

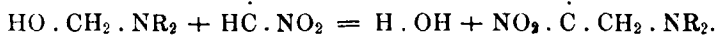
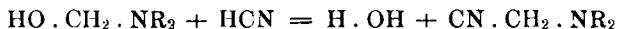
gesetzmässigen Beziehungen der Elemente gelangt, als bei Wahl der kurzen 8-Periode, welche dieselben nur in unklarer Form erkennen lässt und eine grosse Anzahl von Elementen nicht in zweckentsprechender Weise einzuordnen gestattet, glaube ich nachgewiesen zu haben.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1905.

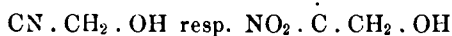
351. Louis Henry: Ueber die Condensation von Nitromethan mit Derivaten des alkylirten Amino-methylalkohols.

(Eingegangen am 1. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor etwa 10 Jahren war ich eifrig damit beschäftigt, auf experimentellem Wege festzustellen, welche Aenderungen die Natur des Alkoholradicals OH durch andere benachbarte Radicale oder Atomgruppen erfährt. Ich habe die Condensation von Nitroparaffinen mit den alkylirten Derivaten des noch unbekanntem Aminomethylalkohols $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ¹⁾ untersucht und dabei festgestellt, dass Nitroparaffine und auch Cyanwasserstoff, die beide mit dem Methylalkohol selbst nicht in Reaction treten, leicht eine doppelte Umsetzung mit seinen Substitutionsproducten eingehen und dabei Condensationsproducte liefern, die durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden sind:



Insbesondere habe ich die Reactionen des Piperidinomethanols (*N*-Oxy-methyl-Piperidins) $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ untersucht, welches das erste Einwirkungsproduct des Piperidins auf Formaldehyd darstellt. Diese Verbindung verhält sich wie der Formaldehyd selbst, der ja in seiner wasserhaltigen Form (als Dioxymethan $\text{CH}_2(\text{OH})_2$) ebenfalls mit Blausäure und Nitromethan unter Bildung der Verbindungen



in Reaction tritt. Ja man braucht hier nicht einmal ein alkalisches Condensationsmittel hinzuzufügen, da die alkylirten Aminoalkohole selbst basisch genug sind.

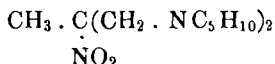
¹⁾ Erhältlich durch Einwirkung von Formaldehyd auf primäre und secundäre Amine.

Nachdem ich festgestellt hatte, dass sich die verschiedenen Arten von Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe



mit so vielen Molekülen Formaldehyd verbinden können, als sich freie Wasserstoffatome an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatome befinden, glaubte ich mit vollem Recht schliessen zu dürfen, dass sich die Nitroparaffine auch den Derivaten des alkylirten Aminomethylalkohols gegenüber gleich verhalten würden.

Eine völlige Analogie musste bei den Derivaten herrschen, die nur ein Wasserstoffatom an diesem Kohlenstoffatom besaßen, $> \text{CH} \cdot \text{NO}_2$, und dem entsprachen auch die experimentellen Ergebnisse. Bei den Verbindungen mit zwei verfügbaren Wasserstoffatomen $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ musste eine Reaction mit zwei Molekülen der Aminoverbindung erfolgen. Als ich Nitroäthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, mit Piperidinomethanol zur Reaction brachte, erhielt ich eine Substanz, welche 15.41 pCt. Stickstoff besaß und deren Molekulargewicht 268.6 betrug (Mittel aus 4 Bestimmungen des Gefrierpunkts, Lösungsmittel Benzol), während für die Formel



$\text{N} = 15.61$ pCt. und ein Molekulargewicht von 269 berechnet sind.

Aber den scheinbar aufs beste begründeten Voraussagungen zuwider entsprach die Condensationsfähigkeit des Nitromethans, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, selbst nicht der Zahl 3, sondern nur 2, denn die Formel, die dem Methylenpiperidinderivat des Nitromethans zukommt, ist $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10})_2$. Sein Molekulargewicht, welches mein Assistent, Hr. Aug. de Wael, auf kryoskopischem Wege in Benzollösung feststellte, war 251 resp. 249, entsprechend der von der Formel verlangten Grösse 255, während das Molekulargewicht einer Verbindung, die durch Condensation von 1 Mol.-Gew. Nitromethan mit 3 Mol.-Gew. Piperidinomethanol entstanden wäre, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10})_3$, 352 betragen müsste.

Im Vertrauen auf eine Stickstoffbestimmung und Analogieschlüssen folgend, hatte ich zuerst an die Existenz einer Verbindung der letzten Formel geglaubt¹⁾. Hr. Prof. P. Duden in Jena hatte nun im Juli vorigen Jahres die Liebenswürdigkeit, mich auf diesen Irrthum aufmerksam zu machen; ich bin ihm für diese Mittheilung zu lebhaftem Danke verpflichtet. Ich konnte um so schneller und leichter die

¹⁾ Recherches sur les dérivés monocarbonés S. 12. Sur la condensation des alcools alkylamido-méthyliques avec les paraffines nitrées. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [3] 32, 33—39 [1896].

Richtigkeit der Beobachtung des Hrn. Duden anerkennen, selbst bevor ich die Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt hatte, als ich bereits im Jahre 1895 festgestellt hatte, dass Nitromethan bei einer ähnlichen Condensation eine Verbindung lieferte, die der Zusammensetzung $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}[\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und nicht der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}[\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ entsprach.

Ich finde in meinem Laboratoriumsjournal unter dem 30. und 31. Juli 1895, dass die Reaction von Nitromethan und Dimethylaminomethylalkohol sich nur im Verhältniss 1:2 vollzieht. Die Reaction ist hier ziemlich lebhaft und von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet. Das Reactionsproduct scheidet sich zuerst in ölförmigen Tröpfchen ab, die bald erstarren; es bildet perlmutterglänzende Blättchen, die einen ganz angenehmen, wenn auch etwas beissenden Geschmack besitzen und bei $56-57^\circ$ schmelzen. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 170, 177, 178 (berechnet für die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}[\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ 179). Die Verbindung ist zuerst ganz weiss, nach einiger Zeit wird sie gelb und verändert sich dann für gewöhnlich rasch. Aus diesen Gründen habe ich mich damals nicht weiter mit ihr beschäftigt. In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich mich darauf beschränkt, zu sagen:

»Dans une communication ultérieure, je ferai connaître l'action réciproque d'autres dérivés de l'alcool amido-méthyllique, $\text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH}_2$, sur ces nitro-paraffines et d'autres composés analogues. Je me bornerai à constater pour terminer, l'action de l'alcool diméthyl-amido-méthyllique, $\text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Ce corps donne avec le nitro-méthane un composé nettement cristallin qui me paraît avoir, dans ce groupe de composés, un intérêt tout spécial¹⁾.

Nachstehend möchte ich noch einige ergänzende Mittheilungen über die Condensationen zwischen Formaldehyd und dem Methylolpiperidin einerseits und Nitromethan andererseits geben.

a) Da das Bestreben des Nitromethans, sich mit drei Molekülen Formaldehyd zu vereinigen, ein ausserordentlich grosses ist, sollte man erwarten, dass auch die Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{N} \text{C}_5 \text{H}_{10})_2$, die noch ein freies Wasserstoffatom enthält, noch ein Molekül Formaldehyd aufnimmt. Dem ist in der That so. Zu der verdünnt-alkoholischen Lösung der genannten Substanz wurde eine wässrige Lösung von Formaldehyd gegeben. Es entstand dabei ein Körper, der, aus Benzol krystallisirt, bei $101-102^\circ$ schmilzt und die Zusammensetzung $\text{NO}_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \text{C}_5 \text{H}_{10} \end{matrix} \text{ besitzt.}$

¹⁾ Bulletin de l'Académie royale de Belgique [3] 32, 39 [1896].

b) Genau dieselbe Substanz erhält man, wenn man Piperidin, ein oder zwei Moleküle, auf das Reactionsproduct aus drei Molekülen Formaldehyd und 1 Molekül Nitromethan einwirken lässt. Die Stickstoffbestimmung ergab 14.90 und 14.86 pCt., anstatt der berechneten 14.73 pCt.; durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol wurde das Molekulargewicht zu 287 bestimmt, während die Theorie 285 verlangt.

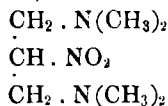
c) Der dritte Weg, auf dem man zu der gleichen Substanz kommen kann, besteht in der Einwirkung von Piperidinomethanol, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$, auf den Nitroäthylalkohol $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

d) Daraus folgt, dass beim Zusammentreffen von Nitromethan, Piperidin und Formaldehyd eine sehr starke Neigung hervortritt, gerade die gemischte Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zu bilden, die scheinbar das Stabilitätsmaximum darstellt.

e) Wenn man sich ferner der Lebhaftigkeit der Reaction zwischen dem Piperidinomethanol und Nitromethan erinnert und der Unlöslichkeit des dabei entstehenden Productes, und dabei berücksichtigt, dass sich Formaldehyd sehr gern mit dem Piperidin verbindet, wird man leicht einsehen, dass man aus dem nach a) bis c) erhältlichen Körper durch Elimination des Restes $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und Ersetzung durch H wieder zu der Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ gelangen kann. Dementsprechend bilden sich bei successiver Einwirkung von Piperidin auf die Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$ zuerst das gemischte Reactionsproduct (vergl. a, b, c) und dann das eben erwähnte, durch seine Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnete Product.

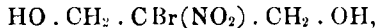
f) Das »gemischte Reactionsproduct« scheint in zwei isomeren Formen zu existiren, die sich durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden: die eine schmilzt bei $101-102^\circ$, die andere bei $78-79^\circ$. Die erstere entsteht bei der Einwirkung der kalten wässrigen Lösung von Piperidin auf das Trimethylolnitromethan. Unterwirft man das Product ein zweites Mal der Einwirkung von Piperidin in heissem Alkohol, so erhält man eine Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether oder Benzin kleine Nadeln bildet und bei 79° schmilzt. Der Stickstoffgehalt und die Molekulargrösse dieser zweiten Substanz entsprechen ebenfalls der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Ogleich das verschiedene Verhalten des Nitromethans gegenüber dem Formaldehyd und den amidirten Verbindungen $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR}_2$ mit meiner Prognose nicht übereinstimmt, war ich mit dem Resultat ganz zufrieden. Denn bei der Vereinigung mit diesen letzteren entstehen Derivate des Glycerins, z. B.



Es wird hierbei also die Kohlenstoffkette C_3H_5 des Glycerins synthetisiert. Aber damit ist man noch weit von einer Synthese des Glycerins selbst entfernt. Das Mittelglied $CH.NO_2$ lässt sich zwar leicht in $CH.OH$ überführen, aber für die beiden endständigen, stickstoffhaltigen Gruppen sehe ich zur Zeit noch keine Möglichkeit einer solchen Umwandlung.

Ich möchte noch an das Bromnitromethan $CH_2Br.NO_2$ erinnern. Dieses giebt bei der Condensation mit Formaldehyd das Bromnitrotrimethylenglykol



ebenfalls eine Substanz, die dem Glycerin verwandt ist, aber hier habe ich leider auch noch nicht die Gruppe $CBr.NO_2$ in $CH.OH$ umwandeln können.

Die Erklärung, die Duden für das erwähnte verschiedene Verhalten des Nitromethans gegenüber Formaldehyd und den Methylolaminen giebt, scheint mir den Thatsachen vollkommen zu entsprechen. Wir haben in diesen besprochenen Fällen ein neues Beispiel für die gegenseitige Beeinflussung der Radicale bei ihren Reactionen, oder für das Gebiet, das ich »solidarité fonctionelle« genannt habe.

Louvain, 20. April 1905.

352. P. Duden und G. Ponndorf: Ueber *aci*-Dinitro-alkohole.

(I. Mittheilung.)

{Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.}

(Eingegangen am 1. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Beobachtung V. Meyer's, dass die Nitrogruppe ähnlich anderen ungesättigten Gruppen dem am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoff eine gewisse Reactionsfähigkeit ertheilt, ist zuerst von Priebz zu synthetischen Versuchen benutzt worden. Er erhielt aus Benzaldehyd und Nitromethan Nitrostyrol; spätere Untersuchungen zeigten dann, dass diese Reaction unter geeigneten Bedingungen beim Phenylnitroäthanol stehen bleibt. Auf breiterer Grundlage sind die Arbeiten von L. Henry angelegt, der aliphatische Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, mit Mononitroparaffinen condensirte. Da der Aldehyd die Neigung hat, alle verfügbaren Wasserstoffatome des Nitrokörpers zu ersetzen, führt die Synthese vorwiegend zu mehrwerthigen Mononitroalkoholen, im einfachsten Fall z. B. aus Formaldehyd und Nitromethan zum Nitro-*i*-butylglycerin.