

37. N. J. Demjanow: Über Normalbutylen-nitrosit und Normalbutylen-diamin.

(Eingegangen am 7. Januar 1907.)

Normalbutylen wurde nach Saytzew und Grabowsky¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf *n*-Butyljodid dargestellt. Der mit Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff wurde in Äther geleitet, gleichzeitig mit den Gasen, die sich beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entwickeln. Das Gefäß mit Äther wurde mit Schneewasser gekühlt. Die Gase wurden durch den Äther absorbiert, der nach und nach eine immer tiefere Blaufärbung annahm. Zuweilen schon während des Durchleitens der nitrosen Gase, sonst bei längerem Stehen der ätherischen Lösung oder beim Abdampfen des Äthers schieden sich feine, glänzende Krystalle aus. Sie wurden abfiltriert und auf Tonplatten abgesaugt. Die Verbindung bildet farblose, glänzende Prismen. Sie löst sich schwer in kaltem Äther, leichter in heißen Lösungsmitteln: Äther, Alkohol und Essigäther. Aus letzterem Lösungsmittel läßt sich die Verbindung am schönsten umkrystallisieren. Die Krystalle schmelzen bei 103—104°.

0.1730 g Sbst.: 0.2316 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.0563 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 746 mm).

C₄H₈N₂O₃. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.

Gef. » 36.51, » 6.31, » 21.34.

0.1728 g Sbst. in 12.07 g Benzol: 0.22° Erniedrigung.

(C₄H₈N₂O₃)₂. Ber. M 264. Gef. M 254.

Nach dem Abdampfen des Äthers blieb eine stechend riechende Flüssigkeit von grünlichblauer Farbe zurück, welche beim Stehen eine gelbliche Färbung annahm. Diese Flüssigkeit wurde der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Nach der Reduktion wurden aus saurer Flüssigkeit die neutralen Produkte abdestilliert. Auf diese Weise erhielt man das wäßrige Destillat, aus welchem Pottasche eine wasserhelle Schicht ausschied, die, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, bei 74—80° siedete, starken Aldehydgeruch besaß und die charakteristischen Aldehydreaktionen in deutlichster Weise zeigte. Beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser bildet sich ein schöner Silberspiegel, und beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich ein Silbersalz in warzigen Aggregaten von nadelförmigen Krystallen aus. Alle diese Eigenschaften des neutralen Reduktionsproduktes erweisen es als im wesentlichen aus normalem Butyraldehyd bestehend.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 3, 88.

Die basischen Produkte wurden durch Kalilösung abgeschieden und im Dampfstrom abdestilliert. Das Destillat wurde nach der Neutralisation mit Salzsäure bis zur Trockne abgedampft, wobei die Lösung sich bedeutend schwärzte. Aus dem Rückstande wurden die basischen Produkte nochmals in gewöhnlicher Weise ausgeschieden und nach dem Trocknen mit Kali der Destillation unterworfen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gingen die basischen Produkte hauptsächlich zwischen 130—155° über, ein kleiner Teil auch bei höherer Temperatur (155—170°). Zur näheren Charakterisierung wurden aus der Hauptfraktion (130—155°) Salze dargestellt, von denen nur wenige sich bis jetzt in guten Krystallen erhalten ließen.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert schwierig nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Chloroplatinat scheidet sich als gelber Niederschlag beim Zusammengießen alkoholischer Lösungen des Chlorhydrats und Platinchlorids aus. Der mit Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag wurde in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung scheidet sich das Chloroplatinat in orangeroten, kugelförmigen Aggregaten aus. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Chloroplatinat wurde der Analyse unterworfen.

0.2995 g Sbst.: 0.1078 g CO₂, 0.0737 g H₂O. — 0.1146 g Sbst.: 0.0452 g Pt. — 0.1331 g Sbst.: 0.0529 g Pt.

C₄H₈(NH₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. C 9.65, H 2.8, Pt 39.36.

Gef. » 9.81, » 2.7, » 39.44, 39.74.

Das Chloraurat krystallisiert langsam aus starker, wäßriger Lösung in gut ausgebildeten Rhomboedern von rein gelber Farbe aus; es löst sich auch in Alkohol und Äther.

Das Pikrat bildet einen gelben Niederschlag, der sich wenig in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol löst.

0.1322 g Sbst.: 23.5 ccm N (19°, 754 mm).

C₄H₈(NH₂)₂.2C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. N 20.51. Gef. N 20.20.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.