

**252. Paul Askenasy und Victor Meyer:
Ueber das Nitropropylen (Nitroallyl)^{1).}**

(Eingegangen am 25. Mai.)

Unter den einfachen Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe fehlte bisher auffallender Weise das Nitroderivat der Allylreihe. Vor 20 Jahren hatte V. Meyer²⁾ vergeblich versucht dasselbe zu erhalten; eine Mittheilung E. Brackebusch's³⁾, welcher dasselbe dargestellt haben wollte, ist als völlig falsch erkannt worden⁴⁾.

Vor Kurzem theilten wir mit, dass die Darstellung nunmehr gelungen sei⁵⁾. Wir lassen heute nähere Angaben folgen.

Natriumsalz des Nitropropylens.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wird ein Gemisch von gleichen Theilen frisch dargestellten, völlig trockenen Silbernitrits ($\frac{1}{3}$ mehr als die theoretische Menge) und ausgeglühtem Sande mit einer Lösung von Jod- oder Bromallyl (vortheilhaft nicht mehr als 10 g) in dem 2 bis 3fachen Volumen Aether übergossen und die häufig schon in der Kälte beginnende Reaction in einem nicht über 40° erwärmt Wasserbade unter Erneuerung des etwa verdunstenden Aetherantheils, durch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen vollendet. Die fast farblose Lösung des Reactionsproduktes wird filtrirt, der Rückstand häufig mit wenig Aether extrahirt und die Flüssigkeit zur völligen Abscheidung geringer Mengen gelöster Silbersalze einen halben Tag lang stehen gelassen. Man filtrirt dann nochmals, fügt das doppelte Volumen absoluten Alkohol zu und versetzt unter Kühlung und gutem Umrühren mit einer zur vollständigen Fällung nicht ganz ausreichenden Menge frisch dargestellten absolut alkoholischen Natriumalkoholates. Das sogleich ausfallende Natriumsalz wird unter öfterem Durchkneten häufig mit absolutem Alkohol, sodann mit Aether ausgewaschen, sogleich auf Thon gestrichen, auf welchem die anfangs häufig teigartige Masse bald erhärtet und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Product ist, namentlich bei Verarbeitung gröserer Mengen des Jodallyles nach dem Trocknen röthlich gefärbt, jedoch fast immer sogleich analysenrein. — Die Anwendung von Jodallyl ist der des Bromides vorzuziehen.

¹⁾ Nach den Vorschlägen des Genfer Nomenclatur-Congresses ist die Substanz als 3-Nitropropen zu bezeichnen.

²⁾ Diese Berichte V, 1037.

³⁾ Diese Berichte VI, 1289; VII, 225.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 1141.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 4243.

Die auf diese Weise erhaltenen Ausbeuten sind besser bezw. ist das Natriumsalz so im Zustande grösserer Reinheit zu gewinnen, als wenn man die Halogenalkyle unverdünnt auf das Silbernitrit einwirken lässt. Die alsdann äusserst stürmisch verlaufende Reaction¹⁾ steigert sich bei Anwendung von Allyljodid selbst bei guter Kühlung fast immer bis zur theilweisen Verkohlung der Masse; das Silbernitrit backt dabei zu einem durch Aether nur schwierig extrahirbaren Kuchen zusammen und der ätherische Auszug giebt nach dem Verdünnen mit absolutem Alkohol, mit Natriumäthylat nur eine schwache Trübung.

Zur Analyse dampft man das Natriumsalz im Platintiegel mit stark verdünnter Schwefelsäure ein und glüht.

0.0922 g Substanz gaben 0.0593 g Natriumsulfat.

Ber. für C ₃ H ₄ . Na. NO ₂	Gefunden
Na 21.1	20.8 pCt.

In völlig reinem Zustande und von schneeweissem Aussehen erhält man kleine Mengen des Natriumsalzes, wenn man vor der Fällung mit Natriumalkoholat das ätherische Reactionsproduct im Aetherdampfe destillirt²⁾. Dabei geht ein geringer Anteil des Nitropropylens zugleich mit dem Aether über und das Destillat liefert nach dem Verdünnen mit Alkohol und Fällen mit Natriumalkoholat ein blendend weisses, sich Monate lang unverändert erhaltendes Natriumsalz.

0.1612 g Substanz gaben 0.1041 g Natriumsulfat

Berechnet	Gefunden
Na 21.1	20.9 pCt.

Ein weiteres Mittel zur Reindarstellung desselben bietet sich in der Möglichkeit dar, dasselbe aus seiner wässrig alkoholischen Lösung durch Aether auszufällen, ein Verfahren, das auch zur Reindarstellung anderer Natriumsalze der aliphatischen Nitrokörper anwendbar ist. Man suspendiert zu dem Zwecke das rohe Salz in absolutem Alkohol, erhitzt, fügt vorsichtig so viel Wasser zu, bis eben Alles gelöst ist, und setzt dann zu der erkalteten Lösung Aether. Es fällt sogleich ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether das Natriumsalz in Form äusserst kleiner verfilzter Nadeln darstellt und bis auf eine schwach röthliche Färbung völlig rein ist. Bei unvorsichtiger Zugabe von zuviel Wasser resultiert nur eine, das Natriumsalz enthaltende, zu Boden sinkende Schmiere.

0.3537 g Substanz gaben 0.2283 g Natriumsulfat.

Berechnet	Gefunden
Na 21.1	20.9 pCt.

¹⁾ conf. Schiff, diese Berichte VII, 1143.

²⁾ s. d. vorläufige Mittheilung diese Berichte XXIV, 4243.

Das hygrokopische Natriumsalz wird von Wasser nur schwer benetzt, löst sich aber bei einem Schütteln leicht darin und, falls rein, zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei Säurezusatz das freie Nitropropylen abscheidet. Beim Auftröpfen concentrirter Schwefel- oder Salzsäure zersetzt sich das feste Salz unter Feuererscheinung und Verkohlung. Beim schnellen Erhitzen im Glasrohr explodirt es ausserordentlich heftig unter Feuererscheinung und dem Auftreten brenzlich riechender Dämpfe schon bei 190 bis 200°.

Das freie

Nitropropylen

kann man im Zustande möglichster Reinheit auf zweierlei Weise erhalten: Man löst entweder das reine Natriumsalz in wenig Wasser, kühlt, versetzt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, wäscht mit Wasser, trocknet mit entwässertem Glaubersalz, destilliert den Aether vorsichtig ab und trocknet 12 Stunden lang im Exsiccator; oder man benutzt die Eigenschaft der Flüchtigkeit des Nitrokörpers mit Aetherdämpfen, indem man seine ätherische Lösung im Aetherdampfstrome schnell destilliert und den Aether des Destillates bei nur schwacher Erwärmung verdunstet, wobei der grösste Theil des übergegangenen Nitropropylens zurückbleibt.

0.1758-g Substanz gab mit sehr viel vorgelegter Kupferspirale verbrannt 23.9 ccm feuchten Stickstoff bei 743 mm und 100°.

Ber. für $\text{CH}_2\text{NO}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	Gefunden
N 16.0	15.9 pCt.

Nitropropylen ist ein dickliches, bräunlich gefärbtes Öl, erstarrt mit Natriumalkylat zu der charakteristischen Natriumverbindung, addiert Brom, und polymerisiert sich nach einigen Tagen zu einer schmierigen schwarzen Masse. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung und Verkohlung vollständig und lässt sich auch im Vacuum — bei 20 mm Druck — nicht unzersetzt destillieren. Fast regelmässig erfolgt bei dem Versuche eine explosionsartige Zersetzung. Nur einmal gelang es einen einzigen Tropfen unzersetzten Destillates zu erhalten, der mit Natriumäthylat erstarrte und sich im Exsiccator unter gewöhnlichem Drucke allmählich völlig verflüchtigte.

Allynitrolsäure.¹⁾

Man löst 1 g Natriumsalz in 5 ccm Wasser, giebt Eis zu, fügt allmähhlich 0,7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser und dann tropfenweise eine eiskalte Mischung von 1 g engl. Schwefelsäure mit 5 ccm Wasser hinzu. Die Lösung wird mit verdünnter Natronlauge bis zur

¹⁾ Vgl. V. Meyer und Tscherniak, Ann. Chem. Pharm. 180, 166.

bleibenden Rothfärbung und dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung versetzt, mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt angerührt, filtrirt, wieder angesäuert, und 4 mal mit $\frac{1}{6}$ Vol. Aether extrahirt. Der Aether wird bei Zimmertemperatur, zuerst in flachen Uhrschalen durch einen darüber streichenden kräftigen Luftstrom und dann im Vacuum so weit verdunstet, dass sich eben die prachtvollen centimeterlangen, durch anhaftende Mutterlauge gelbroth gefärbten Nadeln der Allylnitrolsäure ausscheiden. Man presst dann sogleich sehr häufig zwischen Fliesspapier ab, bis die Krystalle fast farblos geworden sind, löst in sehr wenig Wasser, filtrirt, verdunstet im Vacuum über Schwefelsäure, bis den sich ausscheidenden Krystallen nur noch wenig Mutterlauge anhaftet, saugt ab und trocknet.

0.1150 g Substanz lieferten 24,4 cm feuchten Stickstoff bei 17° und 743 mm Druck.

Ber. für $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{NOH})=\text{NO}_2$	Gefunden
N 24.1	24.0 pCt.

Die Allylnitrolsäure schmilzt im Capillarrohre bei 68° (in grösseren Mengen im Reagensrohre bei $82-83^{\circ}$) zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder kristallinisch. Bei ca. 95° explodiert sie heftig unter Verkohlung. Sie besitzt einen sehr beissenden Geschmack, welcher den der Propylnitrolsäure an Schärfe weit übertrifft.

Nitropropylenazobenzol.

Man löst 0.5 g Natriumnitropropylen in wenig Wasser und fügt dazu 0.5 g Natriumacetat und 1 g Diazobenzolsulfat in wenig Wasser. Es scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag aus, der sich nach einigem Umrühren zusammenballt und sich dabei tief roth färbt. Nach dem Absaugen und vorsichtigen Krystallisiren aus Alkohol schmelzen die schönen rothen Nadeln des Azokörpers bei $95-96^{\circ}$ unter Zersetzung.

0.1642 g Substanz lieferten bei 9° und 769 mm Druck 29.4 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
N 21.9	21.8 pCt.

Der Schmelzpunkt der Substanz sinkt schon bei kurzem Kochen mit wässrigem Alkohol sehr stark und es krystallisiert dann aus der Lösung ein Gemisch der zuerst erhaltenen Nadeln mit gleich gefärbten dünnen Blättchen aus.

Zur weiteren Charakterisirung des Nitropropylens stellte Herr stud. Keppler noch die folgenden Azokörper dar:

Nitropropylen-*p*-azotoluol.

Aus den combinirten Lösungen von *p*-Diazotoluolsulfat und Natriumnitroallyl fällt der Azokörper als zähe, bald erhärtende Masse aus. Beim Umkristallisiren aus Alkohol erhält man braunrothe Nadeln vom Schmp. 95°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tieforangerote Lösung.

0.0859 g Substanz lieferten 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2 - N_2 - C_6H_4 \cdot CH_3$	Gefunden
N 20.48	20.5 pCt.

Nitropropylen-*o*-azotoluol.

Zur Darstellung verfährt man wie bei der *p*-Verbindung. — Der Körper bildet rothgelbe bei 85.5° schmelzende Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine braungelbe, bald in schmutzig-bräun umschlagende Färbung.

0.0950 g Substanz lieferten 16.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 7.50 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 20.48	20.35 pCt.

Nitropropylen-*p*-azoanisol.

Aus den combinirten Lösungen von *p*-Diazoanisolsulfat und Natriumnitroallyl scheidet sich der Azokörper sogleich in fester Form aus. Die in Alkohol leicht löslichen braunrothen Nadeln schmelzen bei 80°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung.

0.0750 g Substanz lieferten 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_3H_4NO_2 - N_2 - C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$	Gefunden
N 19	19.1 pCt.

Nitropropylen-*p*-azophenetol.

Bildet aus Alkohol umkristallisiert lange braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkte 94—95°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelbraune Lösung.

0.0819 g Substanz gaben 12.62 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_2H_4NO_2 - N_2 - C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$	Gefunden
N 17.8	17.7 pCt.

Nitropropylen-*m*-azobenzoësäure.

In Alkohol, Aether, Chloroform schwerlösliche, in heißem Eisessig lösliche und daraus durch verdünnten Alkohol fällbare warzenförmige Krusten von ziegelrother Farbe. Der Körper zersetzt sich

bei 145—150° ohne vorher zu schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine röthlichgelbe Lösung.

0.1479 g Substanz lieferten 23 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 754 mm Druck.

Ber. für C ₈ H ₄ NO ₂ — N ₂ — C ₆ H ₄ . COOH	Gefunden
N 17.8	17.9 pCt.

Nitropropylenazo-m-brombenzol.

Bildet in absolutem Alkohol leicht lösliche, hellbraunrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 93—94°. — Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung.

0.0920 g Substanz lieferten 12.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 748 mm Druck.

Ber. für C ₈ H ₄ NO ₂ — N ₂ — C ₆ H ₄ . Br	Gefunden
N 15.5	15.3 pCt.

Nitropropylenazo-p-chlorbenzol.

In absolutem Alkohol leicht lösliche rothbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 105.5°.

0.1488 g Substanz lieferten 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 743 mm Druck.

Ber. für C ₈ H ₄ NO ₂ — N ₂ — C ₆ H ₄ Cl	Gefunden
N 18.6	18.5 pCt.

Nitropropylenazo pseudo eumol.

In Alkohol lösliche, in prachtvollen dunkelrothen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln anschiesende Krystalle vom Schmelzpunkt 104°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine orangebraune Lösung.

0.0940 g Substanz lieferten 14.85 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 746 mm Druck.

Ber. für C ₈ H ₄ NO ₂ — N ₂ — C ₆ H ₂ . (C H ₃) ₃	Gefunden
N 18	18 pCt.

Reduction des Nitropropylens.

Die Reduction des Nitrokörpers zu Allylamin gelingt am besten mit Essigsäure und Zinkstaub; stärkere Reduktionsmittel — so Natriumamalgam in saurer Lösung — liefern Ammoniak.

Man kocht die wässrige, zu 1/4 ihres Volumens mit Eisessig versetzte Lösung des Natriumsalzes 1/4 Stunde lang mit wenig Zinkstaub, filtrirt, übersättigt mit Natronlauge, destillirt 3/4 der Flüssigkeit im Wasserdampfstrome ab, dampft mit Salzsäure ein, extrahirt mehrmals mit Alkohol-Aether (1 : 1) verdampft den Auszug zur Trockne, löst in Wasser, versetzt zuerst mit nur wenig Platinchlorid, beseitigt

die sich dabei ausscheidenden Krystalle, und fällt sodann vollständig durch Zusatz eines Ueberschusses von Platinchlorid.

0.1517 g Substanz gaben 0.0562 g Platin.

Berechnet für $(C_3H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 37.09	37.04 pCt.

Spaltung des Nitropropylens.

Die primären aliphatischen Nitrokörper spalten sich beim Erhitzen mit Mineralsäuren in eine Fettsäure gleichen Kohlenstoffgehaltes und Hydroxylamin. Nitropropylen, auf diese Weise behandelt, muss demnach Acrylsäure liefern.

Nach sehr vielen vergeblichen Versuchen sind wir schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Man löst ca. 3 g des Natriumsalzes in Wasser, fügt vorsichtig 10 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt die Flüssigkeit unter Rückfluss $\frac{1}{4}$ Stunde lang zu mässigem Sieden, verdünnt mit Wasser zu 1 Liter und destillirt sodann im Wasserdampfstrome $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit ab. Das Destillat wird mit Barytwasser neutralisiert, und der überschüssige Baryt durch längeres Einleiten von Kohlensäure bei Siedhitze gefällt. Man filtrirt, dampft zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser, fällt mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat, kocht auf und filtrirt die heisse durch reducirtes Silber geschwärzte Flüssigkeit sehr schnell durch ein bereit gehaltenes Filter. Im Filtrat krystallisiert das in kaltem Wasser schwer lösliche Silberacrylat sogleich aus.

Dasselbe ist bei seiner nicht sehr grossen Beständigkeit so niemals völlig rein zu erhalten.

0.0602 g Substanz lieferten 0.0360 g Silber.

Berechnet für $CH_2=CH-COOAg$	Gefunden
Ag 60.3	59.8 pCt.

lässt aber auf Grund seiner überaus charakteristischen Eigenschaften seine gänzliche Verschiedenheit von dem annähernd dieselbe Zusammensetzung besitzenden propionsauren Silber erkennen.

Es verpufft¹⁾ nämlich beim Erhitzen im Reagensrohre sogleich lebhaft unter Hinterlassung von, in der Hitze ziemlich beständigem »Kohlesilber«, während das propionsaure Salz im Augenblicke der ruhig verlaufenden Zersetzung schmilzt und nach dem Erkalten einen glänzenden Metallspiegel hinterlässt.

Der im Destillirkolben verbleibende Rückstand reducirt nach dem Zusatz überschüssiger Natronlauge Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Das darin enthaltene Hydroxylamin liess sich nach

¹⁾ Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. 47, 128.

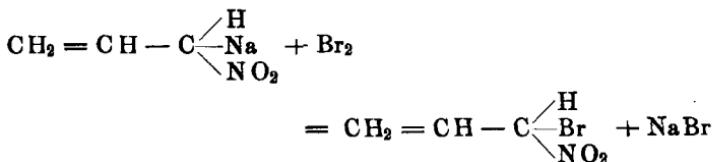
dem Eindampfen, Extraction des Rückstandes mit Aether-Alkohol und Kochen des Extractes mit alkoholischer Benzophenonlösung in das bei 139.5—140° schmelzende Oxim überführen.

Bromide des Nitropropylens.

Das

Monobromid

entsteht nach der Gleichung



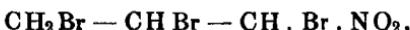
beim Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumnitroallyls mit etwas weniger als der berechneten Menge Bromwasser. Nach dem Ausäthern, Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Bromid als stechend riechendes, schwach gelblich gefärbtes, beim Erhitzen sich zersetzendes Oel.

0.3174 g Substanz gaben 0.3566 g Bromsilber.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br}$	Gefunden
Br 48.1	47.8 pCt.

Das

Tribromid,



entsteht beim vorsichtigen Zusatz von Brom zu dem eiskalten reinen Monobromide bis zur bleibenden Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit, die man zur Entfernung des überschüssigen Broms mit sehr wenig stark verdünnter Sodalösung wäscht.

0.2967 g Substanz lieferten 0.4981 g Bromsilber.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br}_3$	Gefunden
Br 73.6	71.4 pCt.

Diese nur annähernd stimmenden Zahlen lassen über die Zusammensetzung des Körpers keinen Zweifel aufkommen. Eine weitere Reinigung verbieten indessen die Eigenschaften des Tribromides. Es stellt ein schweres, schwach gelb gefärbtes, beim Erhitzen sich sofort zersetzendes Oel dar. Bereits nach kurzem Stehen im Exsiccator scheint es Bromwasserstoff abzuspalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.