

von Aceton und Ligroin wurde er in Form hellgelber, zu Warzen vereiniger Nadeln vom Schmp. 206° erhalten, aus einem Gemisch von Aceton und Wasser oder aus Methylalkohol in schönen, langen Nadeln.

0.1834 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 23 ccm N (22°, 760 mm).

C₂₃H₂₈O₅N₆. Ber. C 58.91, H 6.03, N 17.98.
Gef. » 58.68, » 6.35, » 18.10.

2-Nitro-4-aminophenyl-piperidin, C₅H₁₀N.C₆H₃(NO₂)(NH₂).

Diese Verbindung entsteht, wie erwähnt, in geringer Menge neben der isomeren bei Reduction des Dinitrophenylpiperidins durch Schwefelammonium in heisser, alkoholischer Lösung. Aus der Mutterlauge von der Krystallisation der isomeren Verbindung scheidet sie sich nach genügendem Einengen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man sie in Form schwarzrother, zu Büscheln gruppirter Nadeln vom Schmp. 112.5°.

0.1458 g Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 17.5 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃. Ber. C 59.66, H 6.83, N 19.04.
Gef. » 59.61, » 6.89, » 19.10.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakolog. Instituts.

427. L. Spiegel und H. Kaufmann: Ueber die Einwirkung von Tertiäralkylchlorid auf *p*-Nitrophenolsalze.

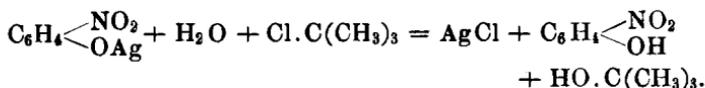
(Eingegangen am 26. Juli 1906; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Vor Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Sabbath¹⁾ behufs Gewinnung von *p*-Aminophenoläthern das *p*-Nitrophenol mit verschiedenartigen Alkoholen ätherificirt. Dabei war auch die Gewinnung des Tertiärbutyläthers versucht worden, jedoch mit negativem Resultat, da sich bei höherer Temperatur (140°), nach dem starken Anwachsen des Druckes in dem benutzten Autoclaven zu schliessen, Zersetzung einstellte, bei niedrigerer aber in glatter Reaction das benutzte Nitrophenolsalz durch Tertiärbutylchlorid in freies Nitrophenol verwandelt wurde.

Zu den Versuchen bei niedrigerer Temperatur war damals das Silbersalz des *p*-Nitrophenols verwendet worden, da sich bei ihm eine besonders leichte Umsetzung mit dem Alkylchlorid erwarten liess.

¹⁾ Spiegel und Sabbath, diese Berichte 34, 1935 [1901].

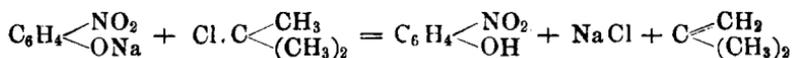
Dabei war übersehen worden, dass dieses Silbersalz wasserhaltig ist¹⁾. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes liess sich der abnorme Verlauf der Reaction einfach erklären:



Zugleich schien die Möglichkeit gegeben, doch noch zu dem gewünschten tertiären Aether durch Verwendung von wasserfreiem Salze bei nicht zu hoher Temperatur zu gelangen.

Wir haben deshalb die Versuche wieder aufgenommen und zunächst versucht, das *p*-Nitrophenolsilber völlig zu entwässern. Dies gelang auf keine Weise. Selbst langdauerndes Erhitzen auf 100° führte nicht zum gewünschten Resultat. Bei kurzem Erhitzen auf 110° machte sich Gewichtsverlust bemerkbar; aber, ehe Gewichtsconstanz eingetreten war, erfolgte stürmische, explosionsartige Zersetzung des Präparats. Von der Verwendung des Silbersalzes musste daher Abstand genommen werden. Wir kehrten zu den Alkalisalzen zurück und untersuchten zunächst das Natriumsalz. Auch dieses krystallisiert wasserhaltig und wird bei 110° nicht völlig entwässert. Es kann aber, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 120–130° erhitzt werden und verliert bei dieser Temperatur das gesammte Wasser, wobei die hellgelbe Farbe in eine dunkelrothe übergeht.

Aequivalente Mengen des wasserfreien *p*-Nitrophenolnatriums und Tertiärbutylchlorid, in Tertiärbutylalkohol gelöst, wurden nun im Schiessrohr 6 Stunden auf 110° erhitzt. In dem Rohrinhalt fanden sich nach Verjagung des Alkohols lediglich Chlornatrium und freies *p*-Nitrophenol. Da hier kein Wasser zur Verfügung stand, die Reaction also nicht in dem vorher erwähnten Sinne verlaufen sein konnte, so blieb nur die Möglichkeit, dass aus dem Tertiärbutylchlorid unter Salzsäureabspaltung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden sei, gemäss der Gleichung:



Hierfür sprach auch die, wie erwähnt, früher beobachtete starke Zunahme des Druckes während der Reaction. Um den Vorgang nach dieser Richtung hin zu prüfen, zugleich auch zu erproben, ob eine weitere Herabsetzung der Temperatur nicht doch einen anderen Reactionsverlauf bedinge, haben wir den Versuch im offenen Gefäss beim Siedepunkte des Tertiärbutylalkohols (83°) wiederholt. Das Gemisch

¹⁾ Vergl. Fritzsche, Ann. d. Chem. 110, 155; Post und Mertens, diese Berichte 8, 1552 [1875].

wurde am Rückflusskühler erhitzt, von dessen oberer Oeffnung die etwa entweichenden Gase in sehr verdünnte, ätherische Bromlösung geleitet wurden.

Nach vierstündigem Erhitzen war die Bromlösung noch nicht entfärbt; beim Verdunsten des Aethers und des Broms hinterliess sie auch keine merkliche Menge eines höher siedenden Bromproductes. Das Reactionsgemisch war nur unbedeutend verändert; die Reaction war also bei dieser Temperatur nur in sehr geringem Grade erfolgt; dass sie im selben Sinne, wie bei höherer Temperatur, verlief, bewies das Vorhandensein einer kleinen Menge freien Nitrophenols.

Es wurde nun wieder auf das Erhitzen im Schiessrohr bei 110° zurückgegriffen, das beim Oeffnen des Rohres entweichende Gas aber durch gut gekühlte ätherische Bromlösung geleitet. Dies Mal wurde die Bromlösung entfärbt, und beim Abdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das sich als identisch mit dem von Linnemann¹⁾ beschriebenen 1.2-Dibrom-2-methylpropan erwies. Es sott bei $148 - 149^{\circ}$ unter 765 mm Druck, hatte das specifische Gewicht 1.759 bei 20° .

0.4828 Sbst.: 0.8458 g AgBr.

$C_4H_6Br_2$. Ber. Br 74.04. Gef. Br 74.55.

Demnach ist in der That bei der Reaction das Isobutylen (Methylpropan) gebildet worden. Die Umsetzung verläuft annähernd quantitativ, und, da das benutzte *p*-Nitrophenol bezw. sein Natriumsalz ebenfalls quantitativ wiedergewonnen wird, kann sie sehr gut zur Darstellung derartiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe benutzt werden.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

428. Joseph Klein: Die Bestimmung der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 25. Juli 1906.)

Die Abhandlung No. 389 der HHrn. Grossmann und Aufrecht in diesen »Berichten« veranlasst mich zu einer Richtigstellung, insofern es sich um die Frage nach einer brauchbaren Permanganatmethode zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure und der ameisen-sauren Salze handelt. Eine solche Methode habe ich bereits im Jahre 1887 im Archiv der Pharmacie (Bd. 225, S. 522) veröffentlicht. Dass diese Veröffentlichung den HHrn. Grossmann und Aufrecht und ebenso früher Ad. Lieben unbekannt war, will ich hier nicht tadeln, da die

¹⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. 162, 36.