

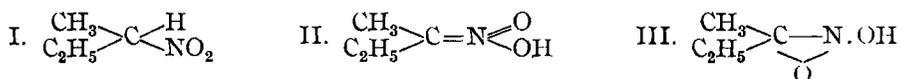
**231. Richard Kuhn und Heinrich Albrecht:
Über die Salzbildung der Nitro-paraffine.**

(Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, V.¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München u. d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 5. April 1927.)

Unsere Versuche sind unternommen worden, um mit Hilfe der optischen Aktivität als Indicator über die Konstitution der *aci*-Nitrokörper zu entscheiden. Wir haben als Modell den einfachsten asymmetrischen Nitrokörper, das 2-Nitro-butan (I), gewählt, und es ist uns gelungen, die optischen Antipoden dieser Verbindung zu gewinnen. Ist die Nitronsäure-Formel (II) des *aci*-Nitrokörpers richtig, so müßte bei der Salz-



bildung die optische Aktivität verschwinden, da die entstehende Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff die Asymmetrie aufhebt. Bleibt dagegen die optische Aktivität bei der Salzbildung erhalten, so würde dies für die Formulierung mit dem Carbazoxy-Ring (III) sprechen.

Wir haben gefunden, daß das Na-Salz des optisch aktiven 2-Nitrobutans ebenfalls optisch aktiv ist.

1. Der angewandte Nitrokörper kann, wenn man von Spuren gelöster Stickoxyde absieht, höchstens 0.2% aktives *sek.*-Butylnitrit enthalten haben. Das spez. Drehungsvermögen betrug für Präparate verschiedener Darstellung z. B. $[\alpha]_D = \pm 9.14^0, +8.83^0, -6.56^0$. Der aktive Nitrokörper enthielt also wechselnde Mengen des Racemates, was aber alle Schlußfolgerungen unberührt läßt.

2. In methylalkoholischer Lösung entsteht in der Kälte mit der berechneten Menge Natrium-methylat das *aci*-2-Nitro-butan-natrium, dessen Drehungsvermögen durchschnittlich 60% der Aktivität des Nitrokörpers beträgt: $[\alpha]_D = \pm 3.80^0$ bis 5.50^0 .

3. Daß die Salzbildung unter den gewählten Bedingungen nahezu vollständig ist, zeigt:

a) Der Zusatz von überschüssigem Methylat, der das Drehungsvermögen nicht zum Verschwinden bringt, sondern im Gegenteil noch etwas erhöht.

b) Das Ausäthern der mit Wasser verdünnten Lösung. Dabei nimmt die Aktivität der wäßrig-alkalischen Lösung kaum ab. Würde die Aktivität

¹⁾ IV. Mitteil.: B. 59, 2514 [1926].

durch unveränderten Nitrokörper bedingt sein, wie es bei Anwendung von wäßriger Natronlauge an Stelle von Methylat der Fall ist, so würde sie beim Ausäthern restlos verschwinden.

c) Die maßanalytische Bestimmung der *aci*-Form mit Brom nach K. H. Meyer²⁾. Wir finden nach diesem Verfahren mit Eisen(III)-chlorid als Indicator bei raschem Arbeiten unter sehr starker Kühlung durchschnittlich 80% der berechneten Menge *aci*-Form. Die Differenz beruht auf der großen Umlagerungs-Geschwindigkeit nach dem Neutralisieren mit Säure. Schon beim Nitro-äthan ist sie nach K. H. Meyer so groß, daß nach 2 Min. nur noch 89%, nach 4 Min. nur noch 82% des theoretischen Brom-Verbrauchs gefunden werden.

4. Durch Fällen der *aci*-Salz-Lösungen mit sehr viel Äther erhält man das *aci*-2-Nitro-butan-natrium im festen Zustande. Nach dem Auflösen in gekühltem Methylalkohol sind noch 25–30% der ursprünglichen Aktivität vorhanden. Die im Vakuum eingedunsteten ätherischen Mutterlaugen zeigen keine Spur von optischer Aktivität. Damit werden sämtliche Beimengungen wie unveränderter Nitrokörper, Nitrit und Alkohol als Ursache der Aktivität ausgeschlossen.

5. Darstellung des optisch aktiven 2-Brom-2-nitro-butans vom $[\alpha]_D = +1.42^0$ (ohne Lösungsmittel) und $[\alpha]_D = +1.79^0$ (in Äther). Da der Brom-nitro-Körper nur aus der *aci*-Nitroverbindung durch Bromieren entsteht³⁾, ist die Aktivität des Brom-nitro-butans (IV) IV. $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{array}$ für die Aktivität des *aci*-Salzes beweisend.

Unsere Beobachtungen scheinen zur Annahme der Dreiring-Formel (III) zu zwingen. Diese erklärt aber nur unbefriedigend die weitgehende Analogie zwischen *aci*-Nitrokörpern und Enolen⁴⁾ (Brom-Addition, Eisenchlorid-Reaktion, Kupplung), sowie das spektrochemische Verhalten⁵⁾. Da keine Vergleichskörper mit unzweifelhaftem Carbazoxy-Ring untersucht sind⁶⁾, lassen allerdings die refraktometrischen Daten nur einen bedingt sicheren Schluß zu.

Wir sehen uns daher veranlaßt, den *aci*-Nitro-Salzen eine Formulierung zu geben, die ihrer optischen Aktivität Rechnung trägt, ohne die Vorteile der Nitronsäure-Formel (II) aufzugeben. Die neue Formulierung geht aus der Oktett-Theorie⁷⁾ hervor und stellt die *aci*-Nitrokörper in Parallele zu

²⁾ B. **47**, 2374 [1914]. ³⁾ A. Hantzsch und H. Kissel, B. **32**, 3137 [1899].

⁴⁾ A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 507 [1888]; B. **29**, 1794, und zwar Ann. S. 1796 [1896]; A. Hantzsch und O. W. Schultze, B. **29**, 2251 [1896], und zwar S. 2265; J. U. Nef, A. **270**, 330 [1892], **280**, 263, 290 [1894]; B. **29**, 1222 [1896].

⁵⁾ K. von Auwers und B. Ottens, B. **57**, 446 [1924]; vergl. auch A. Hantzsch und K. Vogt, B. **45**, 85 [1912].

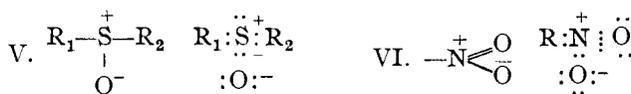
⁶⁾ Auch bei den von M. Bergmann, R. Ulpts und Ch. Witte, B. **56**, 679 [1923], beschriebenen Oxyden von Hydrazonen ist das Vorliegen eines Carbazoxyringes nicht mit Sicherheit erwiesen.

⁷⁾ G. N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 762 [1916]; Proceed. Nat. Acad. Science **2**, 586 [1916]; Science **46**, 297 [1917]; J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 868, 1543 [1919], **42**, 274 [1920]; Science **54**, 59 [1921]; W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 879 [1917]; B. **57**, 1233 [1924]; T. M. Lowry, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 815, 905 [1924]. — Zusammenfassende Darstellung bei C. H. D. Clark, The basis of modern atomic theory, Methuen & Co., London 1925, S. 212ff.

den von H. Phillips⁸⁾ in optisch aktiver Form erhaltenen Sulbinsäure-estern und Sulfoxyden.

Nach H. Phillips beruht die optische Aktivität der angeführten Schwefelverbindungen auf einer „semipolaren“ Doppelbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff, die nicht nur von der Oktett-Theorie verlangt, sondern auch durch die Untersuchungen von S. Sugden⁹⁾ über die Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Dichte und Oberflächenspannung [Parachor¹⁰⁾] in überzeugender Weise experimentell erwiesen wird. Eine semipolare Doppelbindung setzt sich zusammen aus einer gewöhnlichen Valenz, Co-valenz, und einer Elektro-valenz. Die Co-valenz, der Typ organischer Bindung, besteht in einem gemeinsamen Elektronen-Paar, zu dem jeder Ligand ein Elektron beisteuert. Die Elektro-valenz, ein Abbild ionogener Bindung, stellt die elektrostatische Beziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Atomen dar. Das Vorliegen einer semipolaren Doppelbindung bedeutet somit eine intramolekulare Ionisierung¹¹⁾.

Für die Sulfoxyde läßt sich das Postulat der Oktett-Theorie wie folgt formulieren: Das Schwefelatom ist bestrebt, seine äußere Schale von 6 Elektronen zur Achterschale des Argons zu vervollständigen. Es kann daher nicht 4 Co-valenzen betätigen¹²⁾, da dadurch die Anzahl der äußeren Elektronen auf 10 erhöht würde. Um seine Achterschale zu erlangen, greift das Schwefelatom im Sulfoxyd zu folgendem Ausweg: Es bindet in normaler Weise die Reste R₁ und R₂, die je ein Elektron mitbringen. Dadurch wird die Achterschale komplett und eine stabile Anordnung erreicht (Thioäther). Damit diese erhalten bleibt, wird das hinzutretende Sauerstoffatom nur durch eine Co-valenz gebunden (Erhöhung der Elektronen-Zahl auf 9) und das neunte Elektron an den Sauerstoff abgegeben. So kommt das semipolare Gebilde V zustande, in dem Schwefel positiv und Sauerstoff negativ geladen ist.



Für die Nitrogruppe ergibt sich, da Stickstoff nicht 5 Co-valenzen betätigen kann¹³⁾, daß eine Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff semipolar sein muß (VI). Diese Formel ist auch die einzige, welche nach S. Sugdens Parachor-Bestimmungen möglich ist¹⁴⁾.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 2552 [1925]; P. W. B. Harrison, J. Kenyon und H. Phillips, Journ. chem. Soc. London **129**, 2079 [1926].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924]; S. Sugden, J. B. Reed und H. Wilkins, Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925]; S. Sugden und H. Whittaker, Journ. chem. Soc. London **127**, 1868 [1925]; S. Sugden und H. Wilkins, Journ. chem. Soc. London **127**, 2517 [1925].

¹⁰⁾ Parachor $P = M/D \times \gamma^{1/4}$.

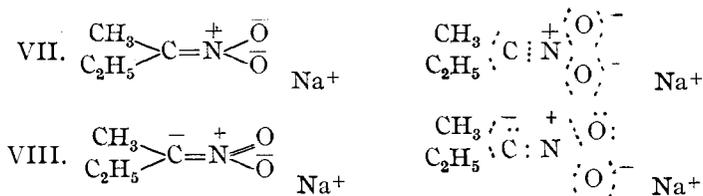
¹¹⁾ J. J. Thomson, Philos. Magazine [6] **41**, 510 [1921]; T. M. Lowry, Transact. Faraday Soc. **18**, 285 [1923]; C. H. D. Clark, a. a. O. 7, S. 232.

¹²⁾ vergl. dazu A. Werner, Lehrbch. d. Stereochemie, Jena 1904, S. 316f.

¹³⁾ Sonst enthielte die äußere Schale 10 Elektronen.

¹⁴⁾ Daneben kommt nur noch die Formel $-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ in Betracht, nicht aber $-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$.

Die *aci*-Nitrokörper sind, wenn man von der Dreiring-Formel absieht, nach der Oktett-Theorie ebenfalls mit einer semipolaren Doppelbindung zu erklären¹⁵⁾. Für die Ionen des *aci*-2-Nitro-butans stehen die Formelbilder VII und VIII zur Wahl:



Formel VII bedeutet, daß zu den 5 äußeren Elektronen des Stickstoffs durch doppelte Bindung des Kohlenstoffs 2 und durch Bindung der beiden Sauerstoffatome noch je ein Elektron hinzukommen. Von diesen 9 Elektronen wird eines an Sauerstoff abgegeben. Es entsteht eine symmetrische Anordnung, in der die Ladung des Ions sich nicht mehr einem bestimmten Sauerstoffatom zuordnen läßt¹⁶⁾. In Formel VIII hat dagegen der Stickstoff sein überschüssiges Elektron an das Kohlenstoffatom abgegeben.

Welche der beiden Formeln ist imstande, die optische Aktivität des *aci*-2-Nitro-butan-natriums zu erklären?

Formel VII scheidet aus, weil weder das Kohlenstoffgerüst, noch die Nitrogruppe ein Asymmetrie-Element aufweist. Eine Anordnung, bei der

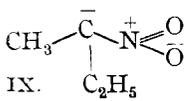
die durch $\begin{array}{c} + \\ \text{N} < \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ gelegte Ebene windschief zur Ebene $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ > \text{C} = \\ \text{R}_2 \end{array}$ steht, wäre zwar nicht mit dem Spiegelbild zur Deckung zu bringen. Doch wird eine derartige Anordnung durch die verhältnismäßig große Stabilität des optisch aktiven Ions wenig wahrscheinlich gemacht. Wir finden nämlich, daß zur Racemisierung mehrstündiges Erwärmen der *aci*-Salz-Lösungen auf 40–50° erforderlich ist. Ein asymmetrisches Ion der eben angenommenen Form sollte wesentlich leichter die komplanare Konfiguration VII annehmen können, die den Verlust der optischen Aktivität bedingt.

Die Formel VIII führt demgegenüber das beobachtete Drehungsvermögen auf die Ladung des Kohlenstoffatoms zurück. Sie steht in Einklang mit der von J. H. van't Hoff und von A. Werner¹²⁾ angebahnten Vorstellung, die mannigfach bestätigt worden ist: „that an atome can be asymmetric, if it is attached to three dissimilar groups and carries a positive charge, i. e. has lost an electron“¹⁷⁾. Das Beispiel des *aci*-2-Nitro-butans zeigt, daß nicht nur Abgabe, sondern auch Aufnahme eines Elektrons zur Asymmetrie Anlaß geben kann. Nach A. Werner¹²⁾ soll das geladene Atom die Spitze eines Tetraeders einnehmen können, dessen übrige Eckpunkte von den Substituenten

¹⁵⁾ Die Carbazoxy-Formel III, zu deren Gunsten man unsere Versuche interpretieren kann, steht auch mit der Oktett-Theorie in Einklang, ohne daß eine polare Bindung anzunehmen ist.

¹⁶⁾ Formel VII ist zuerst von T. M. Lowry aufgestellt worden, *Transact. Faraday Soc.* **18**, 296 [1923]; zitiert nach S. Sugden, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 1525 [1925], und zwar S. 1532.

¹⁷⁾ H. Phillips, a. a. O. 8, und zwar S. 2558.



besetzt sind. Der räumliche Bau des *aci*-2-Nitro-butan-Ions würde demgemäß der Formel IX entsprechen, in der das Kohlenstoffatom „a lone pair of electrons“ (vergl. VIII) besitzt.

Es bleibt zu prüfen, wie weit andere *aci*-Nitrokörper in optisch aktiven Formen darstellbar sind.

Die Formel VIII für die Salze der Nitro-paraffine, die wir befürworten, scheint uns die physikalischen Eigenschaften und chemischen Umsetzungen in bester Weise zu erklären:

1. Sie steht in Übereinstimmung mit den heutigen Vorstellungen vom Wesen der chemischen Valenz, indem sie allen Atomen die bevorzugte Anzahl von Elektronen zuspricht.

2. Sie erklärt die optische Aktivität des *aci*-2-Nitro-butan-natriums.

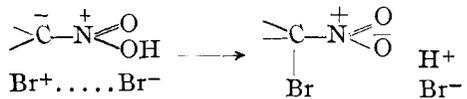
In diesen beiden Punkten ist sie der üblichen Nitronsäure-Formel (II) überlegen, in den folgenden scheint sie mindestens gleiche Dienste zu tun:

3. Sie führt das Kupplungsvermögen in einfacher Weise auf die Vereinigung des positiv geladenen Diazonium-Ions mit dem negativen Kohlenstoffatom zurück. Es ist dabei nicht notwendig, eine Addition des Diazoniumchlorides an die semipolare Doppelbindung anzunehmen. Es genügt die Vorstellung, daß das Chlor-Ion die Ladung des Natrium-Ions kompensiert:

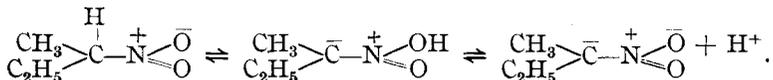


wodurch die echte Nitrogruppe „zurückgebildet“ wird. Wird der undissoziierte *aci*-Körper X der Kupplung unterworfen, so kann X. $\begin{array}{c} \bar{\text{C}} \\ | \\ \text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \end{array}$ wiederum wie bei Zugrundelegung der Nitronsäure-Formel primär Addition im Sinne von K. H. Meyer stattfinden. Es ist aber auch denkbar, daß zur Aufrechterhaltung der Elektro-neutralität die OH-Gruppe unmittelbar ein H⁺-Ion abgibt.

4. Die Brom-Addition ist in derselben Weise wie die Kupplungsreaktion zu erklären. Die im nebenstehenden Schema angenommene Aufspaltung des Brom-Moleküls entspricht den Erfahrungen über die Hydrolyse der Halogene.



5. Die Umlagerung Nitrokörper \rightleftharpoons *aci*-Nitrokörper erscheint als intramolekulare Verschiebung der semipolaren Doppelbindung:



Formelmäßig könnte aus dem Nitrokörper direkt das Ion der *aci*-Verbindung entstehen. Das Zeitphänomen der Salzbildung¹⁸⁾ zeigt indes, daß vor die eigentlich: Salzbildung eine langsam verlaufende „intramolekulare Umlagerung“ geschaltet ist, in der das Wasserstoffatom, ohne den Molekül-

¹⁸⁾ A. Hantzsch und A. Veit, B. 32, 607 [1899].

verband zu verlassen, sich an Sauerstoff begibt¹⁹⁾. Es sollte gelingen, durch Bestimmung der Temperatur-Abhängigkeit des Gleichgewichts Nitro-körper \rightleftharpoons *aci*-Nitrokörper und der Neutralisations-Wärme die energetischen Ursachen des stufenweise Verlaufs der Ionisierung näher zu beleuchten.

Die Erfahrungs-Tatsache, daß aus den Salzen der Nitro-paraffine beim Ansäuern *aci*-Nitrokörper erhalten werden, ist ebenfalls energetisch zu deuten²⁰⁾. Sie entspricht der Stufenregel von W. Ostwald²¹⁾, wonach bei zahlreichen, freiwillig verlaufenden Prozessen sich zunächst energie-reichere Formen bilden, die erst nachträglich in die beständigeren Verbindungen übergehen.

Die Salze der Nitro-paraffine teilen mit den *aci*-Nitrokörpern die semipolare Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, die beiden Gebilden hohen Energie-Inhalt und große, gleichartige chemische Reaktionsfähigkeit verleiht. Sie sind aber so gebaut, daß man ihre Bildung auch als direkte Ionisierung der echten Nitro-kohlenwasserstoffe auffassen könnte, wengleich die Natur diesen direkten Weg nicht beschreitet. Die Formulierung, die den Nitro-paraffin-Salzen ihr Entdecker V. Meyer²²⁾ zuerteilte, taucht in verändertem Lichte wieder auf. Die Nitronsäure-Formel, die mit ihr unvereinbar schien, vermag aber im neuen Gewande so gut wie im alten zugleich auch dem großen Fortschritte Rechnung zu tragen, den die Isolierung und Untersuchung der *aci*-Nitrokörper bedeutete und der sich an die Namen A. F. Holleman, A. Hantzsch, M. Konowalow und K. H. Meyer knüpft.

Die vorgeschlagene Formulierung deutet auf eine Wesenverschiedenheit zwischen *aci*-Nitrokörpern und Enolen hin, die der chemischen Erfahrung zu widersprechen scheint. Es ist nämlich nicht möglich, die Enole in entsprechender Weise mit semipolarer Doppelbindung zu formulieren. Die Analogie des chemischen Verhaltens wird aber verständlich durch den Hinweis, daß im Falle der Enole das negativ geladene Sauerstoffatom durch Induktionswirkung der Doppelbindung eine Polarität verleiht, die jener der semipolaren *aci*-Nitrokörper vergleichbar ist.

Mit der stärkeren Polarität der letzteren hängt vielleicht die Erscheinung zusammen, daß wäßrige Lösungsmittel, d. h. solche von großem Dipolmoment, das Gleichgewicht Nitro- \rightleftharpoons *aci*-Nitrokörper nach rechts verschieben, eine Erscheinung, von der K. H. Meyer und P. Wertheimer im Falle des ω -Nitro-acetophenons Gebrauch gemacht haben, um zwischen Nitro-*aci*-Nitro- und Keto-Enol-Desmotropie zu unterscheiden.

¹⁹⁾ Die Formeln ergeben, daß nur der Wasserstoff-Kern seinen Platz wechselt, ohne daß eine Umgruppierung von Elektronen erfolgt. Die Beibehaltung der Elektronen-Anordnung macht die Bewahrung der optischen Aktivität verständlich. Diese Schlußfolgerung steht in Einklang mit den Vorstellungen der theoretischen Physik über die Ursache des natürlichen Drehungsvermögens.

²⁰⁾ Daß die Bevorzugung der einen von zwei geometrisch gleichwertigen Konfigurationen durch die Energie-Verhältnisse bedingt werden kann, ergibt sich aus Untersuchungen von R. Kuhn und O. Rebel, B. 60, im Druck [1927], über die Reduktion von Aldehyden zu Glykolen.

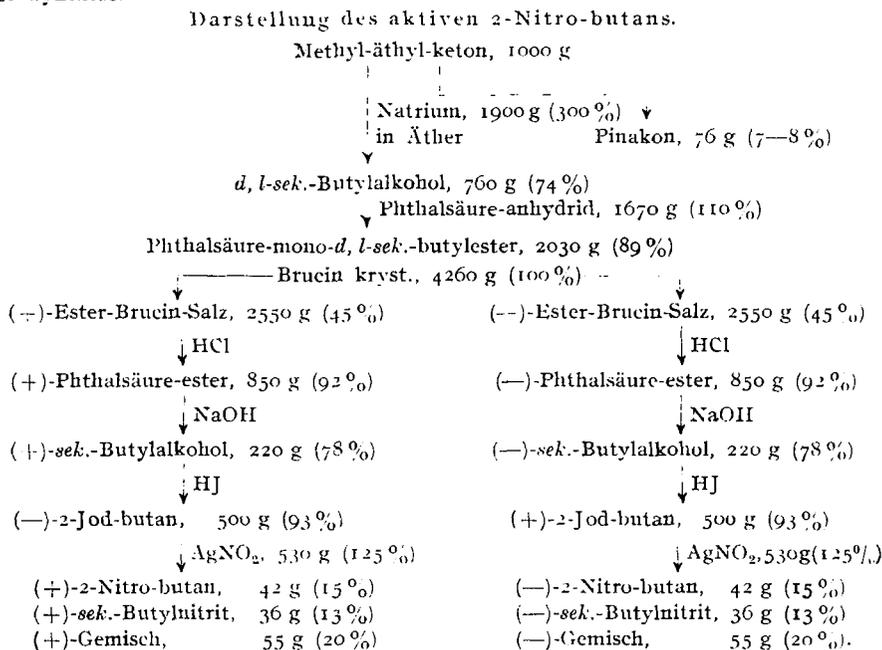
²¹⁾ Grundriß d. allgem. Chemie, Dresden und Leipzig 1920, S. 116 und 341.

²²⁾ A. 171, 1 [1874], und zwar S. 31.

Beschreibung der Versuche.**I. Darstellung und Reinheits-Kriterien des aktiven 2-Nitro-butans.**

Der *d, l-sek.*-Butylalkohol wurde anfangs nach J. F. Norris und E. H. Green²³⁾ dargestellt, später hat uns die I.-G. Farbenindustrie A.-G. durch freundliche Überlassung von *sek.*-Butylalkohol unterstützt. Die Spaltung in die optischen Antipoden und deren Veresterung mit Jodwasserstoffsäure haben wir nach R. H. Pickard und J. Kenyon²⁴⁾ durchgeführt. Die Umsetzung der aktiven 2-Jod-butane mit Silbernitrit nahmen wir nach dem Vorbilde von V. Meyer und J. Locher²⁵⁾ vor, doch kühlten wir das Gemisch von AgNO_2 und Seesand beim Eintropfen des Jodides mit Eis und ließen noch längere Zeit bei 0° stehen. Aus dem Gemisch von Nitrokörper und Nitrit wurde die Hauptmenge des letzteren durch Abdestillieren unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade entfernt. Den Rest destillierten wir bei etwa 50 mm ab, um ihn bei gleichem Druck unter Anwendung einer guten Widmer-Spirale wiederholt zu fraktionieren. Dabei wurden 15% d. Th. an reinem 2-Nitro-butane erhalten neben 20% eines schwer zerlegbaren Gemisches mit aktivem *sek.*-Butylnitrit.

Das folgende Schema gibt eine Übersicht der Ausbeuten für die einzelnen Stufen der Synthese.



Das für die folgenden Versuche benutzte reine, optisch aktive 2-Nitro-butane zeigte folgende Konstanten: Sdp. $35-36^\circ$ (17 mm), $55-56^\circ$ (47 mm); $d_4^{17} = 0.9854$; $n_D^{21} = 1.4057$.

²³⁾ Amer. chem. Journ. **26**, 305 [1901].

²⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1937 [1913], **99**, 65 [1911].

²⁵⁾ A. **180**, 134 [1875].

Das Drehungsvermögen wechselte mit der optischen Reinheit des angewandten Jodides. Unter der Annahme, daß das aus optisch reinem *sek.*-Butylalkohol von Pickard und Kenyon erhaltene Jodid vom $[\alpha]_D^{17} = -31.98^0$ auch optisch rein war, läßt sich das Drehungsvermögen für 2-Nitrobutan aus optisch reinem Jodid angeben:

Jodid angew.	Nitro-butan gef.	Für Nitro-butan aus opt. reinem Jodid ber.
$[\alpha]_D^{18} = -15.80^0$	$[\alpha]_D^{18} = +9.14^0$	$[\alpha]_D^{18} = +18.51^0$
$[\alpha]_D^{20} = -14.18^0$	$[\alpha]_D^{22} = +8.83^0$	$[\alpha]_D^{22} = +19.91^0$
$[\alpha]_D^{18} = +11.80^0$	$[\alpha]_D^{18} = -6.56^0$	$[\alpha]_D^{18} = -17.78^0$

Die Abweichungen in den Zahlen der letzten Spalte zeigen, daß beim Ersatz von Jod durch die Nitrogruppe, mit den Versuchsbedingungen wechselnd, partielle Racemisierung stattfindet, deren Ausmaß sich unserer Kenntnis entzieht.

3.638 mg Sbst.: 0.452 ccm N (720 mm, 17°). — 3.121 mg Sbst.: 0.401 ccm N (25°, 706 mm).

$C_4H_9NO_2$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.86, 13.68.

Das Drehungsvermögen des Nitro-butans in Methylalkohol ist praktisch ebenso groß wie ohne Lösungsmittel:

- $[\alpha]_D^{18} = (-12.92^0) : (2 \times 0.9853) = -6.56^0$ (ohne Lösungsmittel),
 $[\alpha]_D^{17} = (-0.45^0 \times 6.30) : (2 \times 0.20) = -7.08^0$ (in Methylalkohol).
- $[\alpha]_D^{22} = (+5.99^0) : (0.6892 \times 0.9847) = +8.83^0$ (ohne Lösungsmittel),
 $[\alpha]_D^{19} = (+0.78^0 \times 10.0) : (0.6892 \times 1.3274) = +8.53^0$ (in Methylalkohol).

Da nach Darstellung und Elementar-Analyse nur Butylnitrit als Verunreinigung des Nitro-butans in Betracht kommt, haben wir den Nitrit-Gehalt mit Sulfanilsäure- α -Naphthylamin (Lunges Reagens) colorimetrisch bestimmt.

Um Spuren von Stickoxyden, die von der Darstellung herrühren²⁶⁾, zu entfernen, wurde das Nitro-butan mit Harnstoff-nitrat-Lösung gewaschen. Zum Vergleich diente ebenso gereinigtes *sek.*-Butylnitrit.

0.1 g aktives 2-Nitro-butan + 2 ccm Reagens²⁷⁾ + 2 ccm 2-n. Kalilauge²⁸⁾: schwach, aber deutlich gelb.

0.1 g aktives *sek.*-Butylnitrit + 2 ccm Reagens + 2 ccm 2-n. Kalilauge: blutrot; 0.002 g Nitrit (1 : 50): orange; 0.0002 g Nitrit (1 : 500): schwach gelb; 0.00002 g Nitrit (1 : 5000): gelbstichig.

Das zur Verdünnung des Nitrits verwendete Aceton blieb im Kontrollversuch vollkommen farblos, ebenso das Sulfanilsäure- α -Naphthylamin-Gemisch auf Zusatz von Kalilauge.

Die Farbreaktion des Nitrokörpers ist etwas schwächer als die des Nitrits in der Verdünnung 1 : 500, der Nitrit-Gehalt mit Sicherheit kleiner als 0.2 %.

²⁶⁾ Ihre Menge liegt nach colorimetrischer Bestimmung unter 0.5 %.

²⁷⁾ F. P. Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chem. I, 332 (11. Aufl., 1920).

²⁸⁾ Ohne Alkali-Zusatz färbt sich der Nitrokörper kirschrot, das Nitrit viel intensiver rot, aber weniger bläustichig. Bei größerer Verdünnung (1 : 500—1 : 5000) gibt auch das Nitrit in saurer Lösung Violett-Färbung. Der Zusatz der Kalilauge empfiehlt sich, um die allmähliche Violett-Färbung des Reagens selbst zu beseitigen.

Tabelle 1. Salzbildung mit wäßriger Natronlauge.

Nr.	Drehung		Lösungs- mittel	Alkali	Tem- pera- tur ²⁹⁾	Volu- men in ccm	Rohr- länge in dm	α_D gef.	α_D ber. für unver- ändertes Nitro-butan	Opt. Akti- vität in %
	Menge	des akt. 2-Nitro-butans								
1	0.1 g	$[\alpha]_D = +9.14^0$	Methylalkohol	0.2 ccm 5-n. NaOH	Z.-T.	2.5	2	+0.00 ⁰	+0.73 ⁰	0
2	0.2 g	$[\alpha]_D = +9.14^0$	"	0.1 ccm 17-n. NaOH	K.-M.	ca. 1.3	1	+0.63 ⁰	ca. +1.41 ⁰	ca. 45
3	3 g	$[\alpha]_D = +8.83^0$	"	2 ccm 16-n. NaOH	K.-M.	19	2	+1.44 ⁰	+2.79 ⁰	51
3a)	—	—	+20 ccm Wasser, ausgeäthert	—	—	39	2	+0.00 ⁰	+1.36 ⁰	0
4	0.2 g	$[\alpha]_D = -6.56^0$	Methylalkohol	2 ccm 1-n. NaOH	Z.-T.	8	2	-0.11 ⁰	-0.33 ⁰	33

²⁹⁾ Z.-T. = Zimmer-Temperatur; K.-M. = Kältemischung (Eis-Kochsalz).

Tabelle 3. Brom-Titrationen.

Nr.	Menge des akt. 2-Nitro- butans	$n/1$ -Methylat ccm	Volumen in ccm	Zur Titration verwendet ccm	Kältemischung	Molarität des Broms	Brom gef. in ccm	Brom ber. in ccm	azi-Form. in %
1	1.3274 g	12.78 (ber.)	50	5	Eis-Kochsalz	0.0997	7.18	12.91	55.6
2	1.3274 g	12.78 (ber.)	50	5	"	0.0997	7.27	12.91	56.4
3	1.3274 g	12.78 (ber.)	50	5	"	0.0997	0 ³⁰⁾	—	—
4	2.0025 g	40 (Überschuß)	45	5	CO ₂ -Aceton	0.0994	13.4 ³¹⁾	21.72	61.7
5	2.0025 g	40 "	45	5	"	0.0994	18.12	21.72	83.4
6	2.0025 g	40 "	45	5	"	0.0994	17.4	21.72	78.9
7	2.0025 g	40 "	45	5	"	0.0994	17.7	21.72	81.5
8	2.0025 g	40 "	45	5	"	0.0994	17.0	21.72	78.2

³⁰⁾ Nach 2-tägigem Stehen im Eisschrank (keine Eisenchlorid-Reaktion mehr).

³¹⁾ Nur die methylalkoholische H₂SO₄-Lösung gekühlt.

Nr.	Menge	Drehung	Lösungs- mittel
	des 2-Nitro-butans		
1	ca. 1 g ³²⁾	$\alpha_D = -0.50^0$ (0.5 dm)	Methylalkohol
2	0.9 g	$[\alpha]_D = -5.65^0$	„
2 a)	davon 10 ccm	—	+ 10 ccm Wasser
2 b)	—	—	—
3	0.2 g	$[\alpha]_D = +8.83^0$	Methylalkohol
4 a)	0.6637 g	$[\alpha]_D = +8.83^0$	„
4 b)	0.1327 g	$[\alpha]_D = +8.83^0$	„
5	2.0025 g	$[\alpha]_D = +8.83^0$	„
5 a)	davon 1 ccm	—	+ 1 ccm Wasser
5 b)	10 ccm	—	—
5 c)	2 ccm	—	—
6	ca. 0.4 g	$[\alpha]_D = +8.83^0$	Methylalkohol
6 a)	davon 1 ccm	—	+ 1 ccm Wasser, ausgeäthert
7	1 g	$[\alpha]_D = +8.83^0$	Äthylalkohol + 52 ccm Wasser ³⁵⁾

2. Salzbildung.

Mit der berechneten Menge 5-n. Natronlauge trat bei Zimmer-Temperatur sehr rasch völlige Racemisierung der methylalkoholischen Lösung ein (Nr. 1 der Tab. 1). Bei tieferer Temperatur (Nr. 2 und 3) oder mit verdünnterer (1-n.) Lauge (Nr. 4) erhielten wir aktive Lösungen, deren Drehungsvermögen im Laufe mehrerer Stunden nur wenig abnahm. Die Aktivität beruht aber auf unvollständiger Salzbildung. Denn sie verschwindet beim Ausäthern nach dem Verdünnen mit Wasser vollständig, und der durch Bromieren erhaltene Brom-nitro-Körper ist inaktiv.

Die Versuche mit Natriummethylat lieferten aktives *aci*-Salz. Einige Beispiele stellen wir in Tab. 2 zusammen. Alle Lösungen gaben, tief kornblumenblau, die Pseudonitrol-Reaktion.

Die Darstellung des Natrium-Salzes bei Zimmer-Temperatur (Nr. 1 und 4 b) ist für die Drehungswerte ungünstiger als das Arbeiten in Kältemischung und nachheriges Erwärmen auf Zimmer-Temperatur. Nach erfolgter Salzbildung schadet das Verdünnen mit Wasser nicht, ebenso wenig ein Zusatz von überschüssiger, wäßriger Natronlauge (Nr. 2 a und 2 b) oder von Methylat (Nr. 5 b und 5 c). Versuch 6 zeigt, daß die mit Wasser verd. Lösung beim Ausäthern ihre Drehung behält. Die Anwendung von Natriummethylat in Methylalkohol ist derjenigen von Äthylat in Äthylalkohol (Nr. 7) vorzuziehen.

Bei 1-stdg. Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf 40° ging die Aktivität einer *aci*-Salz-Lösung von +0.39° auf +0.32° zurück. Nach 19-stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbade war die Lösung dunkelbraun gefärbt und das *aci*-Salz völlig zerstört (Pseudonitrol-Probe negativ).

³²⁾ Z.-T. = Zimmer-Temperatur; K.-M. = Kältemischung (Eis-Kochsalz).

³³⁾ alkohol-haltig. ³⁴⁾ innerhalb eines Tages konstant. ³⁵⁾ wegen Trübung.

belle 2.
Natriummethylat.

Alkali	Temperatur ³²⁾	Volumen in ccm	Rohrlänge in dm	α_D gef.	α_D ber. für unverändertes 2-Nitro-butan	Opt. Aktivität in %
überschüss. CH ₃ ONa	Z.-T.	15	2	—0.07 ⁰	ca. —0.16 ⁰	ca. 44
10 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	K.-M.	25	2	—0.27 ⁰	—0.47 ⁰	57
—	—	20	2	—0.15 ⁰³⁴⁾	—0.24 ⁰	63
+ 0.2 ccm 17-n. NaOH	—	20	2	—0.15 ⁰³⁴⁾	—0.24 ⁰	63
2 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	K.-M.	4	0.6892	+0.18 ⁰	+0.30 ⁰	60
6.39 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	K.-M.	25	0.6892	+0.09 ⁰	+0.16 ⁰	56
1.28 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	Z.-T.	2.28	0.6892	+0.14 ⁰	+0.34 ⁰	41
20 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	K.-M.	25	0.6892	+0.31 ⁰	+0.49 ⁰	63
—	—	2	0.6892	+0.15 ⁰	+0.25 ⁰	60
+ 8 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	—	18	0.6892	+0.19 ⁰	+0.27 ⁰	70
+ 2 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	—	4	0.6892	+0.17 ⁰	+0.25 ⁰	68
4 ccm <i>n</i> / ₁ -CH ₃ ONa	K.-M.	5	0.6892	+0.39 ⁰	ca. +0.50 ⁰	ca. 78
—	—	2	0.6892	+0.17 ⁰	ca. +0.25 ⁰	ca. 68
ber. Äthylat	K.-M.	52	—	—	—	—
—	—	104	0.6892	+0.05 ⁰	+0.17 ⁰	30

3. Quantitative Bestimmung der *aci*-Form.

Zur titrimetrischen Bestimmung der *aci*-Form kühlten wir die methylalkoholische Lösung des *aci*-Salzes mit Kohlensäure-Schnee und Aceton, gaben die berechnete Menge gleichartig gekühlter, methylalkoholischer Schwefelsäure und eine Spur Eisen(III)-chlorid hinzu und titrierten sofort bis zum Verschwinden der Eisenchlorid-Reaktion mit einer wäßrigen Lösung von Brom in Bromkalium oder mit methylalkoholischer Brom-Lösung. Wir fanden so (Tab. 3) durchschnittlich 80 % des theoretischen Brom-Verbrauches. Wie groß die Umlagerungsgeschwindigkeit des *aci*-2-Nitro-butans ist, erkennt man aus den bei —18° ausgeführten Titrationen, die nur 56 % d. Th. ergaben.

4. Isolierung des Natriumsalzes.

0.77 g Nitro-butan ($[\alpha]_D = +8.62^0$) + 8 ccm 1-n. Natriummethylat bei —18°, dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Methylalkohol auf 10 ccm aufgefüllt. $[\alpha]_D^{18} = (+0.80^0 \times 10 \times 103) : (2 \times 0.77 \times 126) = +4.25^0$ (auf Na-Salz ber.) = 60 % der ursprünglichen Drehung bei Berechnung auf Nitrokörper.

a) 2 ccm der *aci*-Salz-Lösung mit 100 ccm Äther versetzt, das ausgewaschene Salz (0.1 g) in gekühltem Methylalkohol gelöst.

$$[\alpha]_D^{17} = (+0.07^0 \times 1.5) : (1 \times 0.1) = +1.1^0 \text{ (26 \%)}.$$

b) 2 ccm derselben Lösung nach Zusatz von 100 ccm Äther im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand (0.18 g) zeigte in methylalkoholischer Lösung:

$$[\alpha]_D^{17} = (+0.09^0 \times 2.5) : (1 \times 1.08) = +1.3^0 \text{ (30 \%)}.$$

c) 4 ccm mit 200 ccm eisgekühltem Äther gefällt. Das Natrium-Salz (0.25 g) drehte:

$$[\alpha]_D^{17} = (+0.08^0 \times 3.0) : (1 \times 0.25) = +1.0^0 \text{ (24 \%)}.$$

Na-Bestimmung: 0.1623 g Sbst.: 0.0963 g Na₂SO₄.

C₄H₉NO₂Na. Ber. Na 18.4. Gef. Na 19.2.

Der zu hohe Analysenwert beruht auf einer Beimengung von Natriummethylat.

d) Von Lösung 8a der Tabelle 2, $[\alpha]_D^{19} = (+0.09^0 \times 25 \times 103) : (0.6982 \times 0.663 \times 126) = +4.0^0$ auf Na-Salz ber., wurden 10 ccm mit 400 ccm Äther gefällt. Das sorgfältig ausgewaschene Natrium-Salz, das sich an der Luft gelbstichig färbte, wog 0.20 g und besaß:

$$[\alpha]_D^{19} = (+0.15^0 \times 1.2) : (0.6892 \times 0.20) = +1.3^0 \text{ (33\%)}$$

5. Darstellung des aktiven 2-Brom-2-nitro-butans.

2 g aktives 2-Nitro-butan, $[\alpha]_D^{22} = +8.83^0$, wurden in der beschriebenen Weise mit überschüssigem Methylat in das Salz übergeführt und, ohne anzusäuern, bis zum Bestehen der Gelbfärbung mit $\frac{1}{5}$ -n. wäßriger Brom-Lösung versetzt. Nach Entfärbung durch Thio-sulfat wurde mit derselben Menge Wasser verdünnt und 2-mal mit etwa 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge trockneten wir mit Chlorcalcium und verjagten das Lösungsmittel im Vakuum bei Zimmer-Temperatur.

Der rohe Brom-nitro-Körper zeigte: $[\alpha]_D^{19} = (+1.50^0) : (0.6892 \times 1.54) = +1.42^0$ (ohne Lösungsmittel). Um die letzten Reste unveränderten Nitrokörpers zu entfernen, wurde er in 100 ccm 1-n. Natriummethylat-Lösung aufgenommen und mehrere Stunden stehen lassen. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert und wie oben weiter verarbeitet. Der so gereinigte Brom-nitro-Körper gab keine Spur von Pseudonitrol-Reaktion mehr. Ein Vorversuch hatte ergeben, daß bei der Vakuum-Destillation unter Braunfärbung vollständiger Verlust der optischen Aktivität eintritt. Der gereinigte Brom-nitro-Körper: $[\alpha]_D^{19} = (+0.27^0 \times 1.40) : (0.6892 \times 0.20 \times 1.54) = +1.79^0$ (in Äther), diente daher direkt zur Analyse:

2.939 mg Sbst.: 0.214 ccm N (711 mm, 21°). — 3.673 mg Sbst.: 0.255 ccm N (24°, 701 mm). — 6.307 mg Sbst.: 6.441 mg AgBr.

$C_4H_9NO_2Br$. Ber. N 7.69, Br 43.92. Gef. N 7.91, 7.36, Br 43.46.

Mit alkohol. Silbernitrat-Lösung wird erst in der Hitze Brom abgeschieden.

Bei Wiederholung des Versuches mit 5.5 g aktivem 2-Nitro-butan von $[\alpha]_D^{18} = +8.62^0$ erhielten wir 4.5 g gereinigtes 2-Brom-2-nitro-butan vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{18} = (+0.90^0 \times 20) : (2 \times 4.50) = +2.00^0$ (in Äther).

Im Gegensatz zu dem geringen Drehungsvermögen des isolierten Nitrobutan-natriums in Methylalkohol sind die abgelesenen Drehungswinkel für den analysenreinen Brom-nitro-Körper so bedeutend, daß unsere letzten Zweifel an der Aktivität des *aci*-2-Nitro-butans geschwunden sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung unserer Versuche ergebenen Dank auszusprechen.