

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_2 , 0.1358 g H_2O . — 0.1878 g Sbst.: 22.85 ccm N (10° , 721 mm).

$(\text{C}_5\text{H}_9\text{ON})_n$. 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 Bisnitrosylverbindungen¹⁾ 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)²⁾.

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

Das Tetramethyläthylen-Nitrosobromid und das von J. Thiele³⁾ 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.

¹⁾ Man vergleiche über dieselben O. Piloty, diese Berichte **35**, 3090 [1902].

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

³⁾ Diese Berichte **27**, 454 [1894].

Diese Thatsache ist, wie J. Schmidt schon früher hervorgehoben hat, von Bedeutung, weil sie gegen die Ansicht spricht, welche A. Hantzsch über die Constitution der genannten Verbindungen geäußert hat.

Man erhält das Nitrosobromid von der Formel $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \diagdown \quad \diagup \text{CH}_3 \\ \text{Br} \quad \text{C} \cdot \text{C} \\ \text{NO} \end{array}$

am bequemsten, indem man Tetramethyläthylen¹⁾ (3 ccm) in Amylnitrit (3 ccm) löst und zur Lösung eiskalte, bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure (3 ccm) ganz allmählich unter guter Kühlung mit einer Kältemischung zutropfen lässt. Die Flüssigkeit geseht langsam zu einem blauen Krystallbrei, der nach dem Waschen mit Wasser und Abpressen zwischen Thonplatten rein ist. Ausbeute quantitativ.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

0.1697 g Sbst.: 0.2293 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 748 mm). — 0.1920 g Sbst.: 0.1840 g Ag Br. — 0.4828 g Sbst. gaben in 46.90 g Aethylenbromid (Lösung intensiv blau) 0.610⁰ Dep.

C₁₂H₁₂NOBr. Ber. C 37.11, H 6.18, N 7.21, Br 41.20, Mol. Gew. 194.
Gef. » 36.86, » 5.94, » 6.84, » 40.78, » 199.

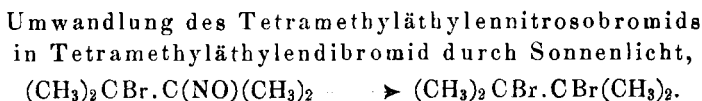
Tetramethyläthylennitrosobromid bildet ein Pulver von der Farbe des Kupfervitriols von campherartigem und zugleich stechendem Geruch. Es ist ausserordentlich flüchtig, sodass selbst grössere Mengen rasch von offenen Uhrgläsern verschwinden. In allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ist es sehr leicht löslich. Es lässt sich deshalb aus den meisten Lösungsmitteln garnicht, aus niedrig siedendem Ligroin nur mit grossen Verlusten umkrystallisiren. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Bromwasserstoff, salpetrige Säure und Tetramethyläthylen. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt die Substanz nicht, wahrscheinlich verflüchtigt sie sich, bevor sie mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zur Reaction gelangt. Aus Jodkalium scheidet sie schon in der Kälte Jod aus. Aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung fällt rasch Bromsilber. Bei der Reduction liefert sie keine Aminbase, sondern als basisches Product nur Ammoniak. Es spaltet sich also aus ihr die Nitrosogruppe ebenso leicht ab wie aus dem Trimethyläthylen-Nitrosit, -Nitrosat, -Nitrosochlorid und -Nitrosobromid.

Die Methoden, durch welche es gelang, die eben genannten Verbindungen umzulagern, wurden mit aller Gründlichkeit und Sorgfalt auf das Tetramethyläthylennitrosobromid angewandt, aber es ergaben

¹⁾ Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs geschah nach der von J. Thiele loc. cit. gegebenen Vorschrift.

sich, wie erwähnt, nicht die geringsten Anzeichen dafür, dass diese Substanz in eine isomere Form übergeführt werden könne. Weder durch Erwärmen für sich, noch durch Erwärmen mit Lösungsmitteln, noch durch Behandeln mit Alkali oder Alkoholaten. So zum Beispiel konnte es bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen mit Aether am Rückflusskühler und bei längerem, mehrtägigem Digeriren mit kaltem Aether unter Ausschluss des Sonnenlichtes unverändert zurückgewonnen werden.

Dahingegen wird es bei längerem Behandeln mit kaltem Aether bei Gegenwart des Sonnenlichtes verändert.



Chemische Wirkungen des Sonnenlichtes sind seit längerer Zeit bekannt und besonders in den letzten Jahren durch Ciamician und Silber¹⁾ eingehend studirt worden.

Das Tetramethyläthylennitrosobromid wird durch Einwirkung des Sonnenlichtes in Tetramethyläthylendibromid übergeführt, wie die beiden nachfolgenden Versuche zeigen. Die Reaction ist so zu deuten, dass die Verbindung zunächst in Tetramethyläthylen, Stickoxyd und Brom zerfällt, welch' Letzteres sich sogleich an Ersteres addirt.

I. 0.5 g Tetramethyläthylennitrosobromid wurden in gut verschlossenem Gefäss dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die blaue Substanz wird zunächst grün und bläst dann so allmählich ab, dass sie nach ca. 24 Stunden rein weiss geworden ist. Das Gefäss enthält Stickoxyd, denn beim Oeffnen desselben entweichen in geringer Menge rothbraune Gase, die Jodkaliumstärkepapier bläuen.

Die entstandene weisse Verbindung ist nichts anderes als das bereits bekannte Tetramethyläthylendibromid. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln, die bei 140° unter Zersetzung schmelzen.

0.1680 g Sbst.: 0.2860 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.44.

II. 0.5 g Tetramethyläthylennitrosobromid wurden in absolutem Aether gelöst und die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach ca. 5 Stunden war die ursprünglich blaue Lösung blaugrün und nach 12 Stunden farblos geworden. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb Tetramethyläthylendibromid, welches mit dem nach I erhaltenen Präparat völlig identisch war.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1530, 2040 [1901]; 35, 1992, 3593, 4128 [1902]. Centralbl. 1903, I, 613, 1397.

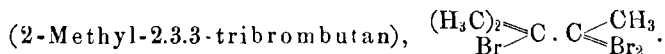
Einwirkung von Kalilauge auf Tetramethyläthylen-nitrosobromid.

Wässrige Kalilauge verändert das Nitrosobromid in der Kälte zunächst nicht. Erst bei sehr langer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, regenerirt sie den Kohlenwasserstoff.

0.5 g Nitrosobromid wurden mit 10 cem *n.*-Kalilauge übergossen. Nach 12 Stunden war die Substanz noch unverändert. Bei weiterem Digeriren unter häufigem Durchschütteln wird die Verbindung allmählich verändert, sodass nach ca. einer Woche fast die gesammte Menge in Tetramethyläthylen übergeführt ist, welches als Oel auf der Kalilauge schwimmt. Der Kohlenwasserstoff konnte leicht durch seinen Siedepunkt, sowie in Form des Nitrosobromids identifizirt werden.

Ausserdem bildeten sich bei der Reaction auch ganz geringe Mengen von Tetramethyläthylendibromid.

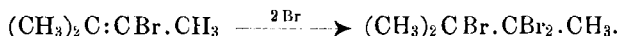
Anhang: Ueber das Monobromtrimethyläthylendibromid



Diese Verbindung wurde erhalten:

I. Bei dem Versuch, Nitrosylbromid an Monobromtrimethyläthylen von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}.\text{CH}_3$ zu addiren.

II. Bei der Einwirkung von Brom auf das gleiche Monobromtrimethyläthylen, entsprechend dem Schema:



Aus der letzteren Bildungsweise ergibt sich die für die Verbindung angenommene Constitution. Ihre Entstehung nach I ist demnach so zu deuten, dass bei der Wechselwirkung von Monobromtrimethyläthylen mit dem Gemisch von Amylnitrit und Bromwasserstoff das primär gebildete Nitrosylbromid nicht addirt wird, vielmehr zum Theil in Stickoxyde und Brom zerfällt, welches Letzteres sich dann glatt addirt.

5 cem Monobromtrimethyläthylen¹⁾ werden mit 4.5 cem Amylnitrit vermischt und der in einer Kältemischung gut gekühlten Flüssigkeit allmählich 4.5 cem bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure zugefügt. Es scheidet sich zunächst ein bräunliches Oel ab, und erst nach längerem Stehen erscheinen die Krystalle von Monobromtrimethyläthylendibromid. Sie werden abfiltrirt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

0.2105 g Sbst.: 0.1525 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 0.3710 g AgBr.

¹⁾ Ueber die Darstellung desselben vergl. man J. Schmidt und Austin, diese Berichte 36, 1768 [1903].

$C_5H_9Br_3$. Ber. C 19.42, H 2.91, Br 77.67.

Gef. » 19.76, » 3.08, » 78.01.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn das Monobromtrimethyläthylen unter guter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich mit (der zwei Atomen entsprechenden Menge) Brom vermischt wird.

Das 2-Methyl-2.3.3-tribrombutan krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln, die einen starken, campherartigen Geruch besitzen und leicht flüchtig sind. So zum Beispiel verflüchtigen sie sich vollständig beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen, ohne vorher zu schmelzen. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in heissem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Eisessig und Alkohol.

Stuttgart, Technische Hochschule.

82. Edmund Knecht: Ueber ein labiles Nitrat der Cellulose.

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Vor einigen Jahren beschrieb ich eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Baumwollfaser gegen kalte, concentrirte Salpetersäure¹⁾. Das Ergebniss derselben führte mich zu dem Schluss, dass die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure auf Baumwolle eine Wirkung ausübt, die der Behandlung dieses Körpers mit concentrirter Natronlauge (Mercerisation) ähnlich ist.

Die chemische Wirkung concentrirter Natronlauge auf Baumwolle erklärte Mercer bekanntlich dadurch, dass er in erster Linie die Bildung einer definitiven Verbindung zwischen Cellulose und Alkali von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot Na_2O$ annahm, welche durch Wasser wieder in Natronlauge und ein Cellulose-Hydrat, $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$, zerlegt wird. Da die Erscheinungen bei der Behandlung von Baumwolle mit Salpetersäure mit denjenigen, die bei der gewöhnlichen Mercerisation stattfinden, eine auffallende Aehnlichkeit zeigen, so lag der Gedanke nahe, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Faser zuerst ein labiles Nitrat bildet, welches sich ähnlich wie Alkali-Cellulose mit Wasser zersetzt. Diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Wenn Cellulose mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.415 behandelt wird, so gelingt es, einen Körper zu isoliren, der ziemlich constant der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3$ entspricht und der durch Wasser in ein Cellulose-Hydrat und freie Salpetersäure zerlegt wird. Welche theoretische Deutung die Bildung

¹⁾ Journal of the Society of Dyers and Colourists 1896, 89.