

Über das Cyanhydrin des Nitrosodipropylanilins.

Von Dr. A. Maubl.

(Mittheilung aus dem III. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1886.)

Nachdem es erwiesen war, dass sich die Nitrosoverbindungen des Dimethyl und Diaethylanilins mit Cyanwasserstoff zu wohlcharakterisirten Verbindungen vereinigen, ging ich an die Darstellung des Cyanhydrins des homologen Nitrosodipropylanilins. Da die letztere Verbindung meines Wissens noch nicht dargestellt worden, so bereitete ich dieselbe nach der von Baeyer angegebenen Methode zur Darstellung von Nitrosoverbindungen tertiärer Basen.

Nitrosodipropylanilin.

Das zur Darstellung dieses Präparates nöthige Dipropylanilin¹ wurde aus Anilin und Propyljodid (aus Gährungspropylalkohol erhalten) dargestellt und zeigte den constanten Siedepunkt 240—42° C. 50 Grm. dieser Base wurden in 100 Grm. concentrirter Salzsäure gelöst, hierzu 400 Grm. Wasser zugefügt und dann unter guter Kühlung 21·5 Grm. eines 99₁₀igen Natriumnitrits eingetragen. Dass der Zusatz des letzteren langsam geschehe, ist von Wichtigkeit für das Gelingen der Operation.

Die salzsaure Lösung zeigt, nachdem alles Natriumnitrit eingetragen, rothbraune Farbe, ohne dass sich ein Salz ausscheidet. Hierauf wird bei fortgesetzter Kühlung die neue Base mit Soda gefällt; dieselbe zeigt anfangs ölige Beschaffenheit, wird aber bald fest, wenn das salpetrigsaure Natrium nicht zu schnell eingetragen worden ist. Man filtrirt durch ein von Eis umgebenes Filter, wäscht

¹ Monatshefte 1882, pag. 711.

mit Wasser nach und bringt den hellgrünen Niederschlag auf eine Thonplatte und lässt denselben an einem kühlen Ort trocknen.

Die auf diese Weise erhaltene Nitrosoverbindung zeigt grosse Löslichkeit in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und wurde deshalb aus Ligroin umkrystallisirt. Smaragdgrüne Krystalle, die bei 42° C. schmelzen und beim Kochen mit verdünnter Lauge in Nitrosophenol und Dipropylamin zerfallen.

Herr Eduard Palla war so freundlich, im mineralogischen Museum des Herrn Professor Schrauf die Messung dieser Krystalle vorzunehmen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen:

„Die Substanz liegt in grünen, nach der z Axe langgestreckten Krystallen vor, die dem asymmetrischen Systeme angehören.

$$a:b:c = 0.5759:1:0.2767$$

$$\xi = 81^{\circ}25'$$

$$\tau = 85 \quad 16$$

$$\zeta = 89 \quad 36$$

Beobachtete Flächen

$$a(100)$$

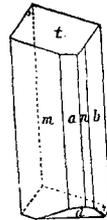
$$b(010) \quad b_1(0\bar{1}0)$$

$$n(110)$$

$$m(1\bar{1}0) \quad m_1(\bar{1}10)$$

$$d(10\bar{1})$$

$$t(101) \quad t_1(\bar{1}0\bar{1})$$



Den Rechnungen wurden folgende Winkel zugrunde gelegt:

$$at = 67^{\circ}57'$$

$$ad = 60 \quad 17$$

$$ab = 89 \quad 42$$

$$am = 30 \quad 9$$

$$bc = 98 \quad 35$$

<u>Beobachtet</u>	<u>Berechnet</u>
$at = 67^{\circ} 57'$	—
$an = 30 \ 1$	$30^{\circ} \ 0'$
$ad = 60 \ 17$	—
$am = 30 \ 14$	$30 \ 9$
$bt = 97 \ 38$	$97 \ 50$
$bn = 59 \ 47$	$59 \ 42$
$bd = 82 \ 11$	$82 \ 24$
$b_1m = 60 \ 11$	$60 \ 9$
$mt = 66 \ 42$	$66 \ 47$
$md = 68 \ 51$	$68 \ 40$

Spaltung vollkommen nach t (101) mit muscheligen Bruch. Die Spaltungsflächen fluoresciren in schön stahlblauem Lichte. Spaltblättchen geben unter dem Condensor den Austritt einer Axe gegen m hin. Die Auslöschungsschiefe beträgt auf m_1 circa 15° gegen bm_1 .⁴

Die Analysen der Base ergaben folgende Werthe:

0.2137 Grm. gaben 0.548 Grm. CO_2 und 0.1648 Grm. H_2O .

<u>Gefunden</u>	Berechnet für
C..... 69.93	$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{N} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$ 69.9
H..... 8.6	8.7
N..... —	—

Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung der Nitrosoverbindung mit Platinechlorid, so fällt sofort ein hellbrauner krystallinischer Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde.

0.3139 Grm. geben erhitzt 0.0744 Grm. Platin;

<u>Gefunden</u>	Berechnet für
Pt..... 23.70%	$\left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \\ \text{C}_3\text{H}_7 \left\{ \begin{array}{l} \text{N H Cl} \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right. \end{array} \right]_{2+\text{Pt Cl}_4}$ 23.67

Darstellung des Cyanhydrins.

1 Molekül der Nitrosoverbindung wurde in Weingeist gelöst und mit 1 Molekül alkalifreien, durch Schmelzen von gelben Blutlaugensalz erhaltenen Cyankalium, welches ebenfalls in Weingeist gelöst ist, versetzt. Man kocht einige Zeit auf dem Wasserbade, dampft zur Trockene ein, löst in Weingeist, setzt noch etwas Cyankalium hinzu und wiederholt die Operation. Man wäscht nun den Rückstand mit H_2O , setzt Alkohol hinzu, wodurch sich bei langen Stehen Krystalle ausscheiden. Dieselben wurden wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Herr Eduard Palla war so freundlich, mir über dieselben Folgendes zu berichten:

„Die Substanz ist in kleinen rubinrothen Krystallen ausgebildet, von denen jedoch infolge sehr schlechter Flächenbeschaffenheit nur ein einziger zur Untersuchung herangezogen werden konnte. Das Krystallsystem ist das asymmetrische.

$$a : b : c = 0.8068 : 1 : 1.9993$$

$$\xi = 96^\circ 27'$$

$$\eta = 95 \ 52$$

$$\zeta = 81 \ 28$$

Beobachtete Flächen:

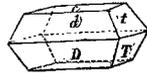
$$c = (001)$$

$$d = (101)$$

$$D = (10\bar{1})$$

$$t = (011)$$

$$T = (0\bar{1}\bar{1})$$



Den Rechnungen wurden die beobachteten Werthe zugrunde gelegt:

$$cd = 63^\circ 52'$$

$$cD_1 = 72 \ 28$$

$$cT_1 = 68 \ 10$$

$$Tt = 52 \ 45$$

$$TD = 90 \ 4$$

$$T_1d = 72 \ 45$$

Als Mittel dieser combinirten Werthe ergibt sich:

$$\begin{aligned} ACB &= 93^{\circ}32' \\ AC &= 85 \quad 0 \\ AB &= 97 \quad 58 \\ BC &= 84 \quad 20 \end{aligned}$$

Spaltung nach der Basisfläche (*c*).

Ein von den domatischen Kanten *cd* und *ct* begrenztes, nahezu gleichseitiges Spaltblättchen besass eine Hauptschwingungsrichtung, welche einen Winkel von nur circa 5° mit der Diagonale machte. Unter dem Condensor zeigte sich der seitliche Austritt einer Axe.“

Das so erhaltene Cyanhydrin zeigt den Schmelzpunkt 140°, ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in kalten Alkohol, Äther, wird dagegen leicht von siedenden Alkohol und Chloroform aufgenommen. Salzsäure löst es mit rother Farbe; beim Eindampfen tritt unter Missfärbung Zersetzung ein.

0·162 Grm. gaben 0·4065 Grm. CO₂ und 0·121 Grm. H₂O

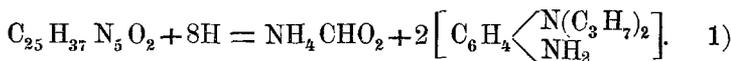
0·1748 „ „ nach Dumas bei 20° C, und 750 Mm.

Barometerstand 25 CC. Stickgas:

Gefunden:	Berechnet für: <u>C₂₅H₃₇N₅O₂</u>
C 68·39	68·33
H 8·29	8·40
N 16·10	15·94

Verhalten gegen Wasserstoff.

Es war wichtig, das Verhalten dieser Nitrosoverbindung gegen Wasserstoff im status nascens zu untersuchen. Der Analogie nach musste ein solches Cyanhydrin zerfallen in Ammoniumformiat und Dipropylphenylendiamin



Die Untersuchung des hierbei gebildeten Dipropylphenylendiamin wurde nicht unternommen, da dessen Bildung hier nach der mit den Nitrosoverbindungen der Homologen vorgenommenen

Versuchen mehr als wahrscheinlich erscheint, und die Bildung dieser Base durch Reduction der Nitrosoverbindung weit einfacher erscheint. Gewogene Mengen des Cyanhydrins wurden mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung versetzt; hierbei erfolgt sofort Entfärbung der Lösung. Nachdem diese alkalisch gemacht worden ist, wird bei 70—80° C. ein Luftstrom durchgesaugt, der an vorgelegte titrirte Schwefelsäure alles Ammon abgibt.

0·4185 Grm. gaben 0·012674 Grm. NH₃

Gefunden	Berechnet für obige Gleichung 1)
NH ₃ 3·02	3·87

Man konnte hier die Menge des durch Reduction gebildeten Ammon nur annäherungsweise bestimmen, da man die alkalische Lösung nicht zum Sieden erhitzen darf, weil sonst beträchtliche Mengen Dipropylphenylendiamin übergehen, wodurch die Ammonbestimmung ungenau wird.

Es entwich also bei der Versuchstemperatur 70—80° C. nicht alles gebildete Ammoniak trotz der langen Versuchsdauer, 2—3 Stunden, aus der alkalischen Flüssigkeit.

Der Nachweis der Ameisensäure ging nach bekannter Weise vor sich, dass 1—2 Grm. Substanz mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei aufsteigendem Kühler erhitzt wurden; die gebildete Ameisensäure wurde dann mit Wasserdämpfen abdestillirt und durch Reduction von Sublimat wie Silbernitratlösungen nachgewiesen.

Fasst man diese Versuchsergebnisse zusammen, so ist wohl kein Zweifel, dass dem hier vorliegenden Cyanhydrin folgende Structurformel zukömmt:

