

beim Erhitzen wie die Aethanverbindung verpufft. Die Zusammensetzung derselben ist, wie durch die Analyse festgestellt wurde und wie vorauszusehen war: $C_3 H_6 \overset{NO_2}{Na}$. Die Natriumverbindung, in Wasser gelöst, giebt, wie die entsprechenden Verbindungen des Aethans und Methans, sehr charakteristische Fällungen mit schwerem Metallsalze: Silbernitrat erzeugt einen weissen, allmählig hellbraun werdenden, Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen, Bleizucker einen weissen Niederschlag; Chlorbarium giebt keine Reaction, Eisenchlorid eine tief blutrothe, Kupfervitriol eine schön grüne Lösung.

Diese Reactionen erlauben, ganz abgesehen von dem verschiedenen Siedepunkt, das Nitropropan scharf sowohl vom Nitromethan als Nitroäthan zu unterscheiden.

Zürich, im December 1872.

280. Victor Meyer und C. Chojnacki: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Vierte Mittheilung.

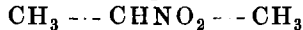
(Eingegangen am 11. December.)

Gelegentlich der ersten Mittheilung über die Gewinnung des Nitroäthans wurde gesagt, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Silbernitrit stets eine nicht unbeträchtliche Menge Jodäthyl und Silbersalz der Umsetzung sich entzögen, so dass eine vollständige Ausnutzung nicht gelingen wollte. Wir haben bei späteren Versuchen gefunden, dass dieser Umstand, welcher übrigens sonderbarer Weise bei keinem andern der von uns untersuchten Jodüre, sondern nur beim Jodäthyl eintritt, unschädlich gemacht werden kann, wenn man folgendermassen verfährt: Nach beendigter Einwirkung destillirt man zunächst im Wasserbade alles unangegriffene Jodäthyl (dem sich natürlich auch etwas Nitroäthan beimengt) ab, und destillirt erst, wenn im Wasserbade nichts mehr übergeht, das gebildete Nitroäthan im Oelbade ab, und fängt dasselbe gesondert auf. Der Rückstand im Kolben, welcher nun eine fest zusammengesinterte Masse von Jodsilber, unangegriffenem Silbernitrit und Sand darstellt, wird nun äusserst fein gepulvert und die im Wasserbade abdestillirte Portion demselben (unter Anwendung eines aufgerichteten Kühlers) allmählig zugegeben. Es findet von Neuem heftige Erwärmung statt, und das nach beendigter Einwirkung im Oelbade Abdestillirte ist nun fast reines Nitroäthan, das höchstens Spuren von Jod enthält, und mit dem zuerst erhaltenen Hauptprodukt vereinigt wird.

Beim Rectificiren der aus AgNO_2 und Jodüren erhaltenen Nitrokörper erhält man stets Mittelfractionen, die aus Gemengen des Nitrokörpers mit dem isomeren Salpetrigsäureäther oder auch etwas unzersetztem Jodür bestehen. Aus diesen Mittelfractionen kann man natürlich, da sie durch das Rectificiren schon sehr klein gemacht sind, den Nitrokörper nicht durch Destillation rein darstellen. Dieselben sind aber keineswegs verloren, sondern man kann das gesuchte Produkt aus ihnen leicht durch Fällung mit alkoholischer Natronlauge gewinnen, wobei die Nebenprodukte in die alkoholische Lösung übergehen, während die Nitroverbindung als in Alkohol schwerlösliche Natriumverbindung ohne Weiteres rein erhalten wird.

Pseudonitropropan.

Nach den Angaben von Linnemann, nach welchen die normalen Radicale der Fettreihe so leicht in isomere übergehen, welche methylreicher sind, schien es nicht unmöglich, dass das in der vorigen Mittheilung beschriebene Nitropropan, das aus normalem Jodpropyl dargestellt war, kein normales sei, sondern dass sich dasselbe im Entstehungszustande (ähnlich den Buthylacetaten nach Linnemann) in das dem Pseudopropylalkohol entsprechende Isomere:



umgewandelt habe. Der einfachste Weg zur Untersuchung dieser Frage bestand in der Darstellung des Pseudonitropropan aus Pseudopropyljodür und salpetrigsaurem Silber. Der Versuch zeigte, dass hierbei ein durchaus verschiedenes, niedriger siedendes Isomeres erhalten wird. Es ist demnach die vorhin beschriebene Verbindung normales, die jetzt zu beschreibende Pseudonitropropan, und es finden bei der Bildung dieses Körpers durchaus keine Umlagerungen statt.

Die Einwirkung des Pseudopropyljodürs auf salpetrigsaures Silber ist schon einmal untersucht worden. Im Jahre 1869 liess Hr. Silva, mit einer Untersuchung über Pseudopropylverbindungen beschäftigt, beide Körper auf einander einwirken, in der Absicht, den Salpetrigsäureisopropyläther darzustellen und beschreibt denselben als ein leichtes, auf Wasser schwimmendes, salpetrig riechendes Oel vom Siedepunkt 45°C . Nach unseren Erfahrungen über die Natur dieser Reaction konnten wir über den Grund dieser seltsamen Angaben nicht in Zweifel sein; wie beim Aethan, Propan und Pentan bildet sich auch hier eine gewisse Menge des Salpetrigsäureäthers, welcher sehr wohl bei 45°C . sieden mag, der bei der Reaction gebildete Nitrokörper aber, welcher natürlich weit über 100° sieden muss, wurde von Herrn Silva übersehen, da er offenbar nicht vermuthete, dass das im Kolben befindliche Jodsilber nach beendigter Destillation im Wasserbade noch eine organische Substanz enthalte. Es liegt demnach auf der Hand, dass Hr. Silva bereits im Jahre 1869 die ganze

Entdeckung der nitrirten Fettreihe in Händen hatte, ohne es zu bemerken.

Jodisopropyl und salpetrigsaures Silber wirken unter Erwärmung auf einander ein (das Silbersalz wurde auch hier mit Sand gemengt). Zur Beendigung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufwärts gerichteten Kühler erwärmt, und sodann im Wasserbade destillirt; hierbei ging ein leichtes Oel über, welches im Wesentlichen die von Silva angegebenen Eigenschaften besass. Als im Wasserbade nichts mehr überging, wurde die Destillation im Oelbade fortgesetzt, wobei ein von dem ersten Produkt völlig verschiedenes Oel überdestillirte. Das so erhaltene Produkt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, bildet ein völlig farbloses, wasserhelles Liquidum, welches bei 112 bis 117° C. siedet. — Dasselbe besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem normalen Nitropropan, von welchem es sich indessen durch den um 10° niedriger liegenden Siedepunkt unterscheidet, ist wie dieses nur wenig schwerer als Wasser, und ergab bei der Verbrennung die nämlichen wie die beim normalen Nitropropan gefundenen Zahlen. Mit alkoholischer Natronlauge versetzt, erstarrt dasselbe ebenfalls zu einer weissen Masse, welche, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse das für die Formel $C_3H_6 \begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix}$ berechnete Resultat ergab. — Von der isomeren Natriumverbindung des normalen Nitropropan unterscheidet es sich durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol und namentlich im Wasser, welche bewirkt, dass dasselbe an der Luft sehr leicht zerfliesst. Im übrigen gleicht es derselben, indem es beim Erhitzen wie diese verpufft und, in Wasser gelöst, mit den schweren Metallsalzen folgende Reactionen giebt:

$AgNO_3$ giebt einen hellgelben, sich sehr schnell schwärzenden Niederschlag, Fe_2Cl_6 eine bluthrothe, $CuSO_4$ eine grüngefärbte Lösung, Quecksilberchlorid giebt einen weissen krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag. Bleizucker und Chlorbarium geben keinen Niederschlag. — Als charakteristischer Unterschied der isomeren Nitropropane ist daher anzuführen, dass die Natriumverbindung des Normalen durch Bleizucker gefällt, die des Pseudo- durch dasselbe Reagens nicht gefällt wird. — Mit alkoholischer Kalilauge giebt das Pseudonitropropan wie die übrigen Nitroverbindungen keinen Niederschlag, erwärmt sich aber damit lebhaft.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die schon bei fünf Monojodüren erfolgreich angewandte Reaction auch auf Bijodüre anwendbar ist; wir haben nämlich gefunden, dass das Aetylenjodid $C_2H_4J_2$ auf salpetrigsaures Silber lebhaft einwirkt, und ein in Wasser untersinkendes Oel liefert, das sich bei der Probe mit Kalium

stickstoffhaltig erwies. Mit der Untersuchung dieses Körpers sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Auch Jodallyl wirkt auf salpetrigsaureres Silber stürmisch ein, und liefert ein sehr unangenehm riechendes Oel, die Ausbeute ist indessen gering, da ein grosser Theil der Substanz total verbrannt wird, und sich daher reichlich metallisches Silber bildet. Wir hoffen durch Verdünnung mit Aether auch diese allzu stürmisch verlaufende Reaction in unsere Gewalt zu bekommen, und der Chemischen Gesellschaft über das vermuthlich entstehende Nitropropylen $C_3H_5NO_2$ berichten zu können.

Auch über die Einwirkung des salpetrigen Silbers auf Jodbenzyl, welche von Hrn. Dr. H. Brunner und dem Einen von uns untersucht wird, und welche zu interessanten Resultaten führt, soll demnächst berichtet werden.

Unter den bisher dargestellten nitriten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe sind vier, das Nitro-methanaethan und die beiden

	Quecksilberchlorid	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Eisenchlorid	Chlorbarium	Kupfervitriol	Bleizucker	Salpetersaures Silber
Natrium-Nitromethan	Hellgelber Niederschlag (explosiv)	Schwarzflockiger Niederschlag	Dunkelbraunrother Niederschlag	Kein Niederschlag	Blattgrüner Niederschlag	Weisser Niederschlag	Gelbe Fällung fast momentan sich schwärzend
Natrium-Nitroäthan	Weisser krystalinischer Niederschlag	Missfarbig grauer Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Weisser Niederschlag bald sich bräunend
Natrium-Nitropropan (Normal)	Weisser krystalinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Weisser Niederschlag	Weisser Niederschlag allmählich sich bräunend
Natrium-Nitropropan (Pseudo)	Weisser krystalinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Hellgelber Niederschlag schnell sich schwärzend

Nitropropane, welche durch alkoholische Natronlauge gefällt werden, während die fünfte Verbindung, das Nitropentan*) keinerlei Metallverbindungen giebt. Die mit den Natriumverbindungen erhaltenen Niederschläge sind so characteristisch, dass sie als sicherste Merkmale der einzelnen Nitrokörper zu betrachten sind. Wir erlauben uns daher, diese Reactionen übersichtlich zusammen zu stellen (s. Tab. S. 1037).

Zürich, im December 1872.

281. Peter Griess: Ueber aromatische Amidosäuren mit Alkoholradicalen.

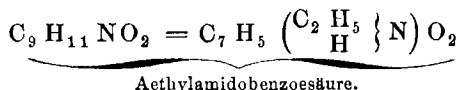
(Vorläufige Notiz; eingegangen am 12. December.)

Aromatische Amidosäuren, welche Alkoholradicale in der Amidogruppe enthalten, sind bis jetzt kaum bekannt. Ich habe gefunden, dass sich derartige Verbindungen mit Leichtigkeit darstellen lassen, indem man die Jodide der Alkoholradicale mit weingeistigen Lösungen der Kalisalze der aromatischen Amidosäuren zusammenbringt, und die Mischung dann noch 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht.

In dem Nachfolgenden beabsichtige ich einige der so entstehenden neuen Körper etwas näher zu beschreiben, wobei ich es jedoch für nicht nöthig erachte, auch die Einzelheiten ihrer Darstellung anzuführen, besonders auch deshalb nicht, weil sich diese bei Berücksichtigung der Eigenschaften dieser Körper von selbst ergeben.

Einwirkung von Jodäthyl auf Amidobenzoesaures Kali.

In welchem Verhältniss man auch diese beiden Körper in Reaction treten lässt, so wird doch nie nur eine einzige Verbindung gebildet, sondern stets wird ein Gemisch von Aethyl- und Diäthylamidobenzoensäure erhalten. Die Trennung dieser Säuren geschieht, indem man dieselben in die salzsauren Salze überführt, und letztere dann aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallirt, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass sich die salzsaure Monoäthylamidobenzoensäure beim Erkalten der Lösung fast vollständig abscheidet, während die salzsaure Diäthylamidobenzoensäure in Auflösung verbleibt.



Sie krystallisirt in weissen, oder in der Regel etwas grau gefärbten, kleinen Säulen oder Prismen, welche schwer in heissem und

*) V. Meyer und Stüber, diese Ber. V, S. 203.