-Nitrosit und -Nitrosochlorid beobachtet hat. Wir können uns deshalb hier die diesbezüglichen theoretischen Erörterungen sparen und auf die von J. Schmidt früher, insbesondere beim -Nitrosochlorid<sup>4)</sup>, gegebenen Darlegungen verweisen.

Hervorgehoben sei, dass die Isomerisation entsprechend dem Schema:



beim Nitrosobromid noch leichter vor sich geht als beim Nitrosit und Nitrosochlorid, nämlich schon in verhältnissmässig kurzer Zeit,

<sup>1)</sup> Man vergleiche die Abhandlungen von J. Schmidt, diese Berichte 35, 2323, 2336, 3721, 3737 [1902]; 36, 1765, 1769 [1903]; ferner von A. Hantzsch, diese Berichte 35, 2978, 4120 [1902].

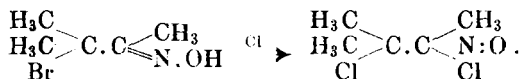
In der Abhandlung von J. Schmidt, diese Berichte 35, 3727 [1902] ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben. Es muss in der Ueberschrift nicht 2-Chlor-3-nitroso-3-methylbutan heissen, sondern 2-Chlor-3-nitroso-2-methylbutan.

<sup>2)</sup> Siehe die nachfolgende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 245, 247 [1888]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 3727 [1902].

wenn man es nur der Einwirkung von Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur unterwirft.

Für den Beweis, dass das Trimethyläthylen-Isonitrosobromid (II) ein Oxim ist, wurde neben den schon beim Isonitrosit und Isonitroschlorid benutzten Reactionen (Spaltung in Keton und Hydroxylamin, Benzoylirung, Addition von Phenylcyanat) noch die Methylierung mittels Diazomethan und vor allem die vor kurzem von O. Piloty<sup>1)</sup> angegebene Reaction herangezogen. O. Piloty hat gezeigt, dass die Isonitroso- in die Nitroso-Gruppe übergeht bei der Behandlung von Oximen mit Oxydationsmitteln, und dass sich diese Reaction wegen der charakteristischen blauen Farbe der entstehenden Nitrosokohlenwasserstoffe zum Nachweis aliphatischer Ketone eignet. Thatsächlich liefert das Trimethyläthylen-Isonitrosobromid, der Einwirkung von Chlorgas bei Gegenwart von Salzsäure ausgesetzt, unter gleichzeitigem Austausch von Brom gegen Chlor, das Methyl-2-dichlor-2.3-nitroso-3-butan, tiefblaue Krystalle vom Schmp. 119–120°,



Die Reduction des Trimethyläthylennitrosobromids wurde mit den verschiedensten Reduktionsmitteln unter mannigfachen Bedingungen durchgeführt. Stets resultirte, wie beim Nitrosit und Nitroschlorid, neben Spuren organischer Base als vorwiegendes basisches Product nur Ammoniak. Also auch im Nitrosobromid ist die Haftenergie der Nitrosogruppe eine ausserordentlich geringe. Dass dieses Verhalten nicht, wie es A. Hantzsch (loc. cit.) gethan hat, als ein Argument gegen die Nitrosoformel verwerthet werden kann, wurde bereits früher<sup>2)</sup> erörtert. Es sei aber noch einmal darauf aufmerksam gemacht, dass auch das Trimethyläthylen-Isonitrosobromid (II), in welchem sich ja die Anwesenheit der Gruppe  $>\text{C}:\text{NO} \cdot \text{H}$  mit aller Schärfe nachweisen liess, bei der Reduction als basisches Product nur Ammoniak liefert.

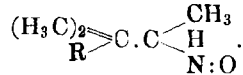
Berücksichtigt man ferner, dass, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt wird, die oben erwähnte Isomerieerscheinung zum Verschwinden kommt, wenn man im Trimethyläthylennitrosobromid das mit der Nitrosogruppe am gleichen Kohlenstoff haftende Wasserstoffatom durch den Methylrest ersetzt, so ergibt sich die Schlussfolgerung:

Auch die bei der Untersuchung von Trimethyläthylen- und Tetramethyläthylen-Nitrosobromid gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die Additionsproducte von Stick-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3099 [1902].

<sup>2)</sup> J. Schmidt, diese Berichte 35, 3737 [1902]; 36, 1765 [1903].

stofftetroxyd, Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid an Trimethyläthylen entsprechend der Auffassungsweise von J. Schmidt wahre secundäre Nitrosoverbindungen sind von der allgemeinen Formel



Darstellung, Eigenschaften und Depolymerisation  
des Bis-Trimethyläthylennitrosobromids.

In das mittels einer Kältemischung gekühlte Gemisch von 22 ccm = 14 g Amylen<sup>1)</sup> und 20 ccm Amylnitrit trägt man langsam und unter häufigem Umschütteln 20 ccm eiskalte, bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure ein. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald blaugrün und erstarrt ganz allmählich zu einem weissen Krystallbrei. Der Vorgang ist jedenfalls so zu deuten, dass zunächst die blaugrüne, monomolekulare Verbindung gebildet wird, die sich langsam polymerisirt. Die scharf abgesogenen Krystalle werden mit eiskaltem Alkohol, dann mit Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol gewaschen, bis sie den Geruch nach Amylnitrit vollständig verloren haben, und auf Thon oder zwischen Filtrirpapier getrocknet. Ausbeute 7–9 g.

Man erhält so die Verbindung in glänzenden, schneeweissen Krystallen (rhombische Tafeln), die, rasch erhitzt, bei 67° zu einer blaugrünen Flüssigkeit schmelzen<sup>2)</sup> und sogleich analysenrein sind.

0.1780 g Subst.: 0.2174 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O. — 0.2423 g Subst.: 16.57 ccm N (12°, 737 mm). — 0.3580 g Subst.: 0.3739 g AgBr.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ONBr. Ber. C 33.33, H 5.56, N 7.79, Br 44.44.  
Gef. » 33.31, » 5.76, » 7.86, » 44.45.

Die bei gewöhnlicher Temperatur in Ligroin, Methyl- und Aethylalkohol schwer lösliche Verbindung löst sich spielend in Aether, Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, Aethylenbromid, Benzol und Nitrobenzol. Zum Umkrystallisiren der Substanz eignen sich am besten Aethylalkohol, sowie Ligroin vom Sdp. 50–70°. Wegen ihrer leichten Umlagerung und Zersetzlichkeit muss man die Substanz möglichst rasch in den genannten heissen Lösungsmitteln zur Auflösung bringen und die heissen, blaugrünen Lösungen sehr rasch

<sup>1)</sup> Es ist zweckmässiger, Amylen an Stelle des theueren Trimethyläthylens zu verwenden, obgleich sich die Ausbeute bei Verwendung des Letzteren besser gestaltet.

<sup>2)</sup> Wallach giebt für die Verbindung den Schmp. 65–66° an (Ann. d. Chem. 245, 247 [1888]). Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich die blaugrüne Schmelze von ca. 80° ab unter lebhafter Gasentwicklung.

wieder abkühlen. Die Verbindung scheidet sich dann in schneeweissen, rhombischen Tafeln ab.

Sämmtliche Lösungen des Bis-Trimethyläthylennitrosobromids sind zunächst farblos, nehmen aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine deutlich blaugrüne Farbe an. Diese Farbe vertieft sich — ohne dass die Temperatur gesteigert wird — mehr und mehr, sodass die ursprünglich farblosen Lösungen nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur von selbst intensiv blaugrün geworden sind. Die blaugrünen Lösungen werden dann zufolge Isomerisation und Zersetzung wieder farblos.

Erwärmt man die frisch bereiteten, zunächst farblosen Lösungen des Bis-Trimethyläthylennitrosobromids, so tritt die Blaufärbung augenblicklich auf. Die durch Erwärmen gebläuten Lösungen büssen ihre Farbe beim sofortigen Abkühlen fast vollständig wieder ein. Bei längerem Erhitzen werden die blaugrünen Lösungen zufolge Isomerisation und Zersetzung hellgelb.

Das feste, weisse Bis-Trimethyläthylennitrosobromid erleidet also in Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur<sup>1)</sup> Depolymerisation, die mit steigender Temperatur schnell fortschreitet und beim Abkühlen der warmen Lösungen wieder theilweise aufgehoben wird.

Wir haben diese Erscheinung durch nachfolgende Messungen näher verfolgt:

I. 0.4056 g der Verbindung wurden in 40 g nahe bis zum Gefrierpunkt abgekühltem Aethylenbromid gelöst (Lösung vollständig farblos). Bei sofort folgender Beobachtung zeigte sich eine Depression von  $0.31^{\circ}$ . In analoger Weise ergaben 0.6625 g Substanz in 40 g Aethylenbromid eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.52^{\circ}$ .

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich das Molekulargewicht zu 386 bzw. 375, während die Theorie für die dimolekulare Verbindung 360 fordert.

II. 0.4280 g Substanz gaben, in 22.46 g kaltem Nitrobenzol gelöst (Lösung nicht blaugrün gefärbt), bei sofortiger Beobachtung eine Depression von  $0.375^{\circ}$ , ebenso 0.5822 g Substanz in 22.46 g Nitrobenzol eine Depression von  $0.510^{\circ}$ . Diese beiden Bestimmungen ergaben das Molekulargewicht 359.

IIIa. 0.4712 bzw. 0.7049 g Substanz ergaben, in 17.31 g Benzol gelöst (Lösung deutlich blaugrün), eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.420^{\circ}$  bzw.  $0.635^{\circ}$ . Diesen Grössen entsprechen die Molekulargewichte 324 und 311.

IIIb. 0.3448 g Substanz ergaben, in 14.66 g kaltem, nahe auf den Gefrierpunkt abgekühltem Benzol gelöst (Lösung fast farblos), bei möglichst

---

<sup>1)</sup> Man vergleiche die von Bamberger und Seligman gelegentlich der Untersuchung des Nitrosobutans gemachten Beobachtungen. Diese Berichte 36, 689 [1903].

rascher Beobachtung eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.34^{\circ}$ . Dem entspricht das Molekulargewicht 350.

Nach  $2\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nahm die Lösung allmählich eine blaugüne Farbe an, die Depression stieg auf  $0.41^{\circ}$  und änderte sich auch nach längerem Stehen der Lösung oder bei kurzem Erwärmen derselben im Wasserbade nicht. Der letzteren Gefrierpunktserniedrigung entspricht das Molekulargewicht 290.

Man erkennt sowohl aus dem Resultat der Molekulargewichtsbestimmungen, als auch aus der Farbe der Lösung, dass in der Benzollösung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in welchem neben der bimolekularen Verbindung auch die monomolekulare in nennenswerther Menge vorhanden ist.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode, mit deren Hilfe sich die Depolymerisation am besten hätte verfolgen lassen, konnten leider wegen der leichten Zersetzlichkeit des Nitrosobromids keine Anwendung finden.

Das Bis-Trimethyläthylennitrosobromid giebt ebenso wie das Nitroschlorid<sup>1)</sup> die Liebermann'sche Nitrosoreaction: Man erhält beim Erwärmen der weissen Krystalle mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine tiefrothe Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser gelbgrün und nach dem Uebersättigen mit Alkali intensiv grün wird.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Bis-Nitrosobromid mit grüngelber Farbe gelöst.

Beim Schütteln mit kalter Normalkalilauge wird es zunächst nicht verändert; beim Erwärmen der Flüssigkeit schmilzt es zu einer grün-blauen Masse und zersetzt sich dann unter stürmischer Gasentwicklung.

Aus Jodkaliumlösung scheidet die Verbindung Jod aus.

#### Trimethyläthylen-nitrosobromid.

Die Verbindung entsteht, wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, als primäres Product bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Gemisch von Trimethyläthylen und Amylnitrit, kann aber hierbei nicht in reinem Zustande isolirt werden.

Die blaugrüne Flüssigkeit, die man als Filtrat vom Bis-Trimethyläthylennitrosobromid erhält, wird ausgeäthert, die Aetherlösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet. Das zurückbleibende blaugrüne Oel enthält noch Amylnitrit, von dem es nicht befreit werden kann. Aus diesem Grunde wurden auch analytische Bestimmungen mit demselben nicht ausgeführt. Man kann aber trotzdem annehmen, dass es der Hauptsache nach aus Trimethyläthylennitrosobromid bestehe, weil es sich allmählich zu Bis-Trimethyläthylennitrosobromid polymerisirt.

<sup>1)</sup> J. Schmidt, diese Berichte 35, 3732 [1902].

Des weiteren kann die Verbindung erhalten werden durch kurzes Erwärmen der bimolekularen Verbindung für sich oder durch Behandeln derselben mit Lösungsmitteln, bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur, am besten mit Aether. Allerdings darf das Erwärmen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst Isomerisation erfolgt und dann das Bromisopropylmethylketoxim resultirt.

In seinen Umsetzungen entspricht das Trimethyläthylennitrosobromid, wie zu erwarten war, dem Nitrosochlorid, nur zerfällt es noch leichter als dieses unter Abspaltung von Stickoxyd. So zum Beispiel liefert es beim Behandeln mit Natriummethylat nach vorausgegangener Isomerisation das bereits von J. Schmidt und Austin<sup>1)</sup> beschriebene Methoxyisopropylmethylketoxim und zwar in guter Ausbeute. Man geht deshalb bei der Gewinnung dieser Verbindung besser vom Nitrosobromid als vom Nitrosochlorid oder Nitrosat aus.

Die Versuche zur Reduction des Trimethyläthylennitrosobromids seien nur kurz angedeutet. Die Reduction wurde sowohl in der Kälte als auch in der Wärme durchgeführt und mit folgenden Reagentien: Zinkstaub und Essigsäure, Natriumamalgam und Alkohol, Natriumamalgam und alkoholische Salzsäure, Schwefelwasserstoff. In allen Fällen war das vorwiegende, basische Product Ammoniak, und es resultirten nur Spuren von Aminbase.

Auch die Versuche, das Trimethyläthylennitrosobromid zur entsprechenden Nitroverbindung zu oxydiren, scheiterten an der geringen Haftenergie der Nitrosogruppe, die dabei stets abgespalten wurde.

#### Isomerisation des Trimethyläthylennitrosobromids zum Trimethyläthylennitrosobromid (Brom-isopropylmethylketoxim).

Die Isomerisation erfolgt beim Schmelzen des Nitrosobromids oder beim Behandeln desselben mit Lösungsmitteln. Doch eignet sich hauptsächlich das letztere Verfahren als Darstellungsmethode für das Oxim.

1. *Isomerisation im Schmelzfluss.* Es müssen dabei *bestimmte Vorsichtsmaassregeln* aufs genaueste eingehalten werden, und es erforderte viele zeitraubende Versuche, bis die unbedingte Nothwendigkeit derselben erkannt war. Man geht vom Bis-Trimethyläthylennitrosobromid aus und verfährt folgendermaassen:

Je 2 g vollkommen reines, trocknes Bis-Trimethyläthylennitrosobromid werden in möglichst dünnwandigem, engem Reagirglas über

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3722, 3732 [1902].

freier Flamme rasch erhitzt, bis die Substanz eben beginnt, zur blauen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen. Unter energischem Durchrühren der blauen, halbfesten Masse mit einem dünnen, zugespitzten Glasstab wird das Reagirglas in ein genau 48° warmes Wasserbad gebracht. Die blaugrüne syrupartige Schmelze verliert allmählich ihre Farbe und nimmt gleichzeitig an Consistenz zu, sodass sie sich schliesslich nach 10 ca. Minuten in eine gelblich-weiße, feste Masse verwandelt hat. Die Umwandlung ist hierauf beendigt.

Für das Gelingen des Versuches, der einige Uebung erfordert, ist es unbedingt nothwendig, dass die Substanz rasch zum beginnenden Schmelzen (gleichbedeutend mit beginnender Umwandlung) gebracht und die Schmelze dann bis zum Wiedererstarren durch fortwährendes Durchrühren sorgfältig vor jeder Ueberhitzung geschützt wird. Bei Nichteinhaltung dieser Vorsichtsmaassregeln tritt explosionsartige Zersetzung der Bis-Nitrosoverbindung ein. Sie erleidet eine solche schon, wenn sie, ohne geringe Mengen flüssiger, geschmolzener Substanz zu enthalten, längere Zeit auf 50° erhitzt wird, also auf eine Temperatur, die 17° unterhalb ihres Schmelzpunktes liegt. Dass diese Zersetzung nicht eintritt, wenn man der Substanz durch vorhergehendes rasches Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt, also auf 67°, geringe Mengen der Schmelze beimischt, dürfte folgendermaassen zu erklären sein:

Für das Eintreten der Isomerisation ist der flüssige Aggregatzustand (Schmelzfluss oder Lösung) nothwendig. Die geringe Menge geschmolzener Substanz wird sogleich zum Theil in die Isonitrosoverbindung umgewandelt. Das so entstehende Gemisch von Nitroso- und Isonitroso-Verbindung schmilzt, wie ein besonderer Versuch zeigte, niedriger als jede der Componenten, und es wird auf diese Weise die Verflüssigung der noch nicht umgewandelten Substanz schon bei 48° ermöglicht. Gleichzeitig wirkt die noch nicht umgewandelte, flüssige und monomolekulare Nitrosoverbindung als Lösungsmittel auf die noch ungeschmolzene, bimolekulare Verbindung, vermittelt also so aus doppelten Gründen »fermentartig« die Isomerisation<sup>1)</sup> bei einer Temperatur, die unterhalb der Zersetzungstemperatur der Bis-Nitrosoverbindung liegt. Nach der Umwandlung kann die Substanz ohne Gefahr längere Zeit an 48° erwärmt werden, weil die Isonitrosoverbindung bei weitem nicht so zersetzlich ist wie die Nitrosoverbindung.

Die bei der Umwandlung erhaltene, gelblich-weiße Masse krystallisirt man mehrere Male um durch Auflösen in möglichst wenig warmem Ligroin (Sdp. 50—70°) und Abkühlen dieser Lösung in einer Eis-Kochsalz-Mischung. Die Krystalle werden mit in Kältemischung gekühltem Ligroin (Sdp. 40°) sorgfältig gewaschen und rasch in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht.

<sup>1)</sup> Ueber ähnliche Erscheinungen bei der Enolisirung des  $\gamma$ -Diacetbernsteinsäureesters und deren Deutung vergleiche man L. Knorr, Ann. d. Chem. 306, 331 [1899].

2. *Isomerisation des Trimethyläthylennitrosobromids in Lösung.* Da sich das in allen Lösungsmitteln leicht lösliche Oxim am besten aus Aetherlösungen isoliren lässt, so nimmt man die Umwandlung zweckmässig in ätherischer Lösung vor, indem man folgendermaassen verfährt.

10 g reines Bis-Trimethyläthylennitrosobromid werden in 50 ccm vollständig wasserfreiem (über Natrium getrocknetem) Aether gelöst. Die Lösung wird so lange in mässig warmem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis sie die zunächst auftretende blaugrüne Farbe (Dissociation) wieder eingebüsst hat und hellgelb (Isomerisation) geworden ist. Es dauert dies etwa 30 Minuten. Die Hauptmenge des Aethers wird alsdann unter sorgfältiger Vermeidung von Ueberhitzung (fortwährendes Bewegen des Gefässes) im ca. 50° warmen Wasserbade und der Rest desselben im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das Oxim hinterbleibt dabei in grossen, tafelförmigen Krystallen, die, wenn richtig gearbeitet wurde, sehr rein sind und bei 78° zur farblosen Flüssigkeit schmelzen. Falls der angewandte Aether nicht vollständig trocken war, haftet dem resultirenden Oxim ein stechend riechendes Oel an, von dem es jedoch befreit werden kann durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in der vorstehend beschriebenen Weise. Es verursacht wenig Mühe, nach diesem Verfahren grössere Mengen des Oxims darzustellen.

Bromisopropyl-methyl-ketoxim (Trimethyläthylennitrosobromid),  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{Br})\text{C}(\text{CH}_3)\text{N.OH}$ .

Die aus Ligroïn umkrystallisirte Verbindung bildet weisse, derbe Prismen. Sie schmelzen nach vorübergehendem Erweichen bei 78–79° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich dann gegen 140° unter Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzt.

0.2412 g Sbst.: 0.2980 g CO<sub>2</sub>, 0.1210 g H<sub>2</sub>O. — 0.1665 g Sbst.: 11.2 ccm N (15°, 736 mm). — 0.3206 g Sbst.: 0.3310 g AgBr.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ONBr. Ber. C 33.33, H 5.56, N 7.79, Br 44.43, Mol.-Gew. 180.0.  
» 33.69, » 5.61, » 7.70, » 43.94, » 197.7.

Das Oxim hat einen penetranten, heftig zu Thränen reizenden Geruch, zerfliesst rasch beim Liegen an der Luft und giebt im Gegensatz zum Nitrosobromid die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht. Es löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sämmtliche Lösungen sind auch in der Wärme farblos. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, was auf die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zurückzuführen sein dürfte. Silbernitrat scheidet aus der wässrigen Lösung rasch Bromsilber ab.



Die kalt bereitete alkoholische Lösung des Oxims wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt, während die kalt bereitete Lösung des Nitrosobromids bei sofortigem Versetzen mit Eisenchlorid nur die hellgelbe Farbe verdünnter Eisenchloridlösungen annimmt.

Benzoylderivat des Bromisopropyl-methyl-ketoxims,  
 $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ .

Die Benzoylirung gelingt am besten nach der Methode von Claisen. Man kann dabei entweder von dem fertigen reinen Oxim ausgehen oder aber vom Bis-Trimethyläthylennitrosobromid, welch' Letzteres durch den warmen Aether zunächst depolymerisirt und isomerisirt wird. 1.35 g reines Oxim werden in absolut-ätherischer Lösung mit 1.15 g Benzoylchlorid und 1.15 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 10 Stunden lang (bis zum vollständigen Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs) am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Eindunsten der vom Chlorkalium abfiltrirten Aetherlösung hinterbleibt das Benzoylderivat als Oel, das alsbald erstarrt.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in weissen Blättchen erhalten, die bei 70—71° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.2578 g Sbst.: 11.2 ccm N (7°, 748 mm).

$\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{O}_2 \text{NBr}$ . Ber. N 4.94. Gef. N 5.19.

Paranitrobenzoylderivat des Bromisopropyl-methyl-ketoxims,  $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

Es wird in analoger Weise bereitet wie das Benzoylderivat und bildet glänzend weisse Nadeln, die bei 105° schmelzen.

0.2018 g Sbst.: 15.55 ccm N (22°, 740 mm).

$\text{C}_{12} \text{H}_{13} \text{O}_4 \text{N}_2 \text{Br}$ . Ber. N 8.51. Gef. N 8.51.

Methylester des Bromisopropyl-methyl-ketoxims,  
 $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ .

Die Methylierung, welche unter so gelinden Bedingungen durchzuführen ist, dass jede weitere Veränderung des Moleküls verhütet wird, gelingt am besten mit Hülfe von Diazomethan.

Die kalte, absolut-ätherische Lösung von 2 g vollständig reinem, mehrere Male aus Ligroin umkrystallisirtem Oxim wird in die ätherische Lösung von Diazomethan (erhalten aus 10 ccm Nitrosomethylurethan) gegossen, worauf sofort lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt. Nach 12-stündigem Stehen wird der Aether abdestillirt und die letzte Menge desselben im Vacuum-exsiccator entfernt.

Man ernielt so den Methylester als schwach gelbes, angenehm riechendes Oel, das sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren liess und deshalb ohne weiteres zur Analyse gebracht wurde.

0.1772 g Sbst.: 0.2460 g CO<sub>2</sub>, 0.1100 g H<sub>2</sub>O. — 0.3540 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 742 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NOBr. Ber. C 37.21, H 6.18, N 7.21.  
Gef. » 37.86, » 6.94, » 7.72.

Additionsproduct von Phenylecyanat an Bromisopropyl-methyl-ketoxim, Br.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):N.O.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Aequimolekulare Mengen von Oxim und Phenylecyanat werden in absolut-ätherischer Lösung mit einander gemischt. Wenn der Geruch nach Phenylecyanat verschwunden ist, was mehrere Tage dauert, wird der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine rothbraune, zähflüssige Masse, die beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Sie wird aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so das Carbanilidoderivat in weissen Prismen, welche unter vorhergehendem Erweichen bei 88—89° schmelzen.

0.1899 g Sbst.: 14.5 ccm N (9°, 747.5 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. N 8.86. Gef. N 9.06.

Spaltung des Bromisopropyl-methyl-ketoxims mit rauchender Salzsäure.

Dieselbe erfolgt entsprechend dem Schema:

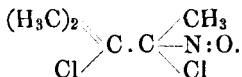


5.54 g des Oxims wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Ketol wurde aus dem Destillat durch Ausfällen mit Kaliumcarbonat und Sammeln mit Aether isolirt.

Mit Semicarbazidchlorhydrat und etwas Natronlauge versetzt, lieferte es ein Semicarbazon, das im Schmelzpunkt (165°) und allen sonstigen Eigenschaften übereinstimmte mit dem von J. Schmidt und Austin beschriebenen Semicarbazon des Oxyisopropylmethylketons.

Der Destillationsrückstand wurde in einer tarirten Platinschale zur Trockne verdampft. Es resultirten 2.1192 g Hydroxylaminchlorhydrat, während die Theorie 2.0900 g desselben fordert.

Einwirkung von Chlorgas auf Bromisopropyl-methyl-ketoxim. Methyl-2-dichlor-2.3-nitroso-3-butan (Chlornitrosoäthyl-chlorisopropyl),



Je 2 g reines, umkrystallisirtes Bromisopropyl-methyl-ketoxim werden in 30 ccm 15-procentiger, eiskalter Salzsäure suspendirt. Unter Kühlung mit einer Kältemischung wird in die Suspension so lange

ein kräftiger Strom von Chlorgas eingeleitet, bis nach längerem, kräftigem Durchütteln ein deutlicher Geruch nach Chlor bemerkbar wird und keine weissen Oximkrystalle mehr wahrzunehmen sind. Es dauert das 30—40 Minuten. Dabei sammelt sich am Boden des Kolbens eine tiefblaue, ölige Masse an. Man nimmt dieselbe in Aether auf, befreit die ätherische Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Soda und dann mit Wasser vollständig von Chlor und Salzsäure und trocknet sie scharf über frisch geglühtem Natriumsulfat. Der Aether wird bei mässiger Wasserbadtemperatur abdestillirt. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Nitrosoverbindung ist die Operation mit unvermeidlichen Verlusten verknüpft und das ätherische Destillat tiefblau gefärbt. Es wird zweckmässig wieder zum Ausäthern bei einem erneuten Versuch benutzt.

Der Aetherrückstand, ein tiefblaues, ausserordentlich stechend riechendes Oel, muss im Vacuumexsiccator von den letzten Mengen Aether befreit werden, wodurch sich wiederum ein Theil des Reactionproductes verflüchtigt. Schliesslich erstarrt dasselbe zu einem Brei von blauen Nadeln, die von blauem Oel durchsetzt sind.

Auf die Isolirung des Oeles wurde wegen der geringen Ausbeute und vor allem wegen der äusserst unangenehmen Eigenschaften desselben verzichtet<sup>1)</sup>.

Die Krystalle wurden zur Befreiung von anhaftendem Oel zwischen kaltem Filtrirpapier ganz kurze Zeit gepresst. Man krystallisirt sie um durch Auflösen in wenig warmem Ligroin vom Sdp. 40° und Abkühlen dieser Lösung in einer Kältemischung. Die Krystalle werden mit in Kältemischung gekühltem Ligroin (vom Sdp. bis 40°) gewaschen, kurze Zeit in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht und in gut schliessendem Gefäss aufbewahrt.

Die Ausbeute ist begreiflicher Weise gering, wechselt nach der Art des Arbeitens und beträgt etwa 0.3 g aus 2 g Oxim.

0.1830 g Sbst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.3032 g Sbst.: 21.17 ccm N (13.3°, 752 mm). — 0.1435 g Sbst.: 0.2389 g AgCl. — 0.2008 g Sbst. bewirkten in 34.54 g Aethylenbromid (Lösung tiefblau) 0.370° Dep.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>. Ber. C 35.30, H 5.30, N 8.23, Cl 41.16, Mol.-Gew. 170.

Gef. » 35.40, » 5.46, » 6.87, » 41.77, » 185.

<sup>1)</sup> Es reizt ungemein heftig zu Thränen, bewirkt Entzündung der Schleimhäute, Kopfschmerz und Uebelkeit.

Wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass die ölige Verbindung ein Stereoisomeres der festen Verbindung ist. Stereoisomere von Halogennitrosoverbindungen des *p*-Diketoexamethylens sind von Piloty und Steinbock (diese Berichte 35, 3102 [1902]) isolirt worden.

Es vollzieht sich also bei der eben beschriebenen Reaction neben der Oxydation der Imidogruppe im Trimethyläthylen-isonitrosobromid auch der Ersatz von Brom durch Chlor. Dies wird, ausser durch die analytischen Daten, vor allem dadurch bewiesen, dass wir zur gleichen Nitrosoverbindung gelangten, als statt des Isonitrosobromids das von J. Schmidt und Austin<sup>1)</sup> zuerst beschriebene Trimethyläthylen-Isonitrosochlorid der Behandlung mit Chlor unter den gleichen Bedingungen unterworfen wurde<sup>2)</sup>.



Die Eigenschaften des Methyl-3-dichlor-2,3-nitroso-3-butans lassen keinen Zweifel darüber, dass man es mit einer wahren Nitrosoverbindung zu thun hat.

Es bildet tiefblaue Nadeln, etwa von der Farbe des Kupfervitriols, die, rasch erhitzt, bei 119—120° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und sehr flüchtig sind. Einige, auf einem Uhrglas ausgebreitete Kryställchen sind im Verlauf kurzer Zeit völlig verschwunden. Beim Erwärmen mit Wasser verschwindet der Nitrosokörper so rasch, dass man seinen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch kaum wahrnehmen kann.

Er löst sich spielend in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind alle tiefblau gefärbt. Die Verbindung scheint also nur im monomolekularen Zustand zu existiren. Sie zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Man erhält beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkali rothviolett wird.

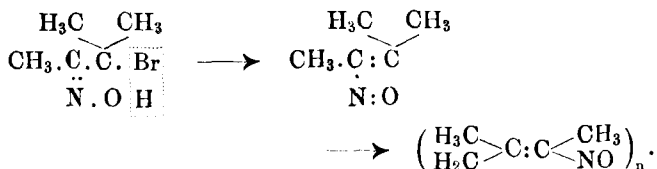
#### Einwirkung von Kalilauge auf Trimethyl-äthylen-isonitrosobromid, Bildung von Poly-Trimethylnitroso-äthylen, $[(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}]_n$ .

Die Einwirkung von Normal-Kalilauge auf das Oxim dürfte in mehreren Richtungen verlaufen. Wir haben eine derselben näher verfolgt, weil sie uns von besonderem Interesse schien. Beim Uebergiessen mit Kalilauge geht nämlich das Oxim augenblicklich in ein blaues Oel über, welches sich ausserordentlich rasch, sodass seine

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3735 [1902].

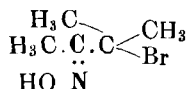
<sup>2)</sup> Näheres hierüber findet sich in der eben im Druck befindlichen Inaug.-Dissertation von F. Leipprand. Stuttgart 1904.

Isolirung unmöglich war, in eine weisse Masse umwandelt. Die Reaction dürfte im Sinne des folgenden Schemas zu deuten sein:



Das heisst: die Oximidogruppe reagirt mit dem benachbarten Brom unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und es entsteht so das Nitrosotrimethyläthylen, welches in dem erwähnten blauen Oel vorliegen dürfte. Dieses scheint sich noch viel leichter als die Nitroso-parafrine zu polymerisiren und geht deshalb rasch in ein weisses Polymerisationsproduct über.

Es ist sofort ersichtlich, dass bei der ersten Phase dieser Reaction, der Bromwasserstoffabspaltung, sterische Verhältnisse<sup>1)</sup> eine grosse Rolle spielen, und dass die Verbindung von der Configuration



Bromwasserstoff nicht im Sinne des vorhergehenden Schemas abspalten kann. Vielmehr kann das Brom mit der benachbarten Methylgruppe reagiren unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und es entstehen dann Verbindungen von der Structurformel  $\text{H}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{N.OH}$ , wie sie Wallach<sup>2)</sup> bereits aus dem Trimethyläthylenisonitrosat durch Abspaltung von Salpetersäure dargestellt hat. Wir haben deshalb diesen Verbindungen weiter keine Aufmerksamkeit geschenkt.

8.5 g des reinen Trimethyläthylenisonitrosobromids werden mit 100 g n.-Kalilauge übergossen. Das Oxim verwandelt sich augenblicklich in ein blaues Oel (Bildung der Nitrosoverbindung), das rasch in eine weisse, klebrige Masse übergeht. Dieselbe verändert sich auch bei längerem kräftigem Durchschütteln mit der Kalilauge nicht. Sie wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung von etwa unverändert gebliebenem Oxim, und vor allem von den oben erwähnten, bereits von Wallach untersuchten Verbindungen mit heissem Alkohol digerirt und schliesslich aus heissem Essigester umgelöst.

<sup>1)</sup> Das Bromisopropylmethylketoxim kann ja nach der Theorie von Hantzsch und Werner in stereoisomeren Formen auftreten. Es wurde aber nach solchen nicht gefuhdet.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 262, 324 [1891].

Man erhält so, allerdings nur in geringer Ausbeute, ein weisses Pulver, das unter Erweichen von 140° ab bei 145° zu einer fast farblosen Flüssigkeit schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen ergibt:

0.1684 g Sbst.: 0.3602 g CO<sub>2</sub>, 0.1358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1878 g Sbst.: 22.85 ccm N (10°, 721 mm).

(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON)<sub>n</sub>. Ber. C 60.61, H 8.88, N 14.10.

Gef. » 60.10, » 9.29, » 13.60.

Das Molekulargewicht der Verbindung dürfte sehr gross sein, denn 0.24 g derselben erzeugten, in 18.82 g Benzol gelöst, nur eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.02°, die also, da sie innerhalb der Ablesungsfehler liegt, garnicht zur Berechnung des Molekulargewichtes verwendet werden kann.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol. Sie ist, wohl wegen des hohen Molekulargewichtes, nicht in krystallisirtem Zustand zu erhalten, und scheidet sich aus den heissen Lösungen, insbesondere aus der heissen Lösung in Essigester, beim Erkalten in weissen Flocken wieder ab. Sämmtliche Lösungen sind auch in der Hitze farblos. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt die Substanz nicht.

Ihrem gesammten Verhalten nach dürfte in der Substanz eine Polynitrosoverbindung vorliegen, in der die Nitrosogruppen wie in manchen Bisnitrosylverbindungen<sup>1)</sup> so fest mit einander verkettet sind, dass eine Spaltung in die monomolekulare Modification nicht mehr möglich ist.

Stuttgart, Technische Hochschule.

### 81. Julius Schmidt und Fritz Leipprand:

#### Ueber Tetramethyläthylen-nitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2.3-dimethylbutan)<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

Das Tetramethyläthylen-Nitrosobromid und das von J. Thiele<sup>3)</sup> bereits beschriebene -Nitrosochlorid existiren nur in je einer einzigen Form, die im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des Trimethyläthylens nicht in ein Isomeres umgelagert werden kann.

<sup>1)</sup> Man vergleiche über dieselben O. Piloty, diese Berichte 35, 3090 [1902].

<sup>2)</sup> Man vergleiche die vorhergehende Abhandlung und die Ausführungen von J. Schmidt, diese Berichte 36, 1766 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 454 [1894].