

Über Nitroolefine.

Von **L. Haitinger.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1881.)

Durch Behandlung von Trimethylcarbinol mit concentrirter Salpetersäure ist es mir gelungen einen Nitrokohlenwasserstoff, das Nitrobutylen,¹ darzustellen; seitdem habe ich mich mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers sowohl als auch seiner Homologen beschäftigt, und obgleich selbe noch nicht abgeschlossen ist, sehe ich mich schon jetzt veranlasst, meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen, da bereits ein längerer Zeitraum seit der Publication der citirten Abhandlung verflossen ist.

Darstellung von Nitrobutylen aus Isobutylen und Salpetersäure.

Ich habe schon früher angedeutet, dass Nitrobutylen auch durch directe Nitrirung des Isobutylens erhalten werden könne. Man verwendet zweckmässig einen Butlerow'schen Absorptionsturm, durch welchen man das Gas im langsamen Strome leitet; gleichzeitig lässt man so viel ganz concentrirter Salpetersäure eintropfen, dass das abfliessende Product grün gefärbt ist. Das letztere verhält sich dann in allen Stücken genau so wie das aus Trimethylcarbinol und Salpetersäure erhaltene Rohproduct; nur ist demselben unter gewissen Umständen eine geringe Menge weisser Krystalle beigemengt, welche durch Abdecantiren beseitigt werden. Durch Waschen mit Wasser, Destillation mit Wasserdampf und fractionirte Destillation gelingt es leicht das Nitrobutylen mit allen seinen früher beschriebenen Eigen-

¹ Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften, April-Heft 1878, auch Annalen der Chemie und Pharmacie 193. 366.

schaften zu isoliren; doch ist die Ausbeute durchaus keine befriedigende, da ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffes unter Bildung von Kohlensäure, Fettsäure und Aceton (welches aus den Waschwässern abgeschieden und durch Siedpunkt, Bisulfitverbindung etc. genau identificirt wurde) oxydirt wird. Es dürfte sich daher mehr empfehlen, das Butylen erst in tertiären Butylalkohol zu verwandeln, zumal bei diesem auch der Nitrirungsprocess leichter zu controliren ist.

Verbindung $C_4H_8(NO_2)_2$ (Butylendinitrit?).

Die oben erwähnten, bei der Nitrirung des Isobutylens auftretenden Krystalle wurden, nachdem sie durch Absaugen an einer porösen Thonplatte und Stehen im Vacuum von anhängender Mutterlauge befreit worden, direct der Analyse unterworfen.

0·2380 Substanz ergaben 0·2822 CO_2 und 0·1157 H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8(NO_2)_2$
C	32·34	32·43
H	5·40	5·41

Die gefundenen Zahlen stimmen recht gut mit den für $C_4H_8(NO_2)_2$ berechneten und ist die Substanz daher höchst wahrscheinlich mit dem von Guthrie aus Amylen und rauchender Salpetersäure¹ oder Untersalpetersäure² erhaltenen $C_5H_{10}(NO_2)_2$ sowie mit dem von Semenovoff aus Aethylen und Untersalpetersäure erhaltenen $C_2H_4(NO_2)_2$ ³ homolog. Zu einer weiteren Untersuchung war die erhaltene Quantität zu geringfügig.

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrobutylen.

Ich hatte Gelegenheit, die in meiner ersten Mittheilung nur vermuthungsweise mitgetheilten Resultate dieser Reaction durch Anwendung etwas grösserer Quantitäten Material zu verificiren. Nitrobutylen wurde mit dem 4—5fachen Volumen concentrirter

¹ Annalen 116, 248.

² Annalen 119, 84.

³ Jahresbericht 1864, 480.

Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein nicht unbedeutender Druck bemerkbar, der von Kohlensäure herrührte; das Öl war bis auf einen kleinen Rest gelöst und in der Flüssigkeit hatten sich Krystalle abgeschieden. Der Rohrinhalt wurde wiederholt unter jeweiligem Nachgiessen von Wasser bis zur Trockene abdestillirt; der Rückstand bestand aus Salmiak, gemengt mit chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin, das an seinen charakteristischen Reactionen erkannt wurde. Die vereinigten Destillate wurden mit Bariumcarbonat am Rückflusskühler gekocht und eine geringe Menge neutraler flüchtiger Körper, wahrscheinlich Aceton und Condensationsproducte desselben, mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Die eingetrocknete Lösung der Bariumsalze wurde mit Alkohol ausgezogen und so ein Bariumsalz erhalten, in welchem, da es noch etwas Chlorbarium enthielt, sowohl Barium als Chlor bestimmt wurden.

0·3113 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2264 BaSO₄ und 0·0378 AgCl; es gaben also nach Abzug der dem gefundenen Clorgehalte entsprechenden Menge Chlorbarium einerseits und Bariumsulfat andererseits 0·2839 des organischen Bariumsalzes 0·1957 BaSO₄.

Gefunden
 $\overbrace{40\cdot53\%}_0\text{Ba}$

Berechnet für (C₄H₇O₃)₂Ba
 $\overbrace{39\cdot94\%}_0\text{Ba}$

Der gefundene Percentgehalt weicht nicht sehr von dem für oxybuttersaures Barium berechneten ab. Andererseits wurde in dem in Alkohol ungelösten Theil der Bariumsalze die Gegenwart von Bariumformiat durch qualitative Reactionen sichergestellt, und es musste daher, da letzteres Salz in Alkohol nicht vollkommen unlöslich ist, der Bariumgehalt nothwendig etwas zu hoch gefunden werden. Der Rest des analysirten Bariumsalzes wurde in Zinksalz übergeführt, welches sich als in Wasser sehr schwer löslich erwies und aus diesem endlich durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die freie Säure isolirt, welche die für α Oxyisobuttersäure charakteristische Krystallisationsfähigkeit und den allerdings noch etwas zu niedrigen Schmelzpunkt von 65° (statt 75·7°) zeigte.

Bei der Zersetzung des Nitrobutylen durch Salzsäure waren also gebildet worden: Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure, Ameisensäure, α Oxyisobuttersäure und ein nicht näher definirter neutraler flüchtiger Körper. Die Reaction verläuft demnach einerseits wohl ähnlich wie bei den Nitroparaffinen, nur dass gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure addirt und die hiedurch entstandene α Chlorisobuttersäure durch die weiteren Operationen (Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat) in α Oxyisobuttersäure übergeführt wird. Andererseits wirkt aber auch das Wasser zerlegend; es entsteht Nitromethan, welches weiterhin Ameisensäure liefert und Aceton, welches durch die condensirende Wirkung der Salzsäure obenerwähnte neutrale Körper gibt. Bemerkenswerth ist die Bildung von Ammoniak, dessen Entstehung nach der gegebenen Erklärung eigentlich nicht zu erwarten ist.

Aethylen und Salpetersäure.

Nachdem die directe Nitrirung des Isobutylens gelungen war, lag es nahe, diese Reaction auch auf andere Glieder der Reihe $C_n H_{2n}$ auszudehnen. Über das erste Glied dieser Reihe des Aethylen liegen in dieser Beziehung Angaben vor, welche wenig Aussicht auf Erfolg versprechen. So wird nach Akestorides¹ Aethylen von rauchender Salpetersäure vollständig unter Bildung von Oxalsäure absorbirt. Kekulé² erhielt aus Aethylen und Salpeterschwefelsäure einen Körper von der Zusammensetzung $C_2 H_4 N_2 O_5$, also eine gesättigte Verbindung.

Es gelang mir zwar durch Absorption des Aethylens durch rauchende Salpetersäure im Butlerow'schen Rohre eine geringe Menge eines öligen Productes zu erhalten, aber dieses war äusserst zersetzlicher Natur, ja zerfiel manehmal sogar spontan, wobei es sich unter reichlicher Gasentwicklung in einen Brei von Oxalsäure - Krystallen verwandelte. Den von Kekulé beschriebenen Körper konnte ich nicht rein erhalten, sondern erhielt bei wiederholten Darstellungen verschiedene Analysen-

¹ J. f. praktische Chemie 15, 64.

² Berliner Berichte 2, 329.

resultate, was wohl auf ein Gemenge hinweist. Auch das Verhalten des Productes gegen Kalilauge spricht für diese Annahme, da durch dieses Reagens in der Kälte stets nur ein Theil (circa $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$) gelöst wird. Ein Versuch durch Destillation zu einer reinen Verbindung zu gelangen missglückte, indem plötzliche Gasentwicklung und Zertrümmerung des Apparates erfolgte. Auch beim längeren Aufbewahren trat manchmal schon in der Kälte totale Zersetzung ein, wobei Oxalsäure gebildet wurde.

Nitroamylen.

Unter den höheren Gliedern der Reihe C_nH_{2n} ist das Amylen am leichtesten zu beschaffen; da aber die im Handel vorkommenden Amylene nach den Untersuchungen von Wischnegradsky Gemenge sind, wählte ich auch zur Darstellung des Nitroamylens den tertiären Alkohol das Dimethylaethylcarbinol. Die Nitrirung geschah ganz in derselben Weise wie sie bei dem Trimethylcarbinol beschrieben wurde. Es treten dabei auch dieselben Erscheinungen wie dort auf, nur findet beim Waschen des Rohproductes eine weit geringere Gasentwicklung statt, manchmal unterblieb dieselbe gänzlich.

Bei der Destillation des mehrmals gewaschenen Reactionsproductes im Vacuum (14^{mm} Druck) geht die Hauptmenge (nachdem sie einmal von dem begleitenden Harze getrennt) unzersetzt bei 69°—73° über, doch gelang es selbst durch wiederholte sorgfältige Fractionirung nicht zu einer reinen Substanz zu gelangen. Mehrere Analysen zeigten, dass immer ein stickstoffreicherer und kohlenstoffärmerer Körper beigemischt war. Besser gelang die Reinigung durch Destillation bei gewöhnlichem Druck, wobei das Nitroamylen bei 166°—170° übergeht. Doch findet gleichzeitig eine starke Zersetzung statt, bei der neben Stickoxyden Aceton und vielleicht auch Nitroaethan auftreten. Die Analysen des so erhaltenen Körpers ergaben:

I. 0·2264 Grm. Substanz lieferten 0·1623 Grm. H_2O und 0·4337 Grm. CO_2

0·1634 Grm. Substanz lieferten 17 CCN bei 14° und einen auf 0° reducirten Barometerstand von 755·63

- II. 0·1982 Grm. Substanz einer anderen Darstellung lieferten 0·1376 Grm. H_2O und 0·3815 Grm. CO_2
- III. 0·3239 Grm. einer bei 170—174° siedenden Substanz lieferten 0·2256 Grm. H_2O und 0·6071 Grm. CO_2 .

	Berechnet für $C_5H_9NO_2$	Gefunden		
		I	II	III
C	52·17	51·84	52·49	51·12
H	7·83	7·96	7·71	7·74
N	12·17	12·16		

Leider hatte ich durch die fortgesetzten Reinigungsversuche den grössten Theil meines Materiales eingebüsst, so dass mir schliesslich nur mehr wenige Cubikcentimeter davon zu Gebote standen. In Folge dessen sind die weiter unten zu beschreibenden Versuche nicht so vollständig durchgeführt worden wie es zu wünschen gewesen wäre.

Das Nitroamylen ist, in der oben dargelegten Weise bereitet, ein schwachgelb gefärbtes Öl von eigenthümlichem, starken Geruch, wenig schwerer als Wasser und in diesem unlöslich, mit Alkohol und Aether dagegen in jedem Verhältnisse mischbar. Von Ätzkali wird es nur sehr langsam gelöst und zeigt dann mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure deutlich die blaue Farbenreaction V. Meyers gleichzeitig mit einer sehr schwachen rothen. Mit alkoholischem Natron gibt es einen gelben Niederschlag, der seine Entstehung wohl einer tiefereifenden Zersetzung verdankt, da er weit mehr Natrium enthält als einem Natriumnitroamylen entspricht. Brom vereinigt sich mit Nitroamylen zu einem krystallinischen Bibromür, doch vollzieht sich die Reaction nicht vollkommen glatt, indem Bromwasserstoff gebildet wird. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür scheint der Stickstoff des Nitroamylens hauptsächlich als Hydroxylamin abgespalten zu werden, doch liefert das Reductionsproduct mit Chloroform und alkoholischem Kali auch deutlich die Carbylaminreaction, was auf einen Amingehalt hinweist. Die nähere Untersuchung desselben musste ich wegen Mangels an Material auf einen späteren Zeitpunkt verschieben.

Einwirkung von Wasser. Nach 30stündigem Erhitzen von Nitroamylen mit dem 20fachen Volumen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° verschwand das ursprünglich als schwere Schichte zu Boden gesunkene Öl vollständig, an dessen Stelle waren einige braune Harzflecken ausgeschieden. Aus dem Rohrinhalt konnte durch successive Destillation und Behandlung mit Chlorcalcium ein leichtes Öl abgeschieden werden, das deutlich nach Aceton roch und mit Bisulfitlösung geschüttelt theilweise von dieser aufgenommen wurde und reichlich Krystalle einer Bisulfitverbindung gab. Der ungelöste Theil des Öles war in Wasser schwer, in Alkali leicht löslich und gab dann mit Kaliumnitrit deutlich die rothe Nitrolsäurereaction. Mit Eisenfeile und Essigsäure reducirt entstand ein Amin aus dessen salzsaure Lösung mittels Platinchlorid mehrere Platindoppelsalzfractionen dargestellt wurden.

0·1511 Grm. der Fraction I gaben 0·0665 Grm. Pt.

0·2148 Grm. der Fraction III gaben 0·0851 Grm. Pt.

0·1312 Grm. der Fraction V gaben 0·0516 Grm. Pt.

Berechnet		Gefunden		
für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$	für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$	I	III	V
44·24%	39·29%	44·01%	39·61%	39·33%

Es war also Aethylamin gemengt, mit wenig Ammoniak, gebildet worden; Aussehen und Verhalten der Fractionen III—V waren übrigens vollkommen mit dem von Aethylaminchloroplatinat übereinstimmend.

Durch Einwirkung von Wasser auf Nitroamylen entsteht demnach Nitroaethan und ein Keton, das heisst, es tritt eine Spaltung an Stelle der doppelten Bindung ein.

Einwirkung von Salzsäure. Nitroamylen wurde mit dem 5—6fachen Volumen concentrirter Salzsäure durch 15 Stunden erhitzt, wobei sich ziemlich viel eines braunen Harzes abschied. Das Product wurde mit Wasser verdünnt und aus dem Ölbade bis zur Trockene abdestillirt. Durch mehrmals wiederholtes Abdestilliren von neuen Mengen Wasser, wurde der Rückstand von der flüchtigen Säure befreit. Er bestand dann im Wesentlichen aus Salmiak, zeigte aber auch, wenngleich nur sehr

schwach, die Reactionen des Hydroxylamins. Die vereinigten Destillate wurden mit Silbercarbonat digerirt, wodurch drei Fractionen eines Silbersalzes erhalten wurden.

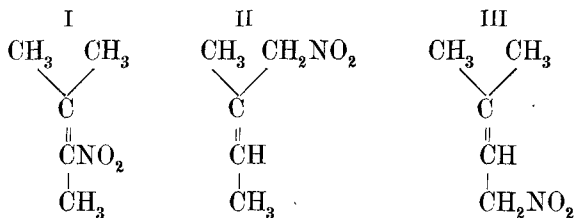
0·1617 Grm. Silbersalz Fraction I lieferten 0·1041 Grm.
 $\text{Ag} = 64\cdot38\%$.

0·1951 Grm. Silbersalz Fraction III lieferten 0·1251 Grm.
 $\text{Ag} = 64\cdot12\%$.

Für essigsäures Silber berechnet $64\cdot67\%$.

Es war also neben Essigsäure keine Säure von höherem Molekulargewichte gebildet worden und hat daher das Nitroamylen bei seiner Zersetzung durch Salzsäure eine vollständige Spaltung erlitten.

Was die anderen bei der Nitrirung des Dimethylaethylcarbinols auftretenden Producte anbelangt, so konnte (in den Waschwassern des rohen Nitroproductes) neben flüchtigen Fettsäuren, Oxalsäure und Dimethylketon auch eine geringe Menge Amylen nachgewiesen werden, welch' letzteres sich leicht in verdünnter Schwefelsäure (1Th. H_2O , 2Th. H_2SO_4) löste und demnach wohl Trimethylaethylen war. Nachdem dieses überhaupt leicht aus dem zur Nitrirung verwendeten tertiären Amylalkohol entsteht, darf man es wohl als die Muttersubstanz des Nitroamylens ansehen und für dieses bleiben dann nur die drei Constitutionsformeln



von welchen I jedenfalls die wahrscheinlichste ist, da substituierende Gruppen immer an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anzutreten pflegen. Eine weitere Bestätigung findet diese Formel in dem Verhalten des Nitroamylens gegen Natron in dem Auftreten der blauen Farbenreaction, welche nach Formel II und III nicht gedeutet werden kann (allerdings

bei I die Annahme einer Sprengung der doppelten Bindung voraussetzt) und schliesslich auch in den Spaltungen durch Wasser und Salzsäure.

Ich beabsichtige noch einige Reactionen des Nitroamylens weiter zu verfolgen, auch die Einwirkung von Salpetersäure auf Hexylen und substituirte Olefine zu studieren und möchte ich mir diesen Gegenstand noch auf kurze Zeit reserviren.

Schliesslich ertübrigt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Lieben für den freundlichen Beistand, den er mir bei Ausführung der vorliegenden Arbeit in Rath und That angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.
