

	Schmp.	Glaucin	Schmp.	Boldin- dimethyläther	Misch- Schmp.
Jodmethylat	222°	büschelförmige Nadeln aus Methylalkohol	221°	büschelförmige Nadeln aus Methylalkohol	221°
Jodmethylat d. Methinbase	278—281°	Nadeln aus Methylalkohol- Chloroform, Blättchen oder Prismen aus Methylalkohol	276—280°	Nadeln aus Methylalkohol Chloroform, Blättchen oder Prismen aus Methylalkohol	276—278°
Tetramethoxy- vinyl-phen- anthren	142°	Prismen aus Methylalkohol	143°	Prismen aus Methylalkohol	142°

Durch diesen Vergleich ist also einwandfrei gezeigt, daß Glaucin und Boldin-dimethyläther identisch sind.

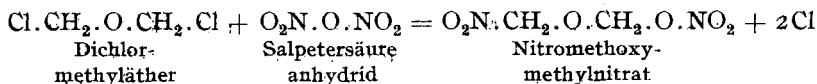
### 11. J. Houben und E. Pfankuch:

#### Über die Einwirkung von Salpeter-schwefelsäure auf Dichlor- und Monochlor-methyläther.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biol. Reichsanstalt Dahlem.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1925.)

Die stark hemmende Wirkung der organischen Nitroverbindungen auf Mikroorganismen<sup>1)</sup> erweckte bei uns den Wunsch, die im wesentlichen bisher noch unbekannte Klasse der Nitro-äther von der allgemeinen Formel  $O_2N.R.O.R$  ( $R = \text{Kohlenwasserstoff-Rest}$ ) kennen zu lernen. Diese durch direkte Nitrierung von Äthern nicht-aromatischer Natur darzustellen, erschien aussichtslos. Dagegen fanden wir eine Angabe von Moreschi<sup>2)</sup>, der durch Nitrierung des *symm.* Dichlor-methyläthers,  $Cl.CH_2.O.CH_2.Cl$ , mit Salpeter-schwefelsäure die beiden Chloratome entfernt, und durch die Bestandteile des Salpetersäure-anhydrids,  $N_2O_5$ , ersetzt hatte. Er gab der Verbindung, die wir als Nitromethoxy-methylnitrat bezeichnen, die Formel  $O_2N.CH_2.O.CH_2.O.NO_2$ , wonach ihre Entstehung folgender Gleichung entsprechen könnte:



Es wäre demgemäß ein Stickstoffatom in Form der Nitrogruppe gebunden, das andere als Salpetersäure-Rest vorhanden. Moreschi folgerte dies aus dem Umstande, daß bei der Verseifung Nitro-methan auftrat, was er als Beweis für das Vorhandensein einer wahren Nitroverbin-

<sup>1)</sup> vergl. C. Wehmer, Ch. Z. 40, 89 [1916]; Raiziss und Proskouriakoff, C. 1922, III 252; Hirschfelder und Pankow, C. 1922, III 288.

<sup>2)</sup> A. Moreschi, R. A. L. [5] 28, I 277, C. 1922, II 291.

dung betrachtete. Uns erschien jedoch das Auftreten von Nitro-methan selbst beim Vorliegen einer wahren Nitroverbindung unmöglich, weil die Verseifung höchstens zum Nitro-methylalkohol hätte führen können, dieser aber als sehr zersetzlich unter den Bedingungen der Verseifung salpetrige Säure oder Salpetersäure liefern mußte. In der Tat gelang es uns auch nicht, die Bildung von Nitro-methan bei der Verseifung der Moreschischen Verbindung nachzuweisen. Vielmehr wird bei der alkalischen Verseifung das eine der beiden N-Atome als Nitrit, das andere als Nitrat erhalten. Damit fällt der einzige Beweis, den Moreschi für seine Auffassung ins Feld geführt hat.

Erst die von uns ausgeführten spektrochemischen Untersuchungen zeigen, daß die Moreschische Auffassung wahrscheinlich doch zutreffend ist. Unsere optischen Befunde sind unten angegeben.

Die Darstellung der Verbindung nach Moreschi ergab aber weiterhin, daß außer dem Nitromethoxy-methylnitrat noch eine zweite, beträchtlich höher siedende Verbindung gebildet wird, meist freilich in recht geringer Menge, unter Umständen jedoch als Hauptprodukt. Die Bedingungen, unter welchen sie als Hauptprodukt entsteht, konnten wir noch nicht einwandfrei ermitteln.

Das Nitromethoxy-methylnitrat erwies sich als ein brisanter Sprengstoff, wird aber in dieser Beziehung von der höher siedenden Verbindung noch erheblich übertroffen. So trat bei der Vakuum-Destillation dieser letzteren gegen 110° Ölbad-Temperatur eine überaus heftige Explosion ein, die den ganzen Destillationsapparat in kleinste Splitter zertrümmerte. Das Verhalten der Substanz bei der Untersuchung und Analyse ergab, daß ihr höchstwahrscheinlich die Konstitution eines bis jetzt noch unbekanntem Nitroäthers der Formel  $O_2N.CH_2.O.CH_2.O.CH_2.O.NO_2$  zukommt, ihre prozentische Zusammensetzung sich somit von der des Nitro-glycerins nur entsprechend einem Mindergehalt von NO unterscheidet.

Nach der oben wiedergegebenen Gleichung müßte das Entstehen des Nitromethoxy-methylnitrats aus Dichlor-methyläther von Chlor-Entwicklung begleitet sein. Unter den Reaktionsbedingungen wird das Chlor freilich zum Teil an Nitrogruppen angelagert werden können. Aber auch in dieser Form muß es eine chlorierende Wirkung entwickeln. Wir versuchten deshalb, die Moreschische Verbindung und ihren Begleitstoff so darzustellen, daß wir statt vom Dichlor- vom Monochlor-methyläther ausgingen, der ein leicht zu gewinnendes und billiges Ausgangsmaterial darstellt. Hierbei hatten wir vollen Erfolg, indem das bei der Einwirkung der Salpeter-schwefelsäure auf Monochlor-methyläther verdrängte Chloratom nunmehr vielleicht die zweite Methylgruppe angreift und dann zum zweiten Male, dies Mal indessen durch einen Salpetersäure-Rest, die Gruppe  $O_2N.O-$ , verdrängt wird. Darüber, wie die Verdrängung verläuft und warum im ersten Falle eine Nitrogruppe, im zweiten aber ein Salpetersäure-Rest an die Stelle des Chlors tritt, haben wir vorläufig nur Vermutungen, ebenso auch über die Entstehung des höhersiedenden Nitroäthers, den wir vom Methylal ableiten. Da das letztgenannte sich aus den bei der Hydrolyse der chlorierten Methyläther auftretenden Stoffen leicht bildet, ist es nicht schwierig, auch die Entstehung des Nitro-nitroxy-methylals zu erklären, wovon wir hier jedoch absehen.

Der Monochlor-methyläther gibt bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure dieselben beiden Nitro-äther wie der Dichlor-methyläther. Auch das Mengenverhältnis ist ungefähr dasselbe.

### Beschreibung der Versuche.

#### Einwirkung von Salpeter-schwefelsäure auf Monochlor-methyläther.

In ein eisgekühltes Gemisch von 33.3 ccm  $\text{NO}_3\text{H}$  (spez. Gew. 1.50), 22 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (spez. Gew. 1.84), 10 ccm rauchender Schwefelsäure vom 70%  $\text{SO}_3$ -Gehalt, mithin ein Gemisch von etwa 43%  $\text{NO}_3\text{H}$  und 57%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  läßt man langsam 10–15 g Chlor-methyläther einfließen. Es bilden sich allmählich zwei Schichten, deren obere man nach etwa 15 Min. abtrennt und mit konz. Schwefelsäure wäscht. Man trennt vom Waschmittel und gießt in einen Überschuß 10–20-proz. wäßriger Natronlauge, schüttelt kräftig durch, läßt absitzen und trennt nunmehr die untere der beiden Schichten ab, klärt sie mit wenig Chlorcalcium und trocknet sie mehrere Stunden über frischem Chlorcalcium. Dann destilliert man das Öl im Vakuum und erhält so das Nitromethoxy-methylnitrat als farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp.  $48^\circ$  bei 15 mm und charakteristischem Geruch. Daneben tritt in größerer oder geringerer Menge eine Fraktion vom Sdp.  $88-89^\circ$  bei 9 mm auf.

Nitromethoxy-methylnitrat,  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ .

Die niedrig siedende Substanz, das Nitromethoxy-methylnitrat, ergab bei der Analyse, bei der sie sehr vorsichtig, mit viel Kupferoxyd gemischt, verbrannt wurde, folgende Zahlen:

0.1325 g Sbst.: 0.0763 g  $\text{CO}_2$ , 0.0313 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0977 g Sbst.: 15.5 ccm N ( $14^\circ$ , 761 mm, 33-proz. KOH). — 0.0876 g Sbst.: 13.6 ccm N ( $15^\circ$ , 767 mm, 33-proz. KOH).  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$  (152.1) Ber. C 15.77, H 2.63, N 18.40. Gef. C 15.66, H 2.64, N 18.68, 18.34.

#### Molekulargewichts-Bestimmung.

Substanz: 0.6040 g.			
Benzol	T°	d	Mol.-Gew.
15 ccm	4.87	1.55	147
15 ccm	4.86	1.54	149
20 ccm	4.48	1.16	148.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. Mol.-Gew. 152.1. Gef. Mol.-Gew. (im Mittel) 148.

Ergebnis der Verseifung. Das Nitromethoxy-methylnitrat wurde zur Verseifung in Alkohol gelöst und unter Kühlung langsam mit Natriumäthylat-Lösung versetzt. Das hierbei ausfallende Salzgemisch ließ sich als ein äquimolekulares Gemisch von Natriumnitrit und Natriumnitrat nachweisen. Nitro-methan entstand nicht.

I. 1.0406 g Sbst. des Gemisches wurden zu 50 ccm in Wasser gelöst. Davon verbrauchten 19.2 ccm 50 ccm  $n_{10}$ -Permanganat-Lösung.

Gew.-Proz.  $\text{NO}_2\text{Na}$ . Ber. 44.8. Gef. 44.4. — Mol.-Proz.  $\text{NO}_2\text{Na}$ . Ber. 50. Gef. 49.5.

II. 0.8586 g Sbst. wurden zu 52 ccm gelöst. 12.2 ccm verbrauchten 25 ccm  $n_{10}$ -Permanganat-Lösung. 0.2015 g Sbst.: 0.08625 g  $\text{NO}_2\text{Na}$ . Ber. 0.09028 g. Nach der Titration wurden gefunden 0.9570 g Nitron-nitrat 97.8% der Theorie.

Bestimmung der Molekular-Refraktion. Das Nitromethoxy-methylnitrat ergab folgende Werte:

$$t = 12.4^\circ; d^{12} = 1.5005; n_D = 1.43276.$$

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} < \text{ONO}_2, \text{NO}_2$ . Ber.  $M_D = 26.52$ . Gef.  $M_D = 26.34$ .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} < \text{ONO}_2, \text{ONO}$ . „ „ = 27.23.

Dies liefert den von Moreschi schuldig gebliebenen Beweis, daß die Substanz tatsächlich neben einem Salpetersäure-Rest eine Nitrogruppe enthält, sie also trotz der nicht zutreffenden Angabe des italienischen Forschers über die Verseifungsprodukte wohl als Nitromethoxy-methylnitrat anzusprechen ist.

Die Verbindung ist meistens leicht in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie zu gewinnen, d. h. 100 g Chlor-methyläther liefern etwa 114 g analysenreine Substanz, während die theoretische Höchstaubeute ca. 190 g beträgt. Wie oben bemerkt, tritt jedoch unter Umständen, die wir noch nicht völlig übersehen, gelegentlich ein höher siedender Körper, das Nitro-nitroxymethylal, als Hauptreaktionsprodukt auf, wodurch dann die Ausbeute an Nitromethoxy-methylnitrat entsprechend herabgedrückt wird.

Nitro-nitroxymethylal,  $O_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ .

Diese Verbindung wird, wie oben beschrieben, erhalten. Sie siedet unter 9 mm Druck bei 88–89°. Die Destillation muß unter größten Vorsichtsmaßregeln vorgenommen werden und kann einigermaßen gefahrlos nur mit kleinen Mengen ausgeführt werden. In jedem Falle hat der Experimentator Drahtmaske anzulegen. Wir benutzten außerdem noch eine starke eiserne Schutzwand, die wir zwischen dem Destillationsapparat und dem Beobachter aufstellten. So gelang es schließlich, nach unangenehmen Mißerfolgen die Destillation durchzuführen, ohne daß ernstlichere Körperverletzungen eintraten. Die destillierte Substanz stellt ebenfalls ein wasserhelles Öl von charakteristischem Geruch vor. Bei der Elementaranalyse muß sie mit viel Kupferoxyd gemischt und sehr vorsichtig verbrannt werden, weil sonst das Verbrennungsrohr zertrümmert wird.

0.1070 g Sbst.: 14.1 ccm N (15°, 771 mm, 33-proz. KOH). — 0.1014 g Sbst.: 13.8 ccm N (14°, 757 mm, 33-proz. KOH).

$C_3H_8O_7N_2$  (182.1). Ber. N 15.40. Gef. N 15.70, 15.95.

#### Molekulargewichts-Bestimmung.

Substanz: 1.056 g.

Benzol	T°	d	Mol.-Gew.
8 ccm	3.27	—	—
15 ccm	5.34	2.07	193
18 ccm	5.06	1.79	185
20 ccm	4.90	1.63	183.

$C_3H_8O_7N_2$ . Ber. Mol.-Gew. 182. Gef. Mol.-Gew. (im Mittel) 190.

Die für die praktische Verwendung der beiden Verbindungen im ursprünglichen Sinne sehr unangenehmen Eigenschaften ließen davon absehen, die Untersuchung weiter auszudehnen. Es hätte sonst einen gewissen Reiz für uns gehabt, auch andere Chlor-methyläther, die sich bekanntlich aus allen möglichen Alkoholen mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff leicht mit guter Ausbeute darstellen lassen, der Nitrierung zu unterwerfen.