

Der Körper hat große Neigung, sich als Öl auszuscheiden; deshalb muß man nicht zu viel Wasser verwenden und langsam abkühlen lassen. Die Krystalle sind sehr charakteristisch, es sind kleine Rhomben, die sich leicht neben einander setzen, um einen großen Krystall zu bilden, der 2—3 cm Länge hat und das Aussehen von Fischschuppen besitzt. Die Krystallform läßt diesen Körper sehr leicht erkennen; in verschiedenen Versuchen, bei denen ich probierte, 2 Moleküle Wasser abzuspalten, bekam ich immer diese Verbindung.

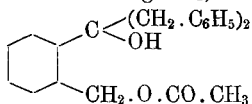
Läßt man auf diesen Körper von neuem magnesium-organische Verbindungen einwirken und erhitzt weiter, auch wenn man den Äther abdestilliert hat, so bleibt er unverändert.

Acetylderivat des Dibenzyl-*o*-methylolphenyl-carbinols.

Löst man 2 g des oben genannten Körpers in 10 g Acetylchlorid, so erhält man einen Körper, der sich vom Ausgangsmaterial durch eine Acetylgruppe unterscheidet.

Die Acetylgruppe hängt wahrscheinlich am primären Alkoholhydroxyl. Aus Alkohol umkrystallisiert: Nadeln vom Schmp. 103—104°.

0.1944 g Subst.: 0.5672 g CO₂, 0.1184 g H₂O.



Ber. C 80.0, H 6.70.

Gef. » 79.9, » 6.71.

Karlsruhe i. B.

429. J. Bewad: Über die Einwirkung von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine.

[Aus dem Laborat. für Organische Chemie des Polytechnikums in Warschau.]

(Eingegangen am 29. Mai 1907.)

Für die Darstellung der β -Dialkylhydroxylamine aus den Estern der salpetrigen Säure und den Nitroparaffinen bedient man sich gewöhnlich des fertigen Zinkalkyls. Bei der Darstellung des letzteren, besonders bei der Destillation, zersetzt sich aber ein großer Teil des Produktes und dieser Verlust ist ganz besonders empfindlich, wenn es sich um Zinkalkyle handelt, welche ein sekundäres Radikal enthalten.

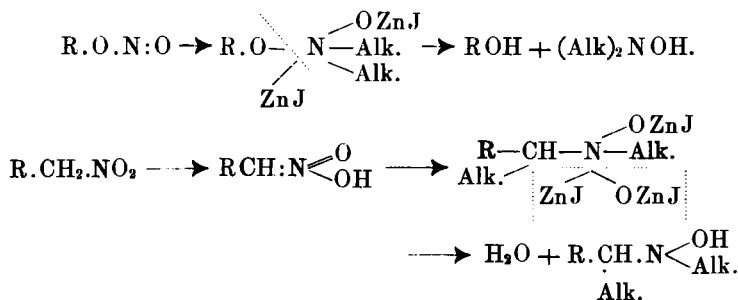
Um nun diesen Übelstand zu beseitigen, habe ich versucht, die fertigen Zinkalkyle durch die Alkylzinkjodide zu ersetzen. Es hat

sich gezeigt, daß dieser Ersatz durchaus möglich und sogar günstig ist, wenn es sich um die Darstellung von β -Dialkylhydroxylaminen aus den Estern der salpetrigen Säure handelt; geht man dagegen von den Nitroparaffinen aus, so ist dieser Ersatz nicht immer vorteilhaft: so bekommt man manchmal höchst unbefriedigende Ausbeuten, z. B. wenn man Zinkäthyljodid auf Nitroäthan einwirken läßt.

Für diese Reaktionen wurde immer eine ätherische Lösung des Alkylzinkjodids gebraucht, welche aus dem Produkte der gegenseitigen Einwirkung von Zink auf Halogenalkyl durch Extraktion mittels wasserfreien Äthers erhalten war; die ätherische Lösung wurde in Glaszylinder gegossen und während einiger Tage sich selbst überlassen. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurden die Lösungen vereinigt und eine kleine Portion mit Wasser zersetzt; aus der Menge der dabei entweichenden Gase wurde der Gehalt an Alkylzinkjodid ermittelt. Die Magnesiumverbindung wurde in der Form gebraucht, wie man sie durch Einwirkung von Jodalkyl auf Magnesium in Gegenwart von Äther erhält.

Auf 1 Mol. Salpetrigsäureester oder Nitroparaffin wurden 2 oder 3 Mol. Alkylzinkjodid resp. Alkylmagnesiumjodid ausgerechnet; doch verwendete man in den meisten Fällen diese Agenzien in großem Überschuß.

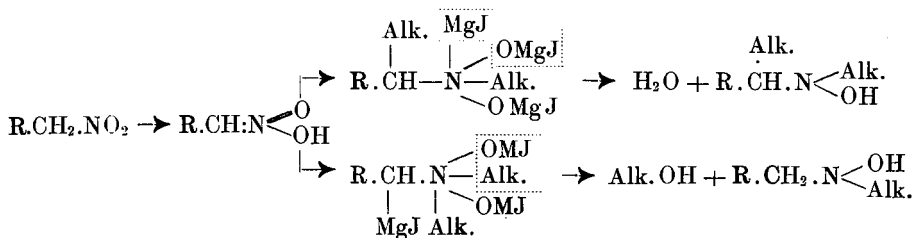
Es zeigte sich, daß die Reaktionen, welche mit den Alkylzinkjodiden ausgeführt werden, zu denselben Produkten führen, wie wenn man Zinkalkyle verwendet¹⁾; augenscheinlich ist auch der Gang der Reaktion in beiden Fällen analog:



Die Magnesiumverbindungen reagieren mit den Estern der salpetrigen Säure genau wie die Zinkverbindungen. Mit den Nitroparaffinen dagegen verläuft die Reaktion nur teilweise wie mit den Zinkverbindungen; teilweise aber nimmt sie eine andere Richtung und führt zur Bildung eines anderen Typus von β -Dialkylhydroxylaminen.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 420—542. Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 94—110, 193—239 [1901].

Dieser Typus ist dadurch gekennzeichnet, daß er zwei gleiche oder verschiedene Alkyle aufweist, von denen das eine vom Nitroparaffin und das andere von der Organomagnesiumverbindung herrührt. Der Unterschied der beiden Reaktionsarten wird durch die Art und Weise bedingt, wie sich die Alkyl- und die MgJ-Gruppen an die Isonitroverbindung (in welche sich das Nitroparaffin von vornherein verwandelt hat) anlagern. In einem Falle lagert sich das Alkyl an den Kohlenstoff und die MgJ-Gruppe an den Stickstoff; im anderen Falle verbinden sie sich umgekehrt. Im ersten Falle spaltet sich das Produkt bei der Zersetzung mit Wasser in Wasser und ein β -Dialkylhydroxylamin von demjenigen Typus, welcher auch mit den Zinkorganoverbindungen entsteht; im zweiten Falle dagegen zerfällt das Produkt in einen Alkohol (dessen Alkylgruppe von der Organomagnesiumverbindung herrührt) und ein β -Dialkylhydroxylamin, dessen eine Alkylgruppe dem Nitroparaffin und dessen andere der Organomagnesiumverbindung entspricht:



Ich habe die Reaktionen von Isopropylzinkjodid und Äthylzinkjodid auf Isoamylnitrit und Nitroäthan studiert; ferner habe ich die Einwirkung von normalem Propylmagnesiumjodid auf Isopropylnitrit und Nitroäthan untersucht, sowie die Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Nitropropan und Nitroäthan.

Isopropylzinkjodid und Isoamylnitrit.

34 g Isopropylzinkjodid werden in 46 g wasserfreiem Äther gelöst und mit 5 g Isoamylnitrit unter Kühlung mit Eiswasser und Schütteln vorsichtig versetzt; man bemerkt dabei, daß ein Gas entweicht, während der Kolbeninhalt sich von selbst erwärmt. Der Kolben wurde nun bei Zimmertemperatur während 3 Wochen sich selbst überlassen, dann wurde sein Inhalt behufs Zersetzung in Eiswasser gegossen; es bildete sich ein Niederschlag von ZnJOH , während ein Entweichen von Gasen kaum bemerkbar war. Die flüchtigen Teile wurden nun mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat mit Salzsäure angesäuert; dann wurde die wäßrige Schicht (A), welche

die Salze der basischen Verbindungen enthielt, von der ätherischen Schicht (B), in welcher sich die neutralen Produkte befanden, getrennt.

Die ätherische Lösung (B) wurde mit Pottasche getrocknet und der Destillation unterworfen; dabei stieg die Temperatur rasch bis 120° , und bis 130° gingen 3 g einer Flüssigkeit über, welche die charakteristischen Eigenschaften des Isoamylalkohols besaß.

Die wäßrige Lösung der salzsauren Salze (A) hinterließ nach dem Abdunsten auf dem Wasserbade einen dicken Sirup (4 g), welcher im Exsiccator krystallisierte; das Salz löste sich völlig in absolutem Alkohol, aus dem es sich in Form von nadelförmigen, strahligen Krystallen ausschied; es ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei $144-145^{\circ}$.

0.1578 g Sbst.: 0.1464 g AgCl.

$(C_3H_7)_2NOH.HCl$. Ber. Cl 23.13. Gef. Cl 22.95.

Die aus dem Salz ausgeschiedene Base bildet eine farblose Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der β -Dialkylhydroxylamine besitzt und kaustisch-bitter schmeckt; sie reduziert Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze. Mittels Zinn und Salzsäure wird sie zu einem Amin reduziert, das ein nicht hygroskopisches und bei $213-215^{\circ}$ schmelzendes Chlorhydrat liefert, sowie ein Chloroplatinat, das sich aus einer stark konzentrierten wäßrigen Lösung in großen monoklinen, bei $186-189^{\circ}$ schmelzenden Krystallen ausscheidet.

0.2233 g Chloroplatinat: 0.0709 g Pt.

$[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.86. Gef. Pt 31.75.

Es zeigte sich, daß das Amin ein sekundäres war und ein Nitrosamin bildete, welches nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei $45-46^{\circ}$ schmolz. Alle Eigenschaften des Amins zeigen, daß es Diisopropylamin ist¹⁾. Die ursprüngliche Base war also β -Diisopropylhydroxylamin und erwies sich als identisch mit dem von mir schon früher aus Salpetrigsäureestern mittels Zinkisopropyl erhaltenen β -Diisopropylhydroxylamin²⁾. Die Ausbeute an Base betrug 61 % der Theorie.

Isopropylzinkjodid und Nitroäthan.

87 g Isopropylzinkjodid in 113 g Äther werden auf einmal unter Kühlung mit Eiswasser mit 9 g Nitroäthan versetzt. Der Kolben wurde dann während 7 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und sein Inhalt nach Ablauf dieser Zeit, wie gewöhnlich, mit Wasser zersetzt, die flüchtigen Bestandteile mittels Wasserdampf

¹⁾ Rec. Trav. chim. 8, 210.

²⁾ Tageblatt der XI. russ. Naturf.- u. Ärzte-Vers., Petersburg, 401.

abdestilliert und im Destillat die basischen Produkte von den neutralen getrennt.

Die Lösung der salzsauren Salze der basischen Verbindungen hinterließ nach Abdampfen auf dem Wasserbade einen bräunlichen Sirup (15 g), welcher im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Das Salz war nicht einheitlich und enthielt außer dem Salze des β -Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamins noch ein anderes, von einer kohlenstoffärmeren Base sich ableitendes Salz. Die aus dem Salze abgeschiedene Base (9 g) wurde mittels kaustischem Kali getrocknet und bei 752 mm Druck fraktioniert, wobei 1.5 g bei 166° destillierten, während der übrige Teil zwischen 166° und 171° überging; diese letzte Portion wurde nun zum zweiten Male unter 8 mm Druck destilliert, wobei sie fast gänzlich bei 60—63° überging; sie bildet eine farblose, charakteristisch riechende und kaustisch-bitter schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_0^0 = 0.8908$ und $D_0^{20} = 0.8736$; sie reduziert Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze.

Das salzsaure Salz der Base ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 107—110° (bei 104° fängt es zu sintern an).

0.1563 g Sbst.: 0.125 g AgCl.

$(C_3H_7)(C_5H_{11})NOH.HCl$. Ber. Cl 19.56. Gef. Cl 19.78.

Das bromwasserstoffsäure Salz ist auch nicht hygroskopisch und schmilzt bei 103—105° (bei 100° fängt es zu sintern an).

0.1611 g Sbst.: 0.1344 g AgBr.

$(C_3H_7)(C_5H_{11})NOH.HBr$. Ber. Br 35.4. Gef. Br 35.5.

Die Base erwies sich als β -Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin.

Die gesamten Portionen der Base, welche unter 60° und über 63° siedeten, wurden mittels Zinn und Salzsäure reduziert; das dabei erhaltene Amin wurde bei 752 mm Druck fraktioniert, und die verschiedenen Fraktionen besonders aufgenommen: 1) bis 120° (nur einige Tropfen), 2) 120—129°, 3) 129—131°, 4) ein kleiner Rückstand im Fraktionierkolben.

Die Fraktionen 4 und 3 bestanden aus Isopropyl-*sek.*-amylamin, dem Reduktionsprodukt des β -Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamins.

Die Fraktion 4 wurde behufs Reinigung mit Wasserdampf abdestilliert; sie bildet ein leichtes, in Wasser unlösliches Öl, welches ein Chloroplatinat gibt, das sich aus der wäßrigen, konzentrierten Lösung in Form von feinen, bis 2 cm langen Nadeln ausscheidet; es schmilzt unter Zersetzung bei 184—186° (bei 180° fängt es zu sintern an). Die Fraktion 3 bildet ein leichtes Öl vom spez. Gew. $D_0^0 = 0.7671$ und $D_0^{20} = 0.7525$ und gibt ein nicht hygroskopisches, salzsaures Salz, welches bei 124—125° schmilzt.

4) 0.1402 g Chloroplatinat: 0.0404 g Pt.

3) 0.124 g salzsaures Salz: 0.1061 g AgCl.

$[(C_3H_7)(C_5H_{11})NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.09. Gef. Pt 28.82.

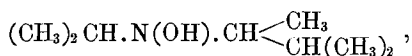
$(C_3H_7)(C_5H_{11})NH.HCl$. Ber. Cl 21.45. Gef. Cl 21.17.

Die Fraktion 2, welche in derselben Menge wie die Fraktion 3 vorhanden war, bildet auch ein leichtes Öl, aber mit einem kleineren spezifischen Gewicht als diese letztere: $D_0^{20} = 0.5829$. Die Fraktion 1 gibt ein Chloroplatinat in Form von hellgelben Nadeln, welche bei $210-216^\circ$ schmelzen (bei 190° fangen sie an sich zu zersetzen).

0.1252 g Sbst.: 0.0395 g Pt. Gef. Pt 31.55.

Die Fraktionen 2 und 1 enthielten Amine mit kleinerem spezifischem Gewicht und geringerem Kohlenstoffgehalt, als das Isopropylamylamin, wie man aus dem Platingehalt des Chloroplatinats der ersten Fraktion ersehen kann; derartige Amine konnten, im gegebenen Falle, Isopropyläthylamin, Isopropylamin und Amylamin sein. Das erste von ihnen erscheint als ein Reduktionsprodukt des β -Isopropyläthylhydroxylamins, dessen Bildung bei der Einwirkung von Isopropylzinkjodid auf Nitroäthan nicht ausgeschlossen ist. Was die beiden anderen betrifft, so haben sie sich bei der Oxydation des β -Isopropylamylhydroxylamins, welches als Hauptprodukt der Reaktion erscheint, auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet. Jedoch ist es mir aus Mangel an Material nicht gelungen, festzustellen, welche von den oben genannten Aminen sich in den Fraktionen 1 und 2 befanden.

Das β -Isopropyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin,



welches hier erhalten wurde, unterscheidet sich etwas in seinen Eigenschaften vom gleichen Produkt, welches ich früher durch Einwirkung von Isopropylzinkjodid auf Nitroäthan dargestellt hatte¹⁾. Sein Siedepunkt z. B. ist um 8° höher; auch hat es ein größeres spezifisches Gewicht, als der früher erhaltene Körper; es ist jedoch wahrscheinlich, dass der letztere nicht ganz rein war, da es mir zur Zeit nicht gelungen war, aus ihm ein neutrales Salz zu gewinnen (alle Salze enthielten einen Überschuß an Säure).

Die Ausbeute an Base betrug 77 % der Theorie.

In den neutralen Produkten wurde Nitroäthan (1 g) aufgefunden, und, nach der schwachen Pseudonitrolreaktion zu urteilen, befand sich in der Portion, welche über 115° siedete, ein sekundäres Nitroparaffin, wahrscheinlich Nitro-2-methyl-3-butan.

Das Isopropylzinkjodid reagiert also mit dem Isoamylnitrit und mit dem Nitroäthan genau wie das Zinkisopropyl und bildet dieselben Produkte.

¹⁾ loc. cit. 401.

Äthylzinkjodid und Isoamylnitrit.

In eine Lösung von 81 g Äthylzinkjodid in 100 g Äther werden tropfenweise und unter Kühlung mit Eiswasser 20 g Isoamylnitrit gegossen; dabei entweicht ein Gas, welches Stickoxyd enthält. Der Kolben wurde nun bei Zimmertemperatur während 3 Wochen sich selbst überlassen; dann wurde sein Inhalt in üblicher Weise mit Eiswasser zerlegt und die basischen Verbindungen in Form von Salzen von den neutralen getrennt.

Der dicke braune Sirup des salzsauren Salzes (7 g), welcher beim Verdunsten der Lösung hinterblieb, erstarrte gänzlich im Exsiccator. Dieses Salz enthielt 30.58% Cl, während das hier zu erwartende Salz des β -Diäthylhydroxylamins 28.29% Cl verlangt. Dieser höhere Gehalt an Chlor konnte von den Salzen des Äthylamins oder des Diäthylamins herrühren, welche sich bei der Oxydation des β -Diäthylhydroxylamins hätten bilden können; daß eine Oxydation hier mittels des Salpetrigsäureesters stattgefunden hat, geht schon daraus hervor, daß bei der Reaktion sich Stickoxyd gebildet hat.

Die aus dem Salze gewonnene Base wurde mit Kalihydrat getrocknet und bei 760 mm Druck fraktioniert, wobei sie in 3 Fraktionen getrennt wurde: 1) bis 132.5°, 2) 132.5—133° und 3) der Rückstand. Alle drei Fraktionen reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze; alle drei enthielten β -Diäthylhydroxylamin¹⁾. Die Fraktion 1 lieferte nach der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das Diäthylamin; sein salzsaures Salz ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 226—228°; das Chloroplatinat schmilzt bei 210—212° (bei 180° fängt es an sich zu zersetzen). Die Fraktionen 2 und 3 gaben (nach der Destillation mit Wasserdampf) ein ziemlich hygroskopisches, bei 71—73° schmelzendes salzsaures Salz:

1) 0.0751 g salzsaures Salz: 0.0974 g AgCl; 0.151 g Chloroplatinat: 0.0532 g Pt. — 2) 0.155 g salzsaures Salz: 0.1767 g AgCl. — 3) 0.1945 g salzsaures Salz: 0.221 g AgCl.

$(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$. Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.09.

$[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]_2PtCl_4$. » Pt 34.95. » Pt 35.23.

$(C_2H_5)_2NOH \cdot HCl$. » Cl 28.29. » Cl 2) 28.2, 3) 28.11.

Das β -Diäthylhydroxylamin ist das einzige basische Produkt der Reaktion; die Fraktion 1 enthält noch nebenbei das Diäthylamin, welches sich aus β -Diäthylhydroxylamin bei der Oxydation gebildet hat. Die Ausbeute an Base betrug 33% der Theorie (ausgerechnet auf die gesamte Menge des Salpetrigsäureesters)²⁾.

Das Äthylzinkjodid reagiert also mit dem Isoamylnitrit wie das Zinkäthyl.

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 428—441; Journ. für prakt. Chem., N. F. **63**, 100—106 [1901].

²⁾ In Wirklichkeit ist die Ausbeute viel höher, da ein Teil des Esters nicht in Reaktion getreten ist und außerdem hat dieser Teil durch Oxydation die Menge des schon gebildeten Diäthylhydroxylamins vermindert.

Äthylzinkjodid und Nitroäthan.

In eine Lösung von Äthylzinkjodid (aus 150 g Jodäthyl hergestellt) in 300 g Äther gießt man auf einmal 30 g Nitroäthan unter Umschütteln des Kolbens und Abkühlung mittels Eiswasser. Nach Ablauf von 4 Tagen bemerkte man Gasentwicklung, die nach 3 Wochen aufhörte; das Gas bestand fast gänzlich aus Grenzkohlenwasserstoffen. Nach 2 Monaten wurde der Kolbeninhalt wie gewöhnlich mit Wasser zersetzt und die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt.

Die salzsauren Salze der Basen wurden nach Verdunsten ihrer Lösung in Form von einem Sirup (6.4 g) erhalten, in welchem sich ein leichter krystallinischer Niederschlag, der sich als Ammoniumchlorid erwies, befand; beim Behandeln des Salzes mit absolutem Alkohol blieben 0.6 g ungelöst. Dieser Rückstand verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und ergab ein Chloroplatinat in Form von einem feinkrystallinischen, in Wasser wenig löslichem Pulver.

0.2933 g Chloroplatinat: 0.1288 g Pt.

$(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 43.93. Gef. Pt 43.91.

Aus dem in Alkohol löslichen Salze wurde eine Base ausgeschieden, die, nach dem Trocknen mittels kaustischem Kali, der fraktionierten Destillation unterworfen und in drei Fraktionen aufgefangen wurde: nämlich 1) bis 155°, 2) 155—158° und 3) der Rückstand.

Alle drei Fraktionen reduzierten die Salze des Kupferoxyds, des Quecksilbers und des Silbers und enthielten β -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin¹⁾. Die Fraktionen 3 (nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf) und 2 ergaben ein ziemlich hygroskopisches, bei 54—56° schmelzendes, salzsaures Salz; das aus der zweiten Fraktion erhaltene Salz wurde mittels Zinn und Salzsäure zu einem Amin reduziert, welches ein bei 119—121° schmelzendes salzsaures Salz und ein bei 97—98° schmelzendes Chloroplatinat lieferte. Das letztere wurde bei Zusatz von Äther aus der alkoholischen Lösung in nadelförmigen Krystallen ausgeschieden, und dann schmolz es bei 115—118°.

2) 0.2199 g salzsaures Salz: 0.2075 g AgCl; 0.114 g salzsaures Amin: 0.1186 g AgCl. — 3) 0.1214 g salzsaures Salz: 0.112 g AgCl.

$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NOH.HCl}$. Ber. Cl 23.13. Gef. 2) 23.34, 3) 22.82.

$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH.HCl}$. » » 25.82. » 2) 25.74.

Die Fraktion 1) ergab durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure ein Amin, dessen Chloroplatinat sukzessive in zwei Krystallisationen gesammelt wurde; Platingehalt: 1) 38.84 % und 2) 37.33 %; Schmp. bei 206—208° (bei 190° tritt Zersetzung ein) und bei 188—190°. Für die Chloroplatinate des Äthylbutylamins, des Äthylamins und des Butylamins sind 31.75, 38.99 und

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 32, 464—470; Journ. für prakt. Chem., N. F. 63, 196—198 [1901].

35.07 % Pt erforderlich. Unter den Aminen dieser Fraktion befand sich unzweifelhaft auch Äthylbutylamin, sein Chloroplatinat aber blieb infolge seiner großen Löslichkeit in Wasser in der Mutterlauge zurück. Die Fraktion 1) enthielt also ein Gemisch von Basen, in welchem außer β -Äthylbutylhydroxylamin sich noch andere kohlenstoffärmere Basen befanden und wahrscheinlich auch eine kleine Menge Ammoniak, das sich bei der Oxydation der ersten Base gebildet hatte.

In den neutralen Produkten wurde Nitroäthan aufgefunden (nahezu 5 g).

Das Äthylzinkjodid reagiert also mit Nitroäthan wie das Zinkäthyl; das β -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ erscheint als Hauptbestandteil oder als einzige basische Verbindung der Reaktion. Die Ausbeute an Base betrug 13 % der Theorie.

Da aus den oben beschriebenen Versuchen sich gezeigt hatte, daß die Alkylzinkjodide mit den Salpetrigsäureestern und den Nitroparaffinen genau so reagieren wie die fertigen Zinkalkyle¹⁾, so war es interessant, das Verhalten der Alkylmagnesiumjodide gegenüber den Stickstoffverbindungen desselben Typus näher zu untersuchen, um so mehr, als nach Moureu's²⁾ Experimenten das Äthylmagnesiumjodid mit dem Isoamylnitrit sowie mit dem Nitroäthan ein und dasselbe Produkt gibt, nämlich das β -Diäthylhydroxylamin. Ich untersuchte die Reaktionen von Propylmagnesiumjodid mit dem Isopropylnitrit und mit dem Nitroäthan, ferner die Reaktion von Äthylmagnesiumjodid mit dem Nitropropan und dem Nitroäthan.

Propylmagnesiumjodid und Isopropylnitrit.

Zu einer ätherischen Lösung von Propylmagnesiumjodid, die aus 12 g Magnesiumspänen, 95 g Propyljodid und 85 g Äther dargestellt war, gießt man tropfenweise eine Lösung von 21 g Isopropylnitrit in 85 g Äther unter Umschütteln und Kühlen des Kolbens mit Eiswasser. Jeder Tropfen rief ein Zischen hervor, die Flüssigkeit erwärmte sich von selbst und färbte sich braun; jedoch verschwand diese Färbung beim Umrühren. Nachdem die gesamte Menge des Esters zugegeben war, wurden im Kolben zwei Schichten bemerkbar, unten eine dunkelbraune und oben eine farblose. Bald erschienen in der

¹⁾ Außer den oben beschriebenen Reaktionen wurde noch die Reaktion des normalen Propylzinkjodids auf Isopropylnitrit studiert; dabei wurden aus 37 g des letzteren und 460 ccm einer Ätherlösung, die 242 g Propylzinkjodid enthielt, 46 g salzsauren Salzes des β -Dipropylhydroxylamins gewonnen. Ausbeute an Base 72 % der Theorie.

²⁾ Compt. rend. 132, 837.

unteren Schicht eine Masse farbloser Krystalle, auch in der oberen Schicht bildeten sich an den Wänden des Kolbens gut ausgebildete Krystalle von ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm Länge und $\frac{1}{2}$ cm Dicke; mit Wasser behandelt, gaben sie kein Gas ab, aber bildeten einen amorphen Niederschlag von MgJOH ; die Krystalle enthielten 44.63 % Jod statt 47.49 % und 44.81 %, die für $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} < \text{OMgJ}$ und $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} < \text{OMgJ}$ erforderlich wären. Obgleich nach dem Jodgehalt die Substanz der letzten Formel ganz gut entspricht, so ist doch die vorangehende Formel auch nicht unmöglich, denn die Krystalle können Äther gebunden enthalten.

Die obere Schicht gab beim Behandeln mit Wasser nur eine schwache Trübung und beim Abdestillieren mit Wasserdampf destillierte nur eine unbeträchtliche Menge basischer Verbindungen. Die untere Schicht gab mit Wasser einen voluminösen, amorphen Niederschlag von MgJ.OH ; dabei entwich eine kleine Menge Gas. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Teile mit Wasserdampf wurden die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt und nach Abdampfen der Lösung in Form ihrer salzsauren Salze erhalten; diese bildeten einen braunen Sirup (10 g), welcher beim Erkalten krystallisierte. Die aus den Salzen ausgeschiedene Base (7 g) krystallisierte, nachdem sie mit Kalilauge getrocknet war. Sie wurde unter 753 mm Druck fraktioniert, wobei bis 152° nur einige Tropfen übergingen; der übrige Teil wurde in drei Fraktionen aufgefangen: 1) $152\text{--}156^\circ$ (1 g), 2) $156\text{--}158^\circ$ (3.5 g), 3) $158\text{--}162^\circ$ (1 g). Alle drei Fraktionen hatten einen charakteristischen Geruch, reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze und enthielten β -Dipropylhydroxylamin¹⁾.

Die Fraktion 2) blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrte aber beim Abkühlen; die Krystalle schmolzen bei $28.5\text{--}29^\circ$ und ergaben ein ziemlich hygroskopisches bromwasserstoffsäures Salz, das bei $74\text{--}75^\circ$ schmolz (bei 70° sinterte es zusammen), und ein nicht hygroskopisches (wie übrigens auch die Fraktion 3), bei $88\text{--}89^\circ$ schmelzendes, salzsaures Salz²⁾. Die Fraktion 1) wurde mit einer mit Natriumbisulfat gesättigten Lösung behandelt und lieferte dabei eine Sulfaminsäure, welche sich als Dipropylsulfaminsäure erwies³⁾; sie wurde mittels Benzol extrahiert, dann aus Benzol und nachher

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 445—451; Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 107—109 [1901].

²⁾ Das salzsaure Salz der Fraktion 3) schmolz viel niedriger, bei $65\text{--}68^\circ$ (und sinterte bei 57°).

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 107 [1901]; diese Berichte **33**, 160 [1900].

aus Wasser umkrystallisiert; dabei wurde sie in Form von feinen, bei 134—135° schmelzenden (bei 130° fingen sie zu sintern an) Nadelchen erhalten.

2) 0.1233 g bromwasserstoffsäures Salz: 0.1177 g AgBr; 0.1829 g salzsäures Salz: 0.17 g AgCl. — 3) 0.1718 g salzsäures Salz: 0.1657 g AgCl.

(C₃H₇)₂NOH.HBr. Ber. Br 40.40. Gef. Br 40.61.

(C₃H₇)₂NOH.HCl. » Cl 23.13. » 2) 22.99, 3) 23.58.

Nach der Extraktion der Dipropylsulfaminsäure wurden aus der Lösung Amine erhalten; diese ergaben ein krystallinisches Chloroplatinat, welches aus drei nach einander folgenden Krystallausscheidungen in drei verschiedenen Fraktionen (1, 2 und 3) gesammelt wurde. Die Fraktionen zeigten folgende Schmelzpunkte und Platingehalte: 1) 195—196° und 35.26 % Pt, 2) 194—195° und 34.68 % Pt, 3) 187—188° und 35.15 % Pt. Das Dipropylamin und das Propylamin, welche sich in der Fraktion 1) neben dem β -Dipropylhydroxylamin vorfinden konnten (da sie sich bei dessen Oxydation hätten bilden können), geben Chloroplatinate, deren Schmelzpunkt bei 178—179° und 214° liegen und deren Gehalt an Platin 31.86 und 36.93 % beträgt.

Das β -Dipropylhydroxylamin ist das Haupt- und wahrscheinlich das einzige basische Produkt der Reaktion zwischen Propylmagnesiumjodid und Isopropylnitrit; die Reaktion verläuft hier wie mit den Organozinkverbindungen. Die Ausbeute an Base betrug 28 % der theoretischen Menge ¹⁾.

Propylmagnesiumjodid und Nitroäthan.

Zu einer Lösung von Propylmagnesiumjodid, die aus 170 g Propyljodid, 170 g Äther und 21 g Magnesiumspänen dargestellt ist, gießt man tropfenweise 25 g Nitroäthan, indem man den Kolben mit Eiswasser kühlt. Dabei bemerkt man eine beträchtliche Temperaturerhöhung, sowie das Entweichen von einem Gas, das aus Kohlenwasserstoffen, augenscheinlich aus Propan und Propylen (¹/₃ der Gesamtmenge des Gases) bestand. Nachdem die ganze Menge vom Nitroäthan zugegeben worden ist, besteht das Reaktionsgemisch aus zwei Schichten; die obere Schicht ist farblos, während die untere tiefbraun gefärbt ist. Auf Zusatz von Wasser gab die obere Schicht kein Niederschlag, auch entwichen dabei keine Gase; die beiden Schichten wurden nun zusammen mittels Eiswasser zersetzt, wobei sich ein voluminöser Niederschlag von MgJOH bildete; auch wurde

¹⁾ In einem anderen Versuche wurden aus 400 ccm einer ätherischen Lösung von MgJC₃H₇, welche 110 g MgJC₃H₇ enthielt, und 21 g Isopropylnitrit in 80 g wasserfreiem Äther 24 g salzsäures β -Dipropylhydroxylamin gewonnen. Ausbeute an freier Base 66 % der Theorie.

eine Gasausscheidung und Temperaturerhöhung beobachtet. Nach der Destillation der flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf, wurden im Destillat die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt.

Die salzsauren Salze der basischen Verbindungen wurden in Form von einem dicken, dunkelbraunen Sirup erhalten (20 g). Die aus ihm ausgeschiedene Base (12.5 g) wurde mittels Kalilauge getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei sie in folgenden Fraktionen aufgefangen wurde: 1) 147—150° (3 g), 2) 150—155° (3 g), 3) 155—160° (1 g) und 4) Rückstand. Alle Fraktionen hatten einen charakteristischen Geruch und reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze. Die Fraktion 1) enthielt β -Äthylpropylhydroxylamin¹⁾, die Fraktion 4) β -Propyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin²⁾; die Zwischenfraktionen 2) und 3) enthielten ein Gemisch dieser zwei Basen, vorwiegend der ersteren.

Die Fraktion 1, deren spez. Gew. $D_0^0 = 0.8735$ und $D_0^{20} = 0.8581$ war, ergab ein außerordentlich hygroskopisches bromwasserstoffsäures Salz (Schmp. 49—51°) und ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz, welches bei 64—65° schmolz (bei der zweiten Schmelze 55—58°). — Die Fraktion 2 wurde mittels Zinn und Salzsäure zum Amin reduziert; dieses war wasserlöslich und wurde nach dem Trocknen mit KOH unter 743 mm Druck fraktioniert; es ergaben dabei die 3 folgenden Fraktionen: A) 83—86°, B) 86—90° und C) Rückstand. Die Fraktion A (spez. Gew. $D_0^0 = 0.7502$ und $D_0^{20} = 0.7328$) gab ein in Alkalien unlösliches Benzolsulfamid in Form einer farblosen Flüssigkeit (spez. Gew. $D_0^0: 1.1414$ und $D_0^{20}: 1.1250$). Es war in Benzol löslich und erwies sich als Äthylpropyl-benzolsulfamid. Die Portion B gab ein bei 225—226° schmelzendes salzsaures Salz und ein in feinen bis 2 cm langen Nadelchen krystallisierendes Chloroplatinat (Schmp. 184—186°). Die Portion C wurde nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf in das Chloroplatinat verwandelt, welches sich aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung in Form von langen feinen Nadeln abschied; es wurde aus zwei aufeinander folgenden Krystallabscheidungen in zwei Portionen α und β gesammelt; aus der alkoholischen Lösung der Portion α wurde durch fraktionierte Ausfällung mittels Äther noch eine dritte Portion (γ) erhalten, welche bei 190—192° schmolz. — Die Fraktion 3 gab ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz (Schmp. 56—58°). Die Fraktion 4 wurde durch Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden Amin reduziert, welches ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz gab (Schmp. 144—146°), dieses Salz wurde aus der alkoholischen Lösung durch Verdünnung mit Äther in Form von seidenglänzenden Blättchen erhalten; ferner wurde auch das Chloroplatinat durch Zusatz von

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 508—509; Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 210—212 [1901].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 514—518; Journ. für prakt. Chem. N. F. **63**, 225—228 [1901].

Äther in eine alkoholische Lösung in Form von einem braunen Sirup erhalten, welcher bald krystallinisch erstarrte; das Chloroplatinat schmolz bei 152—155° (bei 146° fing es zu sintern an)¹⁾.

1) 0.1477 g bromwasserstoffsäures Salz: 0.1505 g AgBr; 0.2175 g salzsaures Salz: 0.2216 g AgCl.

2) A) 0.4075 g Benzolsulfamid: 0.4237 g BaSO₄; B) 0.1477 g salzsaures Amin; 0.1690 g AgCl; C) α) 0.2132 g Chloroplatinat: 0.068 g Pt; β) 0.1843 g Chloroplatinat: 0.0566 g Pt; γ) 0.0937 g Chloroplatinat: 0.0313 g Pt.

3) 0.1253 g salzsaures Salz: 0.1242 g AgCl.

4) 0.1710 g salzsaures Salz: 0.1485 g AgCl; 0.2815 g Chloroplatinat: 0.0832 g Pt.

(C₂H₅)(C₃H₇)NOH.HBr. Ber. Br 43.48. Gef. Br 1) 43.36.

(C₂H₅)(C₃H₇)NOH.HCl. » Cl 25.45. » Cl 1) 25.21, 3) 24.52.

(C₂H₅)(C₃H₇)NH.HCl. » » 28.74. » » 2) B) 28.31.

(C₂H₅)(C₃H₇)N.SO₂C₆H₅. » S 14.09. » S 2) A) 14.27.

[(C₂H₅)(C₃H₇)NH.HCl]₂PtCl₄ und [(C₃H₇)(C₅H₁₁)NH.HCl]₂PtCl₄.

Ber. Pt 33.39 und 29.09. Gef. Pt 2) C) α) 31.89, β) 30.71, γ) 33.40; 4) 29.56.

(C₃H₇)(C₅H₁₁)NH.HCl. Ber. Cl 21.45. Gef. Cl 21.48.

In den neutralen Produkten wurde Nitroäthan gefunden, und nach der schwachen Pseudonitrol-Reaktion zu urteilen, enthielten sie auch ein *sek.*-Nitroparaffin (wahrscheinlich Nitro-(2)-pentan).

Bei der Einwirkung von Propylmagnesiumjodid auf Nitroäthan bilden sich also zwei basische Verbindungen, erstens das β-Äthylpropylhydroxylamin in überwiegender Menge (welches mit dem von mir früher aus Nitromethan und Zinkäthyl dargestellten Körper identisch war) und zweitens das β-Propyl-*sek.*-amylhydroxylamin, $\text{C}_3\text{H}_7 > \text{N.OH}$; letzteres bildet sich in normaler Weise $\text{CH}_3.\text{CH.C}_3\text{H}_7$

bei der analogen Reaktion mit Organozinkverbindungen (es wurde von mir früher aus Nitroäthan mittels Zinkpropyl erhalten), während die Bildung der ersten Base, wenigstens in etwas beträchtlicher Menge bei dieser Reaktion bislang nicht beobachtet werden konnte. Im gegebenen Falle findet also die Reaktion in zwei Richtungen statt.

Äthylmagnesiumjodid und Nitropropan.

Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumjodid, welche aus 215 g Äthyljodid, 30 g Magnesiumspänen und 215 g Äther dargestellt ist, setzt man tropfenweise 40 g Nitroäthan zu, indem man den Kolben schüttelt und ihn mit Eiswasser kühlt. Dabei wurden dieselben Erscheinungen beob-

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 514—518; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **63**, 225—228 [1901]. Der Schmelzpunkt des Chloroplatinats wurde hier um 10° niedriger gefunden, als für das Propyl-*sek.*-amylamin, welches ich früher dargestellt habe.

achtet, wie im vorhergehenden Versuche. Es wurden $11\frac{1}{2}$ l Gas aufgesammelt, welche aus Kohlenwasserstoffen, augenscheinlich aus Äthan und Äthylen ($\frac{1}{23}$ der Gesamtmenge des Gases) bestanden. Nach Ablauf von $2\frac{1}{2}$ Wochen, während deren der Kolben bei Zimmertemperatur aufbewahrt war, wurde sein Inhalt mittels Eiswassers zersetzt und die basischen sowie die neutralen Produkte eingehend untersucht.

Die salzsauren Salze der basischen Verbindungen wurden durch Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung in Form eines dicken Sirups (25 g) erhalten, welcher im Exsiccator nicht zu erstarren vermochte.

Die Base wurde aus den Salzen ausgeschieden (17 g), mit KOH getrocknet und nach einigen Fraktionierungen in den folgenden Fraktionen aufgesammelt:

1) bis 145° , 2) $145-150^{\circ}$ (5.5 g), 3) $150-155^{\circ}$ (2.5 g), 4) $155-165^{\circ}$ (1 g) und 5) Rückstand.

Die Fraktionen 2 und 5 wurden eingehend untersucht, wobei es sich zeigte, daß die erstere aus β -Äthylpropylhydroxylamin¹⁾, während die letzte aus β -Äthyl-*sek.*-amyl-hydroxylamin bestand²⁾.

Die Fraktion 2 (spez. Gew. D_0^0 :0.8800 und D_0^{20} :0.8629) gab ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz, das bei $61-63^{\circ}$ schmolz (bei 55° ungefähr sinterte es zusammen). Durch Zinn und Salzsäure wurde sie zum Amin reduziert, das ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz lieferte; dieses Salz war in Chloroform löslich und krystallisierte in feinen, bei $226-227.5^{\circ}$ schmelzenden Nadeln.

Das Amin wurde bei 764 mm Druck fraktioniert und in den folgenden Fraktionen aufgefangen: A) bis 85° , B) $85-87^{\circ}$ (Hauptportion), C) $87-92^{\circ}$ und D) Rückstand. Alle diese Fraktionen bestanden aus Äthylpropylamin. Die Fraktion A gab ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz und ein in langen Nadeln krystallisierendes Chloroplatinat; dieses löste sich schwer in kaltem absolutem Alkohol, leicht in warmem und schmolz bei $207-209^{\circ}$. Eben solch ein Chloroplatinat ergab auch nach der Destillation mit Wasserdampf die Fraktion D; sein Schmelzpunkt lag aber niedriger, und zwar bei $188-190^{\circ}$. Die Fraktion B hatte etwas kleineres spez. Gew. (D_0^0 :0.7433 und D_0^{20} :0.7254), als ich es oben für das Äthylpropylamin (das aus Nitroäthan und Propylmagnesiumjodid hergestellt war) gefunden hatte.

Die Fraktion C gab ein nicht hygroskopisches salzsaures Salz (Schmp. $222-223.5^{\circ}$, bei 210° fing es zu sintern an).

2) 0.1928 g salzsaures Salz: 0.1968 g AgCl. — 2) C) 0.1481 g salzsaures Amin: 0.1701 g AgCl. — 2) A) 0.2089 g Chloroplatinat: 0.0702 g Pt; 2) D) 0.3107 g Chloroplatinat: 0.1030 g Pt.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 508—509. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **63**, 210—212 [1901].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 482—484. Journ. f. prakt. Chem. N. F. **63**, 204—206 [1901].

$(C_2H_5)(C_3H_7)NOH.HCl$. Ber. Cl 25.45. Gef. Cl 2) 25.25.

$(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl$. » » 28.74. » » 2) C) 28.41.

$[(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl]_2PtCl_4$.

Ber. Pt 33.39. Gef. Pt 2) A) 33.60, 2) D) 33.15.

Die Fraktion 5 lieferte nach der Destillation mit Wasserdampf ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz (Schmp. $60-63^\circ$, bei 57° sinterte es zusammen); sie wurde mittels Zinn und Salzsäure zum Amin reduziert, das ein nicht hygroskopisches bei $140-142^\circ$ schmelzendes (und bei 135° sintern-des) salzsaures Salz gab und ein Chloroplatinat, welches durch Zusatz von Äther aus einer alkoholischen Lösung gewonnen wurde; das Chloroplatinat scheidet sich als Sirup aus, der aber bald in Form von feinen, ungefähr 1 cm langen Nadeln krystallisierte, welche bei $102-105^\circ$ schmelzen.

Das Amin wurde in das Benzolsulfamid verwandelt, welches sich als Äthylamylbenzolsulfamid erwies; es ist in Alkalien unlöslich und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol bei $57-58.5^\circ$.

0.1962 g Chloroplatinat: 0.0603 g Pt. — 0.0961 g Benzolsulfamid: 0.0894 g $BaSO_4$.

$[(C_2H_5)(C_5H_{11})NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.46. Gef. Pt 30.73.

$(C_2H_5)(C_5H_{11})N.SO_2.C_6H_5$. » S 12.55. » S 12.77.

Die intermediären Fraktionen 3 und 4 enthielten zweifellos ein Gemisch derjenigen Basen, welche in den Fraktionen 2 und 5 vorgefunden wurden; was die Fraktion 1 anbetrifft, so enthielt sie noch einfachere Amine, welche sich bei der Oxydation von β -Dialkylhydroxylamin bilden; jedoch war die Menge dieser Fraktion zu klein, um eine Untersuchung zu gestatten.

Unter den neutralen Produkten konnte Nitropropan gefunden werden und Substanzen (5 g), welche oberhalb 132° siedeten, wahrscheinlich kompliziertere Paraffine, wie z. B. sekundäres Nitropentan (Nitro-3-pentan).

Es bilden sich also bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Nitropropan zwei Basen: β -Äthylpropylhydroxylamin, welches mit dem in der vorhergehenden Reaktion erhaltenen Produkte identisch ist, und β -Äthyl-*sek.*-amylhydroxylamin,

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagup \\ C_2H_5.CH.C_2H_5 \end{array} N.OH,$$

das mit demjenigen, welches ich früher aus Nitropropan mittels Zink-äthyl gewonnen hatte, identisch war. Die Reaktion vollzieht sich hier nach zwei Richtungen; die eine von ihnen ist analog derjenigen, welche bei den Reaktionen mit den Organozinkverbindungen stattfindet; hier spielt sie aber eine untergeordnete Rolle; die andere führt zur Bildung eines Produkts, dessen Bildung bei den Reaktionen mit den Organozinkverbindungen nicht beobachtet werden konnte.

Nachdem nun der Nachweis gelungen war, daß Propylmagnesiumjodid mit Nitroäthan und Äthylmagnesiumjodid mit Nitropropan nach zwei Richtungen reagieren, schien es sonderbar, daß Moureu¹⁾ bei

¹⁾ Compt. rend. 132, 837.

Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan die Bildung nur eines Produktes, nämlich des β -Diäthylhydroxylamins beobachtet hatte; ich unternahm infolgedessen eine sorgfältige Untersuchung dieser Reaktion und konnte mich überzeugen, daß auch hier, wie in allen oben beschriebenen Fällen, sich zwei basische Verbindungen bilden, nämlich das β -Diäthylhydroxylamin und das β -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin.

Äthylmagnesiumjodid und Nitroäthan.

Zu einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumjodid, die aus 158 g Äthyljodid, 24 g Magnesiumspänen und 320 g Äther dargestellt worden ist, wurden unter Schütteln des Kolbens und Kühlung mit Eiswasser Tropfen für Tropfen 25 g Nitroäthan zugegossen.

Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und es entwich ein Gas, welches neben Äthan auch eine kleine Menge Äthylen enthielt. Nach 5-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich im Kolben zwei Schichten gebildet: die untere dicke Schicht war dunkel gefärbt und enthielt eine Masse ganz kleiner Kryställchen; die obere Schicht war farblos und stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar; die beiden Schichten wurden nun getrennt und mit Eiswasser zerlegt; dabei gab die obere Schicht nur eine leichte Trübung; die ätherische Schicht vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet destillierte gänzlich zwischen 35—37°; im Destillierkolben blieben (ungefähr 1.5 g) oberhalb 40° siedende Produkte; sie enthielten Nitroäthan. Andere Verbindungen wurden hier nicht vorgefunden. Beim Zerlegen der niederen Schicht nebst Niederschlag mit Eiswasser wurde eine schwache Erwärmung sowie Entweichen von Gas und Bildung eines Niederschlags (MgJOH) beobachtet. Das Destillat, welches nach der Wasserdampfdestillation erhalten wurde und aus zwei Schichten — einer ätherischen und einer wäßrigen — bestand, wurde mit Salzsäure angesäuert, und es wurden, wie gewöhnlich, die basischen Verbindungen von den neutralen getrennt.

Die salzsauren Salze der basischen Verbindungen, welche durch Verdunsten ihrer wäßrigen Lösung gewonnen wurden, bildeten einen dicken Sirup (19 g), der im Exsiccator nicht erstarrte. Die aus den Salzen ausgeschiedenen Basen wurden nach dem Trocknen mit Kali der Fraktionierung unterworfen und in folgenden Fraktionen aufgefangen: 1) bis 80°, 2) 80—125°, 3) 125—135° (Hauptportion), 4) 135—142°, 5) 142—150°, 6) 150—155° und 7) Rückstand¹⁾.

¹⁾ Um die Mengen der Fraktionen zu bestimmen, habe ich einen zweiten Versuch ausgeführt; aus 384 g MgJC_2H_5 in ätherischer Lösung und 60 g (statt der berechneten Menge von 54 g) Nitroäthan, wurden 28.5 g salzsaurer Salze der basischen Verbindungen erhalten: aus ihnen wurden die Basen mittels Kalilauge abgeschieden und mit Wasserdämpfen destilliert; ein Teil von ihnen löste sich in Wasser, während ein anderer Teil (10.7 g) sich in Form von einer Schicht über dem Wasser sammelte; bei der Fraktionierung

Alle Fraktionen hatten einen charakteristischen Geruch und reduzierten Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze.

Die niederen Fraktionen enthielten β -Diäthylhydroxylamin und dessen Zersetzungsprodukte: Diäthylamin und Äthylamin.

Durch Reduzieren der Fraktion 1 mittels Zinn und Salzsäure wurde ein Amin erhalten, dessen Chloroplatinat nach Umkrystallisieren aus Wasser in 3 nach einander folgenden Krystallisationen (a, b, c) aufgesammelt wurde; alle drei Portionen schmolzen bei 213—215°. Aus der Fraktion 2 wurde ein hygroskopisches, salzsaures Salz erhalten, das bei 208—210° schmolz. Die Fraktion 3 gab ein ziemlich hygroskopisches, bei 67—69° schmelzendes, salzsaures Salz; sie wurde mit Zinn und Salzsäure zu einem Amin reduziert, dessen salzsaures Salz bei 225—227° schmolz und in Chloroform löslich war; das aus ihm gewonnene Chloroplatinat schmolz bei 214—216°.

1) Chloroplatinat: a) 0.3779 g Sbst.: 0.1320 g Pt. b) 0.4158 g Sbst.: 0.1477 g Pt. c) 0.0407 g Sbst.: 0.0152 g Pt. — 2) 0.1034 g salzsaures Salz: 0.1334 g AgCl. — 3) 0.0998 g salzsaures Salz: 0.1143 g AgCl. 0.2314 g Chloroplatinat: 0.0807 g Pt.

$[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2PtCl_4$ und $(C_2H_5.NH_2HCl)_2PtCl_4$.

Ber. Pt 35.07 und 38.99. Gef. Pt 1) a) 34.93, b) 35.52, c) 37.35, 3) 34.87.

$(C_2H_5)_2NH.HCl$. Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 2) 31.91.

$(C_2H_5)_2NOH.HCl$. » » 28.29. » » 3) 28.33.

In den höheren Fraktionen befand sich β -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin; so gaben die Fraktionen 5, 6 und 7 nach dem Abdestillieren mit den Wasserdämpfen ein ziemlich hygroskopisches salzsaures Salz, welches bei 55—58° schmilzt; aus den Fraktionen 6 und 7 wurde mit Hilfe von Zinn und Salzsäure ein Amin erhalten, dessen salzsaures Salz bei 121—122.5° und 117—119° schmolz, während das aus ihm gewonnene Chloroplatinat bei 99—102° und 118—119° schmolz und sich auf Zusatz von Äther aus der alkoholischen Lösung in Form von einem Sirup ausschied, der sich allmählich in eine krystallinische Masse verwandelte.

5) 0.1407 g salzsaures Salz: 0.1343 g AgCl. — 6) 0.2312 g salzsaures Salz: 0.2198 g AgCl. 0.2678 g Chloroplatinat: 0.0866 g Pt. — 7) 0.1428 g salzsaures Salz: 0.1325 g AgCl. 0.2192 g Chloroplatinat: 0.0699 g Pt.

$(C_2H_5)(C_4H_9)NOH.HCl$.

Ber. Cl 23.13. Gef. Cl 5) 23.61, 6) 23.51, 7) 22.95.

$[(C_2H_5)(C_4H_9)NH.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.75 Gef. Pt 6) 32.34, 7) 31.89.

dieses Oels wurden folgende Portionen erhalten: 1) bis 125° 0.2 g, 2) 125—137° 2.8 g, 3) 137—143° 3 g, 4) 143—150° 1.6 g, 5) 150—158° 1.8 g und 6) der Rückstand (1.2 g). Alle diese Fraktionen waren durch ihre Eigenschaften mit den entsprechenden oder ihnen nahestehenden Fraktionen des oben angegebenen Versuchs vollständig analog.

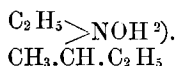
Unter den neutralen Verbindungen wurde Nitroäthan und Äthylalkohol (8 g) gefunden.

In den Fraktionen 5 und 6 befand sich neben β -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin eine kleine Menge einer an Kohlenstoff ärmeren Base, augenscheinlich β -Diäthylhydroxylamin.

Die nicht untersuchte mittlere 4te Fraktion enthielt zweifellos ein Gemisch dieser beiden Basen.

In den neutralen Produkten wurden Nitroäthan und Äthylalkohol gefunden.

Bei der Reaktion von Äthylmagnesiumjodid mit Nitroäthan bilden sich folglich zwei basische Verbindungen, nämlich β -Diäthylhydroxylamin¹⁾ und β -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin von der Formel:



Die Angaben von Moureu, daß bei der Reaktion von Äthylmagnesiumjodid, sei es mit dem Salpetrigsäureester oder mit Nitroäthan, sich einzig und allein dasselbe Produkt, nämlich β -Diäthylhydroxylamin bildet, ist unrichtig, was die Reaktion mit Nitroäthan anbetrifft; β -Diäthylhydroxylamin stellt im letzten Falle nur die eine der basischen Verbindungen, denn hier wie in den anderen höher beschriebenen analogen Reaktionen, bilden sich zwei basische Produkte: das β -Diäthylhydroxylamin, dessen Bildung bei der analogen Reaktion mit den Organozinkverbindungen nicht stattfindet, und das β -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin, welches mit dem aus Nitroäthan mittels Zinkäthyl oder Äthylzinkjodid erhaltenen identisch ist.

Es hat sich also gezeigt, daß die Alkylmagnesiumjodide mit den Salpetrigsäureestern genau so reagieren wie die Organozinkverbindungen; in beiden Fällen bildet sich ein Dialkylhydroxylamin, welches zwei gleiche, aus der organometallischen Verbindung stammende Alkyle enthält. Bei den Nitroparaffinen dagegen verläuft die Reaktion nur teilweise analog der Reaktion mit den Organozinkverbindungen, d. h. unter Bildung eines β -Dialkylhydroxylamins, welches zwei verschiedene Alkyle enthält: das eine von ihnen ist das Alkyl der organometallischen Verbindung, das andere dagegen ist ein komplizierteres Alkyl — derart entstanden, daß in der Alkylgruppe des Nitroparaffins ein mit dem Stickstoff am gleichen Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom durch ein Alkyl der organometallischen Verbindung ersetzt wird. Teilweise geht aber die Richtung nach einer

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 428—441; Journ. für prakt. Chem. N.-F. **63**, 100—105 [1901].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **32**, 464—480; Journ. für prakt. Chem. **63**, 196—202 [1901].

anderen Richtung und führt zur Bildung eines β -Dialkylhydroxylamins, welches zwei gleiche oder zwei verschiedene Alkyle enthält; das eine von ihnen ist das Alkyl des Nitroparaffins, das andere das Alkyl der organometallischen Verbindung; die letztere Richtung der Reaktion gewinnt übrigens über die erste die Oberhand.

430. Adolf Baeyer: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[IX.¹⁾ Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Im Jahre 1902 habe ich im Verein mit Villiger²⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die von Norris und Sanders entdeckten und von Kehrman³⁾ weiter untersuchten gefärbten Verbindungen des Triphenylcarbinols Salze des unter Umständen als Metallatom fungierenden Triphenylmethyls sind und habe die basische Valenz des Kohlenstoffatoms als Carboniumvalenz bezeichnet. Ich nahm an, daß die Bildung der gefärbten Salze ohne chinoide Umlagerung erfolgt, und nannte diese Erscheinung später Halochromie.

Gomberg schloß sich zuerst diesen Anschauungen vollständig an, und sagte in der Zusammenfassung einer Arbeit⁴⁾ (Absatz 4): »Das Triphenylcarbinol ist basisch. Es ist farblos, gibt aber mit konzentrierten Säuren Salze, die sich in den Säuren unter Entstehung des gelben Triphenylmethylions lösen.« Neuerdings hat Gomberg⁵⁾ diese Ansicht aber wieder verlassen und ist zu der von Kehrman gemachten Annahme zurückgekehrt, daß die Färbung der Derivate des Triphenylcarbinols auf einer chinoiden Umlagerung beruht.

Ja, er hat sich sogar von dieser seiner neuen Überzeugung so weit hinreißen lassen, daß er S. 1874 sagt: »Die Hunderte und Tausende von aromatischen Verbindungen, welche sich beim Zufügen von Schwefelsäure oder Metallhalogeniden zu ihren Lösungen in indifferenten Stoffen färben, tun dies infolge ihrer Tautomerisation zu einer chinoiden Konfiguration.«

Meine Arbeiten auf diesem Gebiete, welche zum Teil den Zweck verfolgen, einer übermäßigen Anwendung der Theorie von der chinoiden Umlagerung entgegenzutreten, haben mich genötigt, die neuen Ansichten Gombergs einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen,

¹⁾ Die acht ersten Mitteilungen: Diese Berichte **35**, 1189, 3013 [1902]; **36**, 2774 [1903]; **37**, 597, 2808, 3191 [1904]; **38**, 569, 1156 [1905].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1196 [1902]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 3815 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 2406 [1902]. ⁵⁾ Diese Berichte **40**, 1847 [1907].