

429. F. W. Klingstedt: Über die Nitrosat-Bildung bei Olefinen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Helsingfors, Finnland.]

(Eingegangen am 21. September 1925.)

Unter den niederen Olefinen bilden hauptsächlich nur diejenigen Kohlenwasserstoffe mit Stickstofftetroxyd feste Additionsprodukte, deren Doppelbindungen zwischen einem sekundären und tertiären bzw. zwei tertiären C-Atomen liegen. Mit Hilfe dieser Verbindungen und deren Derivate können z. B. die entsprechenden Pentene und Hexene leicht qualitativ nachgewiesen werden. Um zu erfahren, ob die Nitrosat-Bildung vielleicht auch den Grund für eine einigermaßen quantitative Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffe bilden könnte, habe ich im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen über diese Olefine¹⁾ die Nitrosat-Bildung aus dem Trimethyl-äthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_3$, und dem 2-Methyl-penten-(2), $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$, näher untersucht. Obwohl ich noch nicht in der Lage war, diese Untersuchungen zu beenden, will ich doch im Anschluß an die in diesen Berichten erschienenen Mitteilung von Schaarschmidt und Hofmeier²⁾ einige meistens schon vor mehreren Jahren über die Nitrosat-Bildung gewonnenen Erfahrungen bekannt geben.

Da aus den früheren Untersuchungen über die Anlagerung des Stickstofftetroxyds an Doppelbindungen zu entnehmen war, daß die Ausbeute der festen Additionsprodukte fast immer weit hinter der theoretischen Ausbeute zu bleiben pflegt, lag zunächst die Aufgabe vor, zu ermitteln, ob eine einigermaßen konstante und zugleich genügend große Ausbeute an fester Substanz unter verhältnismäßig leicht herstellbaren und reproduzierbaren Reaktionsbedingungen zu erhalten sei.

Die Versuche, welche teils mit einer Lösung von reinem Stickstofftetroxyd, teils mit den in der Olefin-Lösung aus Amylnitrit und Salpetersäure entstehenden Stickoxyden ausgeführt wurden, geben von dem ab und zu beobachteten zufälligen und gegen Variationen in den Reaktionsbedingungen empfindlichen Charakter der Nitrosat-Bildung einen zahlenmäßigen Ausdruck. Die Ausbeute des Bisnitrosats ist nicht nur von der Temperatur und der Zeit, von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ziemlich stark bis stark abhängig, sondern auch von der absoluten Größe der reagierenden Mischung.

Bei Verwendung von reinem Stickstofftetroxyd in Äther oder Petroläther ist die Ausbeute des Amylen-bis-nitrosats rund 10-mal kleiner als diejenige, welche man aus entsprechenden Kohlenwasserstoff-Mengen mit Amylnitrit und Salpetersäure bei niedriger Temperatur (etwa -10°) erhalten kann. Einige Versuche mit dem Hexen und freiem Stickstofftetroxyd in Petroläther, wobei die in der Mischung gemessene Temperatur während der Reaktion zwischen $+3-10^\circ$ gehalten wurde, ergaben bedeutend höhere Ausbeuten an Bisnitrosat. Diese Beobachtung schließt sich derjenigen von Schaarschmidt und Hofmeier³⁾ an, die gefunden haben, daß die Ausbeute an festem Cyclohexen-pseudonitrosat mit der Additionstemperatur zunimmt. Übrigens haben die beiden von mir untersuchten Kohlenwasserstoffe, wie

¹⁾ Finska Kemistsamf. Meddel. 25, 75 [1916].

²⁾ B. 58, 1047 [1925]. ³⁾ a. a. O., S. 1054.

zu erwarten war, sich bei der Umsetzung sehr ähnlich verhalten⁴⁾. Um die maximale Ausbeute an der festen Verbindung zu bekommen, muß man dem Polymerisationsvorgang eine gewisse Zeit geben und die Temperatur der Mischung dabei nicht weit über Null steigen lassen. Bei längerem Stehen treten in der Mischung früher oder später wenigstens von den Temperaturverhältnissen deutlich abhängige, sekundäre Reaktionen ein, welche schließlich zum vollständigen Verschwinden des Bisnitrosats führen können. Diese bei niedriger Temperatur langsam unter Gasentwicklung verlaufende Zersetzung hat, wie man schon aus den Untersuchungen von Wallach⁵⁾ und J. Schmidt⁶⁾ schließen kann, ihren Sitz in dem flüssigen, blaugrün gefärbten Anteil der Reaktionsprodukte. Die Flüssigkeit erleidet je nach der Additionstemperatur und der Temperatur während des Aufbewahrens nach erfolgter Addition eine mehr oder weniger schnelle Selbstzersetzung, welche, wie Schaarschmidt⁷⁾ gezeigt hat, unter oft ganz bedeutender Wärmeerzeugung vor sich geht. Von ihm ist weiter nachgewiesen worden, daß schon bei der Addition Oxydationsreaktionen eintreten können. Bei Verarbeitung größerer Mengen kommt man wenigstens in den von mir benutzten Verdünnungen trotz starker äußerer Kühlung leicht auf zu hohe Temperaturen in der Mischung, was sich in der schlechten Ausbeute widerspiegelt. Zu großer Überschuß von Salpetersäure und die Anwendung von verdünnterer Säure als die 65-proz. Lösung bewirken ebenfalls eine nicht näher bestimmte Verminderung der Ausbeute. Auch in ganz gleicher Weise mit kleineren Substanzmengen durchgeführte Versuche gaben schwankende Ausbeuten, was möglicherweise damit zusammenhängen könnte, daß der Additionsvorgang sehr temperatur-empfindlich ist. Um die erwähnten Tatsachen zu beleuchten, sind in der nachstehenden Tabelle die Ergebnisse der genauer durchgeführten Versuche in teilweise abgerundeten Zahlen zusammengestellt.

	Mit Amylnitrit und Salpetersäure				Mit Stickstoff-tetroxyd	
Amylen in g	7.5	15	25	15	20	
Ausbeute an Bisnitrosat in % d. Th..	40	34	28	4.3	3.7	
Hexen in g.....	3.8	7.6	10	10	4	
Ausbeute an Bisnitrosat in % d. Th..	32.7	27.0	29.6	35.8	40	

Da sich die Bestimmung der Olefin-Menge auf Grund der Ausbeute an Bisnitrosat als sehr unsicher erwiesen hatte, wurde noch ein anderer Weg, die Bestimmung mit Hilfe der erwählten Reaktion auszuführen, geprüft. Den Versuchen lag folgende Überlegung zugrunde:

In einer Arbeit von J. Schmidt⁸⁾ wird behauptet, daß die bei der Addition von nitrosen Gasen entstehende blaugrüne Flüssigkeit der Hauptsache nach aus der monomolekularen Form des dimeren Nitrosats besteht⁹⁾. Nach den Untersuchungen von Wallach sind die aus den Bisnitrosaten entstehenden Nitrolamine monomolekulare Verbindungen¹⁰⁾. Man konnte also voraussetzen, daß man mit Hilfe einer geeigneten organischen Base die gesamte entstehende Nitrosat-Menge als festes Nitrolamin isolieren und quantitativ bestimmen könnte.

⁴⁾ Die etwas schlechteren Ausbeuten beim Hexen sind auf Grund der etwas geringeren Reinheit des Ausgangsmaterials leicht zu verstehen.

⁵⁾ A. 248, 162 [1888]. ⁶⁾ B. 35, 2336 [1902]. ⁷⁾ Z. Ang. 37, 933 [1924].

⁸⁾ a. a. O. ⁹⁾ B. 35, 2336 [1902]. ¹⁰⁾ A. 306, 281 [1899].

Schmidt führt als sicheres Kriterium für seine Anschauung die Beobachtung an, daß sich das blaugrüne Öl an dunklem, kühlem Ort allmählich zum Bisnitrosat polymerisiert¹¹⁾. Unsere Erfahrung, die sich gut mit den Beobachtungen von Schaarschmidt und seinen Schülern in Einklang bringen läßt, widerspricht indes dieser Anschauung. Die Polymerisation vollzog sich bei allen meinen Versuchen in ziemlich kurzer Zeit. Mit kleineren Mengen von 4–25 g habe ich den Polymerisationsvorgang meistens in 2–4 Stdn. als fast vollendet gefunden. Wenn man das feste Produkt nach dieser Zeit aus der Mischung entfernte, bildeten sich keine nennenswerten Mengen des Bisnitrosats mehr. Die Hauptmasse des flüssigen Anteils besaß keine zum Bisnitrosat führende Polymerisationsfähigkeit, sondern war im Gegensatz zu dem in ganz reiner Form beständigen, festen Nitrosat durch eine hervortretende Labilität gekennzeichnet¹²⁾.

Da man aber mit der zwar nicht mehr sehr wahrscheinlichen Möglichkeit zu rechnen hatte, daß das Primärprodukt der Addition wenigstens kurz nach seiner Darstellung vielleicht doch nicht ganz untergeordnete Mengen des monomolekularen, aber sich aus irgend einem unbekanntem Grunde nicht polymerisierenden Nitrosats oder nicht auskrystallisierten Bisnitrosats enthalten könnte, wurden besondere Versuche angestellt, um diese Frage zu entscheiden.

Um dieser Frage näher treten zu können, mußte die quantitative Seite der Nitrolamin-Bildung näher untersucht werden. Aus dem gut ausgewaschenen, aber nicht umkrystallisierten Bisnitrosat konnten konstante Ausbeuten von 70–80% d. Th. leicht z. B. mit Anilin erhalten werden. Die gute Ausbeute bei dieser Umsetzung ließ erwarten, daß man mit Hilfe der gut krystallisierenden Nitrolamine das im flüssigen Anteil vielleicht steckende Nitrosat nachweisen und quantitativ bestimmen könnte.

Das durch Einwirkung von Anilin bzw. *p*-Toluidin auf die blaugrüne Flüssigkeit entstandene Produkt war ein braunes Öl, aus dem weder festes Nitrolamin isoliert, noch festes Chlorid mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung niedergeschlagen werden konnte. Wegen seiner großen Zersetzlichkeit konnte das Öl auch nicht durch Destillation gereinigt werden. Aus der mit Anilin dargestellten, flüssigen Amylen-Verbindung wurde zwar in schlechter Ausbeute eine stickstoff-haltige, dunkelrote Platinverbindung erhalten, deren vollständige Zusammensetzung wir noch nicht angeben können, die aber jedenfalls von anderem Typus ist als die auf entsprechendem Wege aus den festen Nitrolaminen darstellbaren, orange bis gelb gefärbten Hexachloroplateate.

Meine Versuche führen ungezwungen zu der Auffassung, daß die bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd erhaltenen flüssigen Additionsprodukte der Hauptsache nach aus Stoffen bestehen, die hinsichtlich ihrer

¹¹⁾ Aus 20 g der blaugrünen Flüssigkeit wurden nach 2 Tagen 5 g festes Nitrosat gebildet. Der Rest zersetzte sich langsam unter Gasentwicklung und gab ein gelbes Öl.

¹²⁾ Auch die von Schmidt erhaltene blaugrüne Flüssigkeit ist, wenn man das im Verhältnis zur ganzen Flüssigkeitsmenge erhaltene Quantum des Dimeren in Betracht zieht, im großen und ganzen von der gleichen Art wie die unsrige gewesen. Das verhältnismäßig langsam verlaufende Auskrystallisieren des Dimeren bei seinem Versuche mag vielleicht mit der Sättigung der ätherischen Lösung des Amylens mit nitrosen Gasen zusammenhängen; vergl. die Einwirkung dieser Gase auf das Benzal-acetophenon, Wieland, A. 328, 154 [1903].

Konstitution oder doch ihrer Konfiguration anders gebaut sind als das monomolekulare, sich leicht polymerisierende Nitrosat. Allein diese Anschauung steht mit der schon aus früheren Beobachtungen hervorgehenden, aber wenig beachteten Tatsache im Einklang, daß zwischen der Polymerisationsfähigkeit und der für niedere Temperaturen gültigen Stabilität des grünen Öls einerseits und der aus dem Bisnitrosat durch Depolymerisation erhaltenen monomolekularen Form andererseits ein tiefergreifender Unterschied besteht. Sie erklärt auch den von Schmidt erwähnten Widerspruch, warum man von dem flüssigen Produkt einerseits und vom Bisnitrosat andererseits ausgehend in Lösungen zu ganz verschiedenen Gleichgewichtszuständen gelangt.

Wenn man die Literatur nicht nur bezüglich der Nitrosate, sondern auch in bezug auf die Arbeiten über die Bildung der Nitrosite bzw. Pseudonitrosite, Nitrosochloride und -bromide durchsieht, findet man, daß bei allen diesen Verbindungen im allgemeinen ähnliche Erscheinungen auftreten wie bei der Darstellung der Nitrosate. Die Ausbeuten an Dimeren sind in der Regel klein, das Hauptprodukt der Addition ist ein blaues bis blaugrünes Öl, welches sich gewöhnlich leicht unter Farbenwechsel verändert. Die Reaktion ist gegen Veränderungen in den äußeren Bedingungen sehr empfindlich und scheint oft von unkontrollierbaren Zufällen abhängig zu sein. Die festen Additionsprodukte des Trialkyläthylen-Typus verhalten sich allen Reagenzien gegenüber im wesentlichen gleich¹³⁾. Auch bei der Addition von N_2O_3 , $NOCl$ und $NOBr$ dürften mithin in der Regel verschiedenartige Derivate nebeneinander — primär oder sekundär — gebildet werden. Schlüsse über die Konstitution des festen Derivats, welche aus Untersuchungen über die flüssigen Produkte gezogen worden sind, und umgekehrt, sind demgemäß nicht unbedingt als richtig anzuerkennen.

Da schon bei der Addition störende Oxydationsreaktionen eintreten können, und da die entstehenden Verbindungen zum Teil sehr unbeständig sind, dürfte eine einwandfreie Feststellung der Natur der primären Additionsprodukte mit einigen Schwierigkeiten verknüpft sein. Die empfindliche Natur der Reaktion erschwert auch ihre Benutzung für quantitative Zwecke. Ob ihr überhaupt beim Einhalten gewisser, leicht herstellbarer, äußerer Bedingungen ein einigermaßen konstanter Verlauf gegeben werden kann, wird man erst durch genaues Studium des Einflusses der verschiedenen Faktoren auf die Reaktion ermitteln können. Dieses Studium wird man durch Untersuchungen über die wahre Natur der flüssigen Additionsprodukte ergänzen müssen.

Beschreibung der Versuche.

A. Amylen-nitrosat.

Das Amylen stammte von der Firma C. A. F. Kahlbaum; durch Destillation wurde daraus ein fast reines Trimethyl-äthylen erhalten. Das Nitrosat wurde teils nach der Methode von O. Wallach¹⁴⁾ mit frisch destilliertem Amylnitrit und konz. Salpetersäure (D. 1,4), teils mit reinem Stickstofftetroxyd in Lösung dargestellt¹⁵⁾.

I. Mit Amylnitrit und Salpetersäure.

14,7 g (22 ccm) Trimethyl-äthylen wurden mit 32 ccm Amylnitrit und 40 ccm Eisessig gemischt und unter beständigem Schütteln und guter

¹³⁾ Wallach, A. 332, 313 [1904]. ¹⁴⁾ A. 245, 243 [1888].

¹⁵⁾ Hrn. Anlis Havulinna, der uns bei den meisten Versuchen eifrig unterstützt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Kühlung (bis -10° mit Eis-Kochsalz) tropfenweise mit 24 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Nach 2-stdg. Stehen in der Kältemischung wurde der Niederschlag abfiltriert, mit etwas kaltem Alkohol und dann reichlich mit Wasser gewaschen. Das lufttrockne Bisnitrosat wog 11.6 g, was 34.1% der theoretischen Ausbeute entspricht. Aus dem Filtrat, das über Nacht, von der Kältemischung umgeben, in dunklem Eisschrank aufbewahrt wurde, schied sich nur eine winzige Menge festes Nitrosat ab. In der von neuem filtrierten Lösung bildeten sich bei fortgesetztem Aufbewahren an dem dunklen, kühlen Ort keine festen Produkte mehr. Das Öl verlor allmählich seine dunkelgrüne Farbe und wandelte sich unter schwacher Gasentwicklung allmählich in eine gelbe Flüssigkeit um. Aus zwei in derselben Weise ausgeführten Versuchen mit je 37 ccm (25 g) Amylen, 54 ccm Amylnitrit, 67 ccm Eisessig und 40 ccm Salpetersäure wurden insgesamt 32.8 g = 28.3% Bisnitrosat erhalten. Das blaugrüne Öl wog nach mehrmaligem Waschen mit Wasser 105 g. Die Gesamtausbeute war also 138 g (ber. 116 g). Das Mehrgewicht (22 g) ist hauptsächlich von dem Amylacetat-Gehalt des Öls bedingt.

Wenn die Reaktion mit kleineren Mengen Amylen (etwa 10 ccm) ausgeführt wird, macht die Ausbeute in der Regel über 40% aus, kann aber, falls man weniger Eisessig und Salpetersäure als oben verwendet, unter geeigneten Bedingungen noch größer (bis 60%) werden¹⁶⁾. Wenn dagegen größere Mengen (z. B. 50 g) auf einmal verarbeitet werden, schlägt sich anfangs eine verhältnismäßig geringe Menge Bisnitrosat nieder. Als wir das Gemenge einige Stunden in der Kältemischung ohne Umschütteln stehen ließen, begannen die Krystalle sich nach ungefähr 2 Stdn. allmählich aufzulösen und verschwanden vollständig binnen ziemlich kurzer Zeit. Aus dem Öl konnten nunmehr keine festen Produkte durch Abkühlen oder Gießen in kaltes Wasser isoliert werden.

Aus 5.5 g Bisnitrosat und 6.5 ccm frisch destilliertem Anilin in 14 ccm Alkohol wurde nach Wallach¹⁷⁾ in zwei Parallelversuchen das Amylen-nitrolanilin dargestellt. Das mit Wasser gut gewaschene Rohprodukt wog lufttrocken 5.2 bzw. 5.1 g. Ausbeute somit 80% d. Th. Schmp. 140° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol.

II. Mit Stickstofftetroxyd in Lösung.

Zu 20 g in Kältemischung bis -10° abgekühltem Trimethyl-äthylen wurden unter gutem Umschütteln 27.1 g Stickstofftetroxyd (ber. 26.3 g), in 60 ccm absol. Äther gelöst, tropfenweise gegeben. Durch die so erhaltene dunkelgrüne Lösung, in der sich ein geringer Niederschlag gebildet hatte, wurde bei Zimmertemperatur ein trockner Luftstrom gesaugt, bis die Hauptmenge des Äthers verdampft war. Hierbei schieden sich im ganzen nur 1.7 g festes Nitrosat ab. Ausbeute 3.7%.

Etwa die halbe Menge des flüssigen Anteils, der 50 g wog (ber. 44.5 g), wurde im Vakuum von den letzten Spuren des Äthers befreit und im Eisschrank aufbewahrt. Es traten keine festen Produkte mehr auf, sondern die Flüssigkeit zersetzte sich langsam unter Gasentwicklung. Es entstand ein nicht erstarrendes, gelbes Öl. Der übrig gebliebene Teil des flüssigen Additionsproduktes (25 g) wurde sofort nach dem Filtrieren mit 29 ccm Anilin versetzt, ein trockner Luftstrom kurze Zeit durch die Mischung gesaugt, 60 ccm Alkohol zugefügt und die Reaktion, welche schon beim Zusatz des Anilins begann, durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende ge-

¹⁶⁾ vergl. Wallach, A. 248, 162 [1888]. ¹⁷⁾ A. 241, 296 [1887].

führt. Aus der Mischung schied sich beim Verdünnen mit Wasser kein festes Nitrolamin, sondern ein dickes, rotbraunes Öl (25 g) ab. In der wäßrigen Schicht fand sich Anilinnitrat.

Das Öl wurde im Eisschrank aufbewahrt, konnte aber trotz Impfens mit reinen Nitrolanilin-Kryställchen nicht zur Krystallisation gebracht werden. Im Vakuum-Exsiccator trat bei Zimmertemperatur Verharzung etwa innerhalb einer Woche ein.

15 g Amylen wurde mit 20 g (ber. 19.7 g) Stickstofftetroxyd in 50 ccm reinem Petroläther wie oben versetzt, wobei sich nach kurzem Stehen in der Kältemischung 1.5 g bzw. 4.3% Bisnitrosat bildeten. Das grüne Öl verhielt sich beim Aufbewahren wie das aus ätherischer Lösung erhaltene Produkt. Ein Teil des Öls (17 g) wurde sofort nach dem Absaugen des Niederschlags, wobei der meiste Petroläther verdampfte, mit 40 ccm Alkohol verdünnt und mit 19 ccm Anilin in Reaktion gebracht. Kein festes Nitrolanilin konnte aus dem so erhaltenen braunen Öl isoliert werden.

Das Öl zersetzte sich bei der Destillation an der Wasserstrahl-Pumpe; das geringfügige Destillat enthielt Anilin und Benzonitril. Die Versuche, im Vakuum zu sublimieren, führten ebenfalls zur vollständigen Zersetzung. Auch bei der Wasserdampf-Destillation ging nur eine geringe Menge von gelbem, anilin-haltigem Öl über. Der nicht flüchtige Hauptanteil wurde in Äther gelöst und in die Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Es fiel kein festes Hydrochlorid aus, und als der Äther aus der roten Lösung im Vakuum entfernt wurde, blieb ein dickes, dunkelrotes, in Wasser unlösliches Öl zurück. Dieses wurde einigemal mit warmem Wasser ausgelaugt, wobei nur wenig Substanz mit roter Farbe in Lösung ging. Das gewaschene Öl war dunkelbraun und wird von starker Salzsäure nur sehr schwierig mit roter Farbe gelöst. Es wurde noch mit verd. Ammoniak und dann mit Wasser gewaschen, schließlich in chlorwasserstoff-haltigem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde alkoholische Platinchlorwasserstoffsäure gegeben, wobei aus der ziemlich verdünnten Lösung anfangs nur wenig krystallisierte. Der dunkelrote Niederschlag, welcher sowohl Stickstoff wie Platin enthielt, wurde abfiltriert und die Mutterlauge bei Zimmertemperatur in offenem Gefäß stehen gelassen. Aus der Lösung krystallisierten langsam neue Mengen der Pt-Verbindung. In der sehr feinkörnigen Substanz wurde der Pt-Gehalt nach Wallach¹⁸⁾ bestimmt.

0.1028 g Sbst.: 0.0145 g = 14.11% Pt, 0.0110 g = 10.7% Cl.

Pt:4 Cl. Ber. 1.38. Gef. 1.32.

B. Hexen-nitrosat.

Das Hexen stammte teils aus dem Dimethyl-propyl-carbinol, welches aus Aceton und primärem Propylbromid nach Barbier-Grignard dargestellt wurde, teils aus dem entsprechenden Chlorid, welches aus dem Carbinol durch Einwirkung von Chlorwasserstoff bei Wasserbad-Temperatur entsteht. Die Wasser-Abspaltung aus dem Carbinol geschah durch Überleiten der Alkohol-Dämpfe über Tonerde bei 300°, die Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus dem Hexylchlorid durch Destillation über Calciumoxyd bei 370°. Der Kohlenwasserstoff wurde durch fraktionierte Destillation über Natrium gereinigt. Das angewandte α, α -Dimethyl- β -äthyl-äthylene hatte den Sdp. 65—67°. Die in verschiedener Weise dargestellten Präparate ergaben mit Stickstoff-

¹⁸⁾ H. Meyer: Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen, Berlin 1916, S. 296.

tetroxyd identische Bisnitrosate, woraus hervorgeht, daß das benutzte Aluminiumoxyd bei der Wasser-Abspaltung in diesem Falle keinen isomerisierenden Einfluß ausgeübt hat.

I. Mit Amylnitrit und Salpetersäure.

11 ccm Hexen (= 7.6 g), 20 ccm Eisessig, 16 ccm Amylnitrit wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz bis -15° gemischt und 12 ccm Säure unter gutem Umschütteln langsam zugetropft. Nach 2-stdg. Stehen im Kühlbad wurde die Mischung filtriert und der Niederschlag mit etwas kaltem Alkohol, dann reichlich mit Wasser gewaschen. Ausbeute 4.3 g = 27% d. Th. Aus 3.8 g Hexen wurde in derselben Weise 2.6 g bzw. 32.7% festes Nitrosat erhalten. In zwei ähnlich ausgeführten Parallelversuchen mit je 10 g Hexen, 29 ccm Eisessig, 23 ccm Amylnitrit und 16 ccm Salpetersäure machte das feste Produkt 7.5 und 6.2 g aus, was einer Ausbeute von 35.9 bzw. 29.6% entspricht. Das mit Wasser gewaschene blaugrüne Öl aus den beiden letzten Versuchen wog 40 g; die Gesamtausbeute aus 20 g Olefin war also 54 g Rohprodukt (ber. 42 g). Weder das ganz rohe, noch das gewaschene dunkelgrüne Öl aus den verschiedenen Versuchen gab beim Aufbewahren über Nacht in dunklem Eisschrank mehr als winzige Mengen festes Nitrosat. Bei längerem Stehen erleidet das ölige Produkt ähnliche Veränderungen wie die der entsprechenden Amylverbindung.

Das rohe Bisnitrosat schmilzt gewöhnlich zwischen $85-100^{\circ}$. Nach Umkrystallisieren aus Chloroform lag der Schmelzpunkt bei $107-109^{\circ}$. Aus Aceton mit Petroläther gefällt, schmolz die Substanz bei $112-113^{\circ}$. Sie wurde schließlich in einem Gemisch von reinem, trockenem Benzol und Petroläther (1:1) bei 45° vorsichtig gelöst. Aus der hellgrünen Lösung krystallisierte die Verbindung in schneeweißen Nadeln.

Der Schmelzpunkt des reinen 2-Methyl-penten-(2)-nitrosats wurde bei 116° (korr.) gefunden¹⁹⁾. Nach dem Schmelzen tritt lebhaftere Zersetzung der Substanz unter Abgabe von nitrosen Gasen ein.

0.1756 g Sbst.: 0.2639 g CO₂, 0.1062 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 20.7 ccm N (20° , 756 mm, 30-proz. KOH).

C₆H₁₂O₄N₂. Ber. C 40.88, H 6.87, N 15.91. Gef. C 40.99, H 6.77, N 15.95.

Als das mit Wasser gewaschene grüne Öl (40 g) mit etwa 150 ccm allmählich zugesetzter, 2-n. Kalilauge geschüttelt wurde, löste sich ungefähr $\frac{3}{4}$ der Substanz mit rotgelber Farbe in der Lauge²⁰⁾. Diese wurde unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherextrakt mit Glaubersalz getrocknet und der Äther im Vakuum entfernt. Rund $\frac{1}{8}$ des Ausgangsmaterials wurde so in der Form einer hellgelben Flüssigkeit wiedergewonnen. Diese ließen wir in benzolischer Lösung 24 Stdn. mit Phenylisocyanat stehen. Da kein Niederschlag auftrat, wurde auf dem Wasserbade unter Ausschließung der Luftfeuchtigkeit zur Hälfte eingedampft. Beim Erkalten schied sich Diphenyl-harnstoff aus, was auf Wasser-Abspaltung deutet. Schließlich wurde das Lösungsmittel fast vollständig entfernt. Eine rotbraune, zum Erstarren nicht zu bringende, sirupöse Masse blieb übrig.

Von dem festen Bisnitrosat unterschied sich der flüssige Anteil der erhaltenen Additionsprodukte deutlich dadurch, daß er mit Basen wie Anilin und *p*-Toluidin keine festen Nitrolamine gab.

¹⁹⁾ Ipatiew, *Ж.* 31, 444 [1899] (C. 1899, II 178), gibt als Schmp. 105° an, hat aber, wie die Analyse zeigt, eine nicht ganz reine Substanz in den Händen gehabt.

²⁰⁾ vergl. J. Schmidt, *B.* 35, 2333 [1902].

II. Mit Stickstofftetroxyd in Petroläther.

4 g Hexen in 40 ccm Petroläther wurden mit 6 g Stickstofftetroxyd (ber. 5.4 g) in 10 ccm Petroläther bei 3–4° (in der Reaktionsmischung gemessen) vorsichtig versetzt und die Temperatur nicht über 10° steigen gelassen²¹⁾. Die Mischung blieb über Nacht, mit Eis-Kochsalz gekühlt, im Eisschrank stehen, wobei sich, der etwas höheren Additionstemperatur zufolge, eine reichliche Menge festes Nitrosat bildete. Bei Zimmertemperatur aufbewahrt, begann die Mischung sich zu verändern: Im Laufe von 2 Tagen verschwanden die Krystalle, und unter langsamer Gasentwicklung entstand ein gelbes, öliges Produkt, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und aus dem wegen der großen Zersetzlichkeit bis jetzt keine einheitlichen Stoffe gewonnen werden konnten. Als zu 3.9 g Hexen in 30 ccm Petroläther 5.12 g Stickstofftetroxyd (ber. 4.3 g) in 10 ccm Lösungsmittel bei 0–8° zugefügt wurden, entstand gegen 40% Bisnitrosat; aus der filtrierten Lösung schied sich nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht nur ganz wenig Festes ab.

C. Hexen-nitrolanilin.

7.5 g und 6.2 g rohes Nitrosat wurden auf dem Wasserbade mit 8.5 und 7 ccm Anilin in 20 ccm Alkohol kurz erwärmt. Das mit Wasser niedergeschlagene Rohprodukt wog lufttrocken 6.5 g und 5.3 g, was 74 und 73% d. Th. entspricht.

Die rohe Base wurde aus ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt, der rötliche Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und die Base durch Ammoniak aus der Lösung abgeschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 30-proz. Alkohol schmolz die in langen, glänzenden Nadeln krystallisierte Substanz bei 86°.

0.1528 g Sbst.: 17.7 ccm N (20.5°, 769 mm, 30-proz. KOH).

$C_{12}H_{18}ON_2$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.37.

²¹⁾ Jegorow, J. pr. [2] 86, 537 [1912].