

Schmelze und Reinigung in der oben beschriebenen Weise keine Schwierigkeiten macht. So ergaben Krystalle aus einer mit etwas Ferrichlorid verunreinigten (s. o.) Schmelze folgende Zahlen:

0.9347 g Sbst.: 1.7910 g AgCl, 0.5607 g Sb_2S_3 , 0.1622 g CaF_2 und 0.0077 g Fe_2O_3 , entsprechend 47.38 % Cl, 42.84 % Sb, 8.45 % F und 0.58 % Fe bezw. in Molekülen: 78.8 % SbCl_5 , 19.3 % SbF_7 , 0.9 % FeCl_3 .

Durch Sublimation in gutem Vakuum bei ca. 60° läßt sich die Verbindung leicht reinigen; man erhält sie dann in Form kurzer, prismatisch entwickelter, gelegentlich auch tafelförmiger Krystalle verschiedenster Form des wahrscheinlich monoklinen Systems, mit gerader und schiefer Auslöschung (bei den Tafeln orientiert nach der Tafelfläche).

0.1088 g Sbst.: 0.2114 g AgCl, entsprechend 48.05 % Cl [ber. für $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ 48.15].

Die Krystalle schmelzen im Schmelzröhrchen, nach vorausgehendem Sintern von ca. 70° ab, bei ca. $80\text{--}81^\circ$.

588. Milivoj S. Losanitsch: Über Mononitro-acetaldehyd-diäthylacetal.

[Aus dem I. Belgrader Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Während die Nitroaldehyde der aromatischen Reihe in einer größeren Anzahl dargestellt sind, ist in der aliphatischen Reihe außer dem leicht veränderlichen Nitromalonsäurealdehyd¹⁾ nur noch der β -Nitroacetaldehyd²⁾ in Form einiger Derivate bekannt. Da diese beiden Körper nach ganz speziellen Reaktionen entstehen, so ist es von gewissem Interesse, nach anderen Darstellungsweisen zu suchen, um Körper mit zwei so reaktiven Gruppen auch in der Fettreihe näher kennen zu lernen. Zur Lösung dieser Aufgabe konnten zwei Wege eingeschlagen werden, entweder in die Aldehyde die Nitrogruppe einzuführen oder umgekehrt zu verfahren. Da aber schon V. Meyer³⁾ zeigte, daß die Nitroalkohole bei der Oxydation total verbrannt werden, so bot nur der erste Weg gewisse Aussicht auf Erfolg. Am nächsten lag es, in anbetracht der großen Empfindlichkeit der Aldehyde, statt des β -Jod-acetaldehyds selbst dessen Acetal nach V. Meyer mit

¹⁾ Henry B. Hill und Torrey, Chem. Zentralbl. 1900, II, 609.

²⁾ W. Meister, diese Berichte 40, 3435 [1907].

³⁾ Ann. d. Chem. 256, 41.

Silbernitrit in Reaktion zu bringen. Um zu entscheiden, ob das auf diesem Wege gewonnene Produkt wirklich das Mononitro-acetal und nicht sein isomerer salpetrigsaurer Ester ist, habe ich versucht, es zu dem schon bekannten Amido-acetal zu reduzieren. Die Reduktion ähnlicher Nitroverbindungen der Fettreihe ist eine wenig glatt verlaufende Reaktion¹⁾; in vorliegendem Falle ist wegen der großen Empfindlichkeit der Acetalgruppe die Wahl der Reduktionsmittel beschränkt, und die stark sauren sind hier gänzlich ausgeschlossen. Durch die Einwirkung von Natriumamalgam in äußerst schwach saurer Lösung bildet sich das Amidoacetal nur in kleinen Mengen; die Reaktion verläuft in anderer Richtung unter Bildung anderer Körper (wahrscheinlich des Hydroxylamins), die schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduzieren. Die Reduktion des Mononitro-acetals gelang unter Anwendung von metallischem Natrium und absolutem Alkohol in der Siedehitze, und das gebildete Amidoacetal wurde in Form seines Platindoppelsalzes identifiziert.

Das Mononitroacetal löst sich in Natriumhydroxyd nicht merklich auf, mit alkoholischem Natriumäthylat oder mit metallischem Natrium entstehen Natriumverbindungen, die zwar wechselnde Mengen von Natrium enthalten, für die Anwesenheit der Nitrogruppe aber beweisend sind. Diese Ansicht wird noch durch den Vergleich der Siedepunkte und der Dichten von Salpetersäureestern, Nitroverbindungen und der entsprechenden Jodalkyle unterstützt. Die Salpetersäureester haben kleinere Dichte als 1 und sieden bedeutend tiefer, die Nitroverbindungen, deren Anfangsglieder größeres spez. Gewicht als 1 haben, sieden höher als die entsprechenden Alkyljodide.

	Nitrit		Jodid	Nitroverbindung	
	Kp.	D	Kp.	Kp.	D
Methyl ²⁾	- 12°	—	45°	101°	1.138
Äthyl	+ 17°	0.900	72.5°	113—114°	1.053
Propyl	57°	0.998	102.5°	125—127°	1.009
Butyl	75°	0.991	130°	151—152°	0.995
Mononitro-acetal	—	—	Kp. _{14.5} 84°	Kp. ₁₄ 89—91°	> 1

Es sei endlich erwähnt, daß durch Hydrolyse kein Nitroaldehyd oder dessen Kondensationsprodukte erhalten werden konnten. Die Aufspaltung ging weiter, und aus dem Reaktionsprodukt konnte nur das Glyoxal-osazon isoliert werden.

¹⁾ V. Meyer und Demuth (Ann. d. Chem. 256, 45) konnten den Nitroalkohol nicht zum entsprechenden Aminoalkohol reduzieren.

²⁾ Nach Beilstein.

Monojod-acetaldehyd-diäthylacetal.

Das für die vorliegenden Versuche erforderliche Monojodacetal wurde nach der Vorschrift von Hesse¹⁾ gewonnen. Bei der Destillation des Rohprodukts gehen unter 10 mm Druck von 76—82° 26—27 g über und bei der zweiten Destillation fast alles zwischen 77 und 78° (das meiste von 77.5—78°). — Nach Hesse soll die Ausbeute gegen 10 g betragen und der Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 100° liegen. — Das gewonnene Monojodacetal ist aber unrein und enthält, wie ich mich zu wiederholten Malen überzeugen konnte, zu wenig Jod (50.5—51.2% statt 52.05) und ca. 1% zu viel Kohlenstoff. Das Ausfraktionieren dieser unbedeutenden Verunreinigungen, die den Siedepunkt kaum erniedrigen, gestaltet sich bei den obigen verhältnismäßig kleinen Mengen nicht günstig. Deshalb wurde das Monojodacetal nach der erwähnten Vorschrift auf einmal in der dreifachen Menge dargestellt, indem im Laufe einer Woche in 108 g Acetal²⁾ und 24 g feingepulverte Jodsäure unter Kühlung mit Wasser 60 g Jod eingetragen wurden.

Das weitere Verarbeiten blieb im wesentlichen dasselbe. Zum Entfernen des unverbrauchten Jods aus dem mit Äther verdünnten Reaktionsprodukt wird letzteres, unter Vermeiden von Erwärmen, allmählich und unter Schütteln mit wäßrigem Natriumsulfit (100 g krystallisiertes Natriumsulfit in 200 g Wasser gelöst) versetzt; die resultierende, hell gelbbraune oder, wenn bei der Darstellung nicht gekühlt war, dunkelbraune, ätherische Schicht wird mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers destilliert. Unter 14 mm Druck beträgt der Vorlauf bis 81—82° 4—6 g; dann kommt die Hauptfraktion von 70—80 g, wobei das meiste gegen 84° und schließlich bis 86° übergeht, da man zum Schluß die Badtemperatur steigern muß, um aus dem dicken Rückstande die letzten Reste des Monojodacetals herauszudestillieren. Bei der zweiten Destillation geht unter 14 mm Druck alles, abgesehen von einem kleinen Vorlauf, zwischen 82 und 84° über (Badtemperatur 102—105°); dieses Destillat wird nun, unter Anwendung der Marckwaldschen Kolonne mit drei Kugeln, der Fraktionierung unterworfen. Da der Siedepunkt über die Einheitlichkeit der Substanz keinen genügenden Aufschluß gibt, mußte zu zahlreichen Analysen gegriffen werden. Bei der Fraktionierung von 80 g Monojodacetal [Kp.₁₃ = 83—85°, das 50.5% Jod enthält] gehen bis 83.6° 20 g, von 83.6—83.9° 54 g über (Analyse I); bei der zweiten Destillation bis 83.8° 17 g, von 83.8—83.9° 25 g eines einigermaßen reinen Produkts (II), alles unter 14.5 mm Druck. In anderen Versuchen wurden Produkte Kp._{13.5} = 83.0—83.3 (III) und Kp.₁₃ = 82° erzielt (IV).

I. 0.3438 g Sbst.: 0.3270 g AgJ. — II. 0.3333 g Sbst.: 0.3190 g AgJ. — III. 0.3090 g Sbst.: 0.2956 g AgJ. — IV. 0.3775 g Sbst.: 0.3650 g AgJ. — 0.2171 g Sbst.: 0.2370 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1442 [1897].

²⁾ E. Fischer, diese Berichte **30**, 3053 [1897].

$C_6H_{13}O_2J$. Ber. C 29.51, H 5.33, J 52.02.

Gef. » 29.77, » 5.47, » 51.38 (IV), 51.71 (I), 51.69 (II), 52.24 (III).

Das Monojodacetal stellt, wie auch Hesse angibt, eine farblose Flüssigkeit dar; farblos oder fast farblos ist es nur dann erhältlich, wenn gut getrocknetes Material der Destillation unterworfen wird, gewöhnlich ist es schwach rot, manchmal dunkelrot gefärbt, die Verunreinigung kann durch Schütteln mit Quecksilber beseitigt werden. Für das Monojodacetal ist $Kp_{.10} = \text{rd. } 78^\circ$, $Kp_{.13} = 82$ und $Kp_{.14.5} = 84^\circ$. Es reagiert in ätherischer Lösung mit Magnesium nach 25 Minuten noch nicht, nach der Zugabe eines Körnchens Jod tritt die Reaktion schon in 2 Minuten ein. Diese Magnesiumverbindung setzt sich z. B. mit Aldehyd um. Das Monojodacetal reagiert gegen 180° mit Chinolin, wobei eine, neben anderem auch Alkohol enthaltende Flüssigkeit destilliert, die von $50-78^\circ$ siedet, reduzierende Eigenschaften besitzt und beim Erwärmen mit Natriumhydroxyd einen intensiven widerlichen Geruch entwickelt.

Mononitro-acetaldehyd-diäthylacetal, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

Das Nitroacetal wird durch dreitägiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 24.4 g Monojodacetal ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 23.2 g Silbernitrit ($1.5 \times \frac{1}{10}$ Mol.), das mit der gleichen Menge trockenem Sand verrieben ist, gewonnen, wobei rote Dämpfe in kleiner Menge auftreten und die Flüssigkeit nach einiger Zeit in gelindes Sieden gerät. Damit die Reaktion bis zu Ende geht, wird, da sich die entstandene Nitroverbindung vom Monojodacetal durch Destillation nicht trennen läßt, das Reaktionsprodukt dem ausgeschiedenen Silberjodid mit Äther entzogen, dieser mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand mit Silbernitrit so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis er jodfrei geworden ist. Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wird mit Natriumsulfat getrocknet, von Äther befreit und der Destillation unterworfen. Unter 14 mm Druck gehen einige Tropfen bei 60° über, dann folgt die Hauptfraktion von ca. $80-92^\circ$, und schließlich steigt das Thermometer bis 100° , so daß es erforderlich ist, das Bad bis 120° zu erhitzen, um aus dem sirupösen Rückstand das Nitroacetal möglichst heraus zu destillieren. Die Ausbeute beträgt ca. 4.6 g, und der dickflüssige Rückstand ist ungefähr ebenso schwer. Bei der zweiten Destillation unter 14 mm Druck geht die Hälfte der gewonnenen Menge bis 88° über, ohne daß sich das Thermometer bei irgend einer Temperatur länger aufhält, dann folgt die zweite Hälfte von $88-91^\circ$ (Bad $100-102^\circ$), ohne einen merklichen Rückstand zu hinterlassen. Zur Analyse wird das Nitroacetal nochmals destilliert: $Kp_{.14} = 89-91^\circ$.

0.2029 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.1491 g H₂O. — 0.3150 g Sbst.: 22.1 ccm N (22°, 734 mm). — 0.2380 g Sbst.: 17.2 ccm N (25°, 734 mm).

C₆H₁₂O₄N. Ber. C 44.17, H 7.98, N 8.59.

Gef. » 44.46, » 8.17, » 7.84, 8.00.

Wie es aus der Analyse hervorgeht, konnte dieses nur in spärlichen Mengen zugängliche Nitroacetal, trotz vielfacher Bemühungen, nicht chemisch rein erhalten werden.

Das Nitroacetal stellt ein schwach riechendes, wasserhelles Öl dar, das schwerer ist als Wasser und sich mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischt. Wasser löst es nicht beträchtlich auf; diese Lösung reagiert stark sauer und schmeckt brennend. Es gibt die V. Meyer'sche Nitrosoreaktion deutlich aber schwach. Beim Versetzen einer absolut-alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit Nitroacetal wird diese gelblich, und auf Zusatz von absolutem Äther scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus. Metallisches Natrium wirkt auf seine absolut-ätherische Lösung ziemlich lebhaft ein, es entwickelt sich Wasserstoff, der einen Teil des Nitroacetals reduziert, und es scheidet sich eine gelbliche Natriumverbindung aus, wobei im Laufe eines Tages nahezu die theoretische Menge an Natrium verschwindet. Die Reindarstellung dieser stickstoffhaltigen Natriumverbindungen gestaltet sich wegen ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften recht schwierig, so daß leider keine übereinstimmenden Resultate erzielt werden konnten. Die Mengen von Natrium in den Produkten, die mit Natriumalkoholat oder auch mit metallischem Natrium in ätherischer Lösung dargestellt wurden, variierten zwischen 18.2 und 23.5 %, statt der berechneten 12.43 %. Es ist auffallend, daß nach beiden Verfahren Produkte mit 18.18 bzw. 18.22 % Natrium erzielt wurden, was der Formel C₆H₄O₄N.Na + C₂H₅ONa entsprechen würde, welche 18.16 % Natrium verlangt. Diese natriumhaltigen Körper zerfließen schnell an der Luft, ihre gelben, wäßrigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid rot und trüben sich beim Ansäuern infolge Ölabscheidung.

Das Nitroacetal (1 Teil) löst sich fast augenblicklich in rauchender Salzsäure (3 Teile); nach einiger Zeit erwärmt sich die Lösung gelinde von selbst und reduziert die Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, in der Wärme sofort. Diese Lösung liefert mit Phenylhydrazin, Semicarbazidchlorhydrat oder *p*-Nitrophenylhydrazin nur amorphe Produkte, die mit dem letzteren gebildete blutrote Substanz ist wechselnder Zusammensetzung (23.8—25.4 % Stickstoff). Wenn aber aus dem Produkt der Hydrolyse die Salzsäure durch Stehenlassen im Vakuum-exsiccator über Kalk entfernt wird, so resultiert ein bis auf einen kleinen Rest sich im Wasser lösender Rückstand, der mit essigsaurem

Phenylhydrazin das Osazon des Glyoxals liefert. Man gelangt zu demselben Resultat, wenn das mit Essigsäure angesäuerte Gemisch von 0.82 g Nitroacetal ($\frac{1}{200}$ Mol.) und 1.1 g Phenylhydrazin ($\frac{2}{200}$ Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wird¹⁾. Nach 3—4 Tagen scheiden sich aus der dunkel gewordenen Reaktionsmasse 0.2—0.3 g Osazon ab, das nach Abfiltrieren und Streichen auf Ton (zur Entfernung der öligen Beimengungen) aus Alkohol umkrystallisiert wird. Zur Identifizierung wurde das obige Präparat mit nach E. Fischer dargestelltem Glyoxalosazon verglichen, wobei die Übereinstimmung der Krystallgestalt, der Löslichkeitsverhältnisse und des Schmelzpunkts (Mischprobe) festgestellt wurde.

0.1088 g vakuumtrockner Sbst.: 0.2323 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.0530 g vakuumtrockner Sbst.: 11.1 ccm N (23°, 731 mm).

C₁₄H₁₄N₄. Ber. C 70.58, H 5.89, N 23.53.

Gef. » 70.76, » 5.68, » 23.23.

Wie im Anfang erwähnt, gestaltet sich die Reduktion des Nitro-acetals am günstigsten bei Anwendung von Natrium und Alkohol.

5.5 g Nitroacetal ($\frac{1}{30}$ Mol.) werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und schnell nach einander 23 g Natrium ($5 \times 6 \times \frac{1}{30}$ Mol.) eingetragen, wobei die Lösung eine intensiv gelbe Farbe annimmt und Ammoniak-Geruch stark auftritt; durch Nachgießen von Alkohol wird die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt vorsichtig mit 100 ccm Wasser versetzt, der Alkohol im Vakuum bei 35° abgedampft, das auf der stark alkalischen Flüssigkeit schwimmende dunkle Öl in Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck geht alles bei 78—80° über. Ausbeute 2.2 g. Unter gewöhnlichem Druck destilliert es bei 172—174° (unkorr.). Dieses Produkt ist kein reines Amidoacetal; es reagiert stark alkalisch, gibt die Isonitrilreaktion und löst sich nur teilweise in Wasser. Mit alkoholischem Platinchlorid entsteht ein Platinsalz, das sich, aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem aus Amido-acetal nach Wohl gewonnenen erwiesen hat. Beim Erwärmen tritt bei 150—160° Farbenänderung ein und bei weiterer Steigerung der Temperatur Verkohlung, ohne daß Schmelzen bemerkbar ist (Mischprobe).

0.1068 g Sbst.: 0.0308 g Pt.

C₁₂H₃₀O₄N₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 28.85. Gef. Pt 28.84.

¹⁾ Das Erwärmen auf 50—60° begünstigt die Ausbeute nicht merklich, beeinträchtigt aber die Reinheit des Osazons.