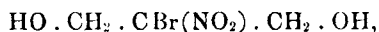


Es wird hierbei also die Kohlenstoffkette  $C_3H_5$  des Glycerins synthetisirt. Aber damit ist man noch weit von einer Synthese des Glycerins selbst entfernt. Das Mittelglied  $CH.NO_2$  lässt sich zwar leicht in  $CH.OH$  überführen, aber für die beiden endständigen, stickstoffhaltigen Gruppen sehe ich zur Zeit noch keine Möglichkeit einer solchen Umwandlung.

Ich möchte noch an das Bromnitromethan  $CH_2Br.NO_2$  erinnern. Dieses giebt bei der Condensation mit Formaldehyd das Bromnitrotrimethylenglykol



ebenfalls eine Substanz, die dem Glycerin verwandt ist, aber hier habe ich leider auch noch nicht die Gruppe  $CBr.NO_2$  in  $CH.OH$  umwandeln können.

Die Erklärung, die Duden für das erwähnte verschiedene Verhalten des Nitromethans gegenüber Formaldehyd und den Methylolaminen giebt, scheint mir den Thatsachen vollkommen zu entsprechen. Wir haben in diesen besprochenen Fällen ein neues Beispiel für die gegenseitige Beeinflussung der Radicale bei ihren Reactionen, oder für das Gebiet, das ich »solidarité fonctionelle« genannt habe.

Louvain, 20. April 1905.

### 352. P. Duden und G. Ponndorf: Ueber *aci*-Dinitro-alkohole.

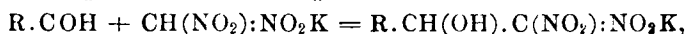
(I. Mittheilung.)

{Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.}

(Eingegangen am 1. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

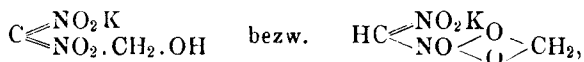
Die Beobachtung V. Meyer's, dass die Nitrogruppe ähnlich anderen ungesättigten Gruppen dem am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoff eine gewisse Reactionsfähigkeit ertheilt, ist zuerst von Priebz zu synthetischen Versuchen benutzt worden. Er erhielt aus Benzaldehyd und Nitromethan Nitrostyrol; spätere Untersuchungen zeigten dann, dass diese Reaction unter geeigneten Bedingungen beim Phenylnitroäthanol stehen bleibt. Auf breiterer Grundlage sind die Arbeiten von L. Henry angelegt, der aliphatische Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, mit Mononitroparaffinen condensirte. Da der Aldehyd die Neigung hat, alle verfügbaren Wasserstoffatome des Nitrokörpers zu ersetzen, führt die Synthese vorwiegend zu mehrwerthigen Mononitroalkoholen, im einfachsten Fall z. B. aus Formaldehyd und Nitromethan zum Nitro-*i*-butylglycerin.

Einen ähnlichen Verlauf nimmt, wie aus dem Folgenden hervorgeht, die Reaction zwischen den einfachen aliphatischen Aldehyden und *aci*-Dinitromethan<sup>1)</sup> (Isodinitromethan), dessen Gewinnung der Eine von uns vor mehreren Jahren näher beschrieben hat. Die Aldehyde vereinigen sich mit den Alkalisalzen dieser Säure unter Aldolbildung nach der Gleichung

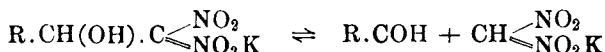


und zwar wird in den bisher untersuchten Fällen stets ein Molekül Aldehyd aufgenommen.

Die entstehenden Verbindungen sind als Kaliumsalze von *aci*-Dinitro-alkoholen aufzufassen, nicht aber als ester- bzw. acetalartige Verbindungen



denn das Dinitromethan vermag stets nur als einbasische Säure zu functioniren; es bildet selbst mit überschüssiger Kaliumäthylatlösung nur das bekannte Monokaliumsalz  $CH(NO_2):NO_2K$ . Falls aber für dieses Salz überhaupt die Möglichkeit bestünde, in der aciden Form  $C(:NO_2K):NO_2H$ , bzw. als acides Hydrat  $HC(:NO_2K).NO(OH)_2$  zu reagiren, ist anzunehmen, dass dies bei der Salzbildung mit Kalilauge oder Kaliumäthylatlösung leichter vor sich gehen würde, als bei der Esterbildung mit Aldehyden in verdünnter wässriger Lösung. Dies muss besonders hervorgehoben werden, weil die Verbindungen aus Aldehyden und *aci*-Dinitromethan in einem Punkte ein etwas ungewöhnliches Verhalten zeigen. Sie sind nämlich ziemlich labiler Natur, und zwar sind sie charakterisirt durch die grosse Neigung, wieder in ihre Componenten, Aldehyd und Dinitromethansalz, zu zerfallen. Schon durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade lässt sich der Aldehyd aus ihnen wie Krystallwasser austreiben, und wenn man die Salze in kaltem Wasser löst, hat man das durch die Gleichung



ausgedrückte Gleichgewicht vor sich. Eine solche leichte Sprengung einer mit negativen Gruppen beladenen Kohlenstoffkette findet ja ihr Analogon in der leichten Spaltung der Malonsäure, des Chlorals und ähnlicher Verbindungen; bemerkenswerth ist bei diesen *aci*-Dinitroalkoholen nur, dass dieser Zerfall auch bei niedriger Temperatur und unter Ausschluss von Wasser eintritt. Man könnte zweifel-

<sup>1)</sup> Nach dem zweckmässigen Nomenclaturvorschlag Hantzsch's, diese Berichte 38, 998 [1905].

haft sein, ob es nicht richtiger wäre, hier von Krystallaldehyd zu sprechen und z. B. das *aci*-Dinitropropanolkalium als »Molekülverbindung«  $\text{CH}(\text{NO}_2):\text{NO}_2\text{K}, \text{CH}_3.\text{COH}$  aufzufassen. Da aber das Aldehydmolekül sich auch in den anderen Salzen und in den freien Säuren wiederfindet, und da das *aci*-Dinitroäthanol bei der Oxydation Oxalsäure bildet, ist es sicher, dass es sich hier um wirkliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung handelt, die nur ungewöhnlich leicht wieder gelöst wird, — ein Beispiel dafür, dass unter Umständen chemische Bindung (C—C) und »molekulare« Anziehung, wie man sie zwischen den Bestandtheilen der sogenannten lockeren Molekülverbindungen anzunehmen pflegt, sich kaum unterscheiden lassen.

#### Experimentelles.

*aci*-Dinitro-äthylalkohol,  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{C}(\text{NO}_2):\text{NO}_2\text{H}$ .

3 g Kalium-*aci*-dinitromethan werden in 5 ccm Wasser suspendirt und auf einmal mit 3 ccm 40-proc. Formaldehydlösung versetzt. Die Lösung färbt sich intensiv gelb, gleichzeitig steigt die Temperatur auf  $40^\circ$  an, das Salz geht in Lösung, und bald setzt die Krystallisation des citronengelb gefärbten Methanolsalzes ein. Man kocht schliesslich einmal auf und fällt durch Alkohol das Reactionsproduct völlig aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1589 g Sbst.: 22.5 ccm N ( $21^\circ$ , 750 mm). — 0.1720 g Sbst.: 0.0866 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1779 g Sbst.: 0.0884 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_5\text{N}_2\text{K}$ . Ber. N 16.09, K 22.41.

Gef. » 16.01, » 22.57, 22.27.

*aci*-Dinitroäthanolkalium löst sich in ca. 6 Theilen Wasser von Zimmertemperatur und krystallisirt in rhombischen Platten. Auf Lakmus reagirt es neutral; beim Kochen seiner wässrigen Lösung entweicht Formaldehyd. Kalte, verdünnte Schwefelsäure entfärbt die Lösung des Kaliumsalzes, ohne ein Oel abzuscheiden; sättigt man aber mit Natriumsulfat ab, so nimmt Aether ein leicht wasserlösliches Oel auf, das nach dem vorsichtigen Abdunsten des Aethers völlig farblos hinterbleibt. Es ätzt die Haut wie concentrirte Salpetersäure; beim Stehen wird es schon nach wenigen Stunden trübe und verwandelt sich allmählich in eine dickliche Gallerte; zur Analyse wurde es deshalb in das Ammoniumsalz verwandelt.

0.1615 g Sbst.: 37.5 ccm N ( $14^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber. N 27.45. Gef. N 27.56.

Eine eigenthümliche Veränderung erleidet der Dinitroäthylalkohol beim Kochen seiner wässrigen Lösung: die klare Lösung trübt sich plötzlich durch Oelabscheidung; fast gleichzeitig tritt eine stürmische Gasentwicklung ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) ein, und ein aus glänzenden Krystall-

blättchen bestehender Schaum steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit. Dies Umwandlungsproduct schmilzt, aus Benzol umkrystallisirt, bei 190° unter Zersetzung, löst sich in Alkali mit tiefrother Farbe und hat die Zusammensetzung  $C_5H_2N_4O_7$ .

0.1424 g Sbst.: 0.1362 g  $CO_2$ , 0.0066 g  $H_2O$ . — 0.1543 g Sbst.: 0.1491 g  $CO_2$ , 0.0125 g  $H_2O$ . — 0.1175 g Sbst.: 25.1 ccm N (22°, 749 mm).

$C_5H_2N_4O_7$ . Ber. C 26.09, H 0.9, N 24.35.

Gef. » 26.09, 26.35, » 0.52, 0.9, » 24.36.

Seine Constitution ist noch nicht ermittelt worden.

Zur Darstellung der Homologen des *aci*-Dinitroäthylalkohols kann man in ganz ähnlicher Weise verfahren, wie oben beschrieben ist; um vollständige Umsetzung zu erzielen, ist stets ein Ueberschuss an Aldehyd anzuwenden.

*aci*-Dinitro-isopropylalkohol,  $CH_3.CH(OH).C(NO_2):NO_2H$ .

Das Kaliumsalz dieser Säure erhält man frei von *aci*-Dinitromethankalium, wenn man bei der Condensation dieses Salzes mit Acetaldehyd gelinde erwärmt, ohne indess den Ueberschuss an Aldehyd wegzukochen. Auf Zusatz einiger Körnchen Pottasche zu der meist sauer reagirenden Lösung erfolgt eine reichliche Krystallisation des citronengelben Kaliumsalzes, die nach dem Auswaschen mit Alkohol-Aether direct zur Analyse benutzt werden kann. Die Ausbeute beträgt 100—110 pCt. vom Gewicht des angewandten Dinitromethankaliums; aus der Mutterlauge wurden nur unreine Producte gewonnen.

0.2905 g Sbst.: 0.1295 g  $K_2SO_4$ .

$C_3H_5O_5N_2K$ . Ber. K 20.70. Gef. K 20.02.

Die aus dem Kaliumsalz durch vorsichtiges Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure resultirende Nitronsäure hinterbleibt aus Aether als farbloses, leicht bewegliches Oel, das einen erstickenden, etwas süßlichen Geruch besitzt; es ätzt die Haut sehr stark und löst sich in 5—6 Theilen Wasser mit merklich gelber Farbe auf, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet (Ionisirung).

$D_4^{15}$  1.33;  $n_D^{15}$  1.449. Mol.-Refr. Ber. 30.26. Gef. 30.26.

0.2167 g Sbst.: 33.6 ccm N (14°, 754 mm).

$C_3H_5O_5N_2$ . Ber. N 18.66. Gef. N 18.32.

Die Verbindung kann im Reagirglas kurze Zeit auf 120° erhitzt werden, ohne sich zu verändern; bei höherem Erhitzen verpufft sie unter Ausstossung nitroser Gase. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung erfolgt ebenfalls totale Zersetzung; unter gewissen Cautelen lässt sich

aber aus den Lösungen, bevor die Reaction soweit vorgeschritten ist, ein Umwandlungsproduct in Form seines Kaliumsalzes isoliren, das, einmal isolirt, die merkwürdige Eigenschaft zeigt, an der feuchten Luft oder beim Uebergiessen mit wenig Wasser unter Feuererscheinung zu verpuffen. Darüber soll später Näheres berichtet werden, ebenso wie über die Umsetzung dieser Nitroalkohole mit Phosphorpentachlorid und anderen Reagentien.

Secundärer *aci*-Dinitro-butylalkohol: dem vorigen ähnliches Oel; in Wasser nur wenig löslich.

0.1638 g Sbst.: 24.3 ccm N (16°, 754 mm).

$C_4H_8O_5N_2$ . Ber. N 17.07. Gef. N 17.38.

Analyse des Kaliumsalzes (gelbe, glänzende Blättchen, Explosionspunkt 205°):

0.2600 g Sbst.: 0.1095 g  $K_2SO_4$ . — 0.1912 g Sbst.: 0.0804 g  $K_2SO_4$ .

$C_4H_7O_5N_2K$ . Ber. K 19.3. Gef. K 18.91, 18.88.

Secundärer *aci*-Dinitro-amyalkohol (*aci*-Dinitromethylpropylcarbinol): aus *n*-Butyraldehyd und *aci*-Dinitromethan, farbloses, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel.

0.1426 g Sbst.: 19.8 ccm N (13°, 739 mm).

$C_5H_{10}O_5N_2$ . Ber. N 15.73. Gef. N 16.11.

Das Kaliumsalz bildet fettglänzende, schwach gelbe Blättchen.

0.1956 g Sbst.: 0.0766 g  $K_2SO_4$ .

$C_5H_9O_5N_2K$ . Ber. K 18.05. Gef. K 17.59.

Die Dissociation dieser Kaliumsalze in ihre Componenten lässt sich quantitativ am besten verfolgen, wenn man gewogene Mengen im Reagirglas oder im Platintiegelchen auf 90—110° erhitzt. Es destillirt dann der angewandte Aldehyd ab, der durch die bekannten Reactionen leicht nachzuweisen ist, und es hinterbleibt, wenn Gewichtsconstanz eingetreten ist, das charakteristische, fahlgelbe *aci*-Dinitromethankalium; dies enthält meist geringe Mengen von Zersetzungsproducten ( $KNO_3$ ), besonders, wenn etwas lange erhitzt wurde. — Infolge dieser Dissociation zeigen die Kaliumsalze in der Capillare auch alle den Explosionspunkt des *aci*-Dinitromethankaliums, 205°. Im einzelnen wurden folgende Zahlen erhalten:

1.  $CH_3.CH(OH).C(NO_2):NO_2K$ : 0.2905 g Sbst. verloren im siedenden Wasserbade 0.086 g Acetaldehyd.

Ber. für 1 Mol.  $CH_3.COH$  30.6. Gef. 29.6.

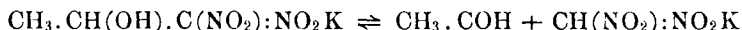
2.  $CH_3.CH_2.CH(OH).C(NO_2):NO_2K$ : 0.2600 g Sbst. verloren bei 105° im Trockenschrank 0.0759 g Propionaldehyd. — 0.1912 g Sbst. verloren bei 105° im Trockenschrank 0.0554 g Propionaldehyd.

Ber. für 1 Mol.  $CH_3.CH_2.COH$  28.7. Gef. 29.2, 29.0.

3.  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{NO}_2):\text{NO}_2\text{K}$ : 0.1956 g Subst. verloren bei 105° im Trockenschrank 0.065 g Butyraldehyd.

Ber. für 1 Mol.  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COH}$  33.33. Gef. 33.10.

Auch beim Lösen der Kaliumsalze in Wasser von Zimmertemperatur tritt momentan eine theilweise Spaltung in *aci*-Dinitromethan-kalium und den Aldehyd ein, der sich durch den Geruch verräth und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Am charakteristischsten ist die Erscheinung bei dem Acetaldehydabkömmling, weil dessen Löslichkeit viel grösser ist als die seines Spaltungsproductes. Löst man die Verbindung in der eben zureichenden Menge Wasser von 15° auf, so setzt nach ca. 1/2 Minute eine reichliche Krystallisation des Dinitromethansalzes ein. Umgekehrt wird das Gleichgewicht



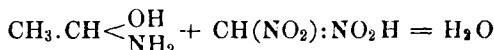
wieder von rechts nach links verschoben, sobald man einige Tropfen Aldehyd zufügt; es resultirt dann wieder eine klare Lösung des Aethanolsalzes.

### 353. P. Duden, K. Bock und H. J. Reid: Zur Kenntniss der Aldehydammoniak-.

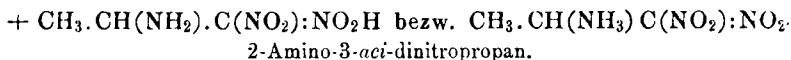
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Gelegentlich der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche mit *aci*-Dinitromethan und Aldehyden wurde die Beobachtung gemacht, dass an Stelle der Letzteren auch Aldehydammoniak- bei dieser Reaction Verwendung finden können. Sie vereinigen sich unter Wasserabspaltung mit dem Nitrokörper zu schwach sauren Verbindungen, die als Amino-*aci*-dinitroparaffine bzw. als deren innere Ammoniumsalze aufzufassen sind:



Acetaldehydammoniak      *aci*-Dinitromethan



Diese Verbindungen sind anscheinend um so beständiger, je stärker basisch der in ihnen enthaltene Ammoniakrest ist: während die Acetaldehydammoniakverbindung schon beim Umkrystallisiren aus Wasser zerfällt, ist das aus Methanolpiperidin,  $\text{C}_6\text{H}_{11}:\text{N}.\text{CH}_2.\text{OH}$ , und *aci*-