

212. A. Bauer: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Mai.)

Im 8. Hefte dieser Berichte stellt Hr. Günsberg die Behauptung auf, ich hätte seiner Zeit (pag. 272 dieser Berichte) die Thatsache als „etwas Neues“ hervorgehoben, „dass in einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Salmiak in wässriger Lösung eine Umsetzung im entgegengesetzten Sinne, wie beim Ammoniakprozesse vor sich gehen kann, nämlich in Kochsalz und Ammoniumbicarbonat.“

Hr. Günsberg bestreitet zwar die Richtigkeit meiner Mittheilung nicht, zumal er bei seinen eigenen Arbeiten zu demselben Resultate kam, allein er hält die erwähnte Umsetzung nach den „Verwandtschafts-Erscheinungen“ für „selbstverständlich“ und die Publication derselben („als etwas Neues“) für überflüssig (und wohl tadelnswerth). Ich bin nun allerdings der Ansicht, dass es nicht nur erlaubt, sondern nothwendig sei, chemische Processe, die man nach den Verwandtschaftsgesetzen für selbstverständlich hält, durch das Experiment zu prüfen, habe aber dennoch meine Bemerkungen im 5. Hefte dieser Berichte nirgends als „etwas Neues“ hingestellt, sondern im Gegentheile ausdrücklich gesagt, dass „die Fähigkeit des Natriumbicarbonates, sich mit Salmiak in der erwähnten Weise umzusetzen, ein Umstand von Belang ist, der bisher nirgend hervorgehoben wurde.“

Ich muss daher die Ausführungen des Herrn Günsberg, soweit sie gegen mich gerichtet sind, zurückweisen und bemerke, dass, wenn schon die Publication der Thatsache der Umsetzung des Natriumbicarbonates als, in allgemein bekannten Gründen liegend, überflüssig war, die Publication dieser Gründe selbst in Günsberg's Notiz wohl noch überflüssiger erscheinen muss. Allein es kann zuweilen etwas „selbstverständlich“ und dennoch nicht allgemein bekannt sein, wie — Hr. Günsberg bewies!

213. Eugen Demole: Ueber Nitrobutan.

(Zehnte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Eingegangen am 20. Mai.)

Die bis jetzt bekannten nitrirten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zeigen in ihrem chemischen Verhalten, soweit dasselbe bis vor Kurzem untersucht war, im Allgemeinen eine sehr grosse Uebereinstimmung; erst in der allerjüngsten Zeit fanden die HHrn. V. Meyer und Locher, dass dieselben in gewissen Reactionen höchst characteristische und auffallende Verschiedenheiten zeigen, je nachdem das mit der Nitrogruppe verbundene Alkoholradikal ein primäres oder secundäres ist. Zur genaueren Kenntniss dieser, bisher nur an den bei-

den Nitropropanen beobachteten principiellen Verschiedenheit, so wie anderer, hiermit im Zusammenhang stehender, durch die Natur des Alkoholradicals bedingter Unterschiede ist es nöthig, noch andere isomere Nitrokohlenwasserstoffe darzustellen und dieselben vergleichend zu untersuchen. Schon die der Propylreihe zunächst stehende Gruppe der Butylderivate bietet in dieser Beziehung Aussicht auf eine reiche Ernte; denn hier lassen sich, ausser zwei primären, ein secundärer und ein tertiärer Nitrokörper erwarten, deren Studium interessante Verschiedenheiten verspricht.

Hiernach war eine Untersuchung über Nitrobutane von Wichtigkeit, und ich theile heute das erste Resultat derselben mit, indem ich die Beschreibung des dem Gährungsbutylalkohol entsprechenden Nitrobutan, $C_4H_9NO_2$, folgen lasse.

Nitrobutan.

Isobutyljodür — dargestellt aus Gährungsisobutylalkohol¹⁾ — vom Siedepunkte $106 - 110^0$ wirkt auf trocknes salpetrigsaurer Silber heftig ein. Das Silbersalz war mit etwa dem gleichen Volumen Sand gemengt und befand sich in einem mit vertical aufgerichtetem Kühler versehenen Kolben. Das Jodür wurde in Intervallen, deren Grösse durch die Heftigkeit der Reaction bedingt war, durch den Kühler zugegossen. Um keinen Antheil des Jodürs unzersetzt zu lassen, wurde das Silbersalz in geringem Ueberschusse angewandt. Nachdem alles Jodür zugegeben, wurde einige Zeit im Wasserbade erwärmt, dann aus dem Oelbade destillirt. Das gelblich gefärbte Destillat (105 Gr. aus 250 Gr. Isobutyljodür) ward mit Chlorcalcium entwässert und spaltete sich bei der öfters wiederholten Rectification in Salpetrigsäurebutyläther (unter 100^0 übergehend) und Nitrobutan vom Siedepunkte $137 - 140^0$; daneben wurde eine nicht unbeträchtliche, intermediäre und eine geringe höher (bis 143^0) siedende Fraction erhalten. Salpetrigäther und Nitrokörper sind annähernd in gleicher Menge gebildet. Der erstere ward nicht weiter untersucht.

Das Nitrobutan bildet ein schwach gelblich gefärbtes, eigenthümlich pfeffermünzähnlich riechendes Oel, welches auf Wasser schwimmt. Seinen Siedepunkt fand ich, wie schon erwähnt, bei $137 - 140^0$ (uncorrigirt). Gegen seine niederen Homologen zeigt es eine bemerkenswerthe Verschiedenheit: es wird von Kalilauge zwar gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt, giebt aber mit alkoholischer Natronlauge keinen Niederschlag. Seine Zusammensetzung entspricht der erwarteten Formel $C_4H_9NO_2$:

¹⁾ Bezogen von Kahlbaum in Berlin.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	46.60	46.44	46.18
H	8.74	8.85	8.84.

Das so bereitete Nitrobutan ist ganz frei von salpetrigsaurem Aether, wie aus seinem im Folgenden beschriebenen Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff hervorgeht. Seine sauren Eigenschaften sind nicht stark; denn selbst in starker Kalilauge löst es sich erst bei längerem Schütteln.

Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf Nitrobutan. Butylamin.

Durch Eisen und Essigsäure wird das Nitrobutan ohne Nebenprodukte in Butylamin verwandelt. Erwärmt man die Nitroverbindung mit einem Ueberschusse von *ferrum limatum* und verdünnter Essigsäure im Wasserbade, bis der eigenthümliche Geruch des Nitrokörpers verschwunden ist, destillirt darauf mit Kalilauge, leitet die Dämpfe in verdünnte Salzsäure und verdampft die erhaltene Flüssigkeit, so hinterbleibt ein weisses hygroskopisches Salz, das sich leicht und vollständig in kaltem absolutem Alkohol löst. Mit Platinchlorid versetzt, giebt die Lösung des Salzes nicht sogleich einen Niederschlag; doch scheidet sich beim Concentriren der wässrig-alkoholischen Lösung ein in prachtvoll atlasglänzenden, goldgelben Blättern krystallisirendes Platinsalz in reichlicher Menge aus. Eine Platinbestimmung schien genügend, um die Zusammensetzung der erhaltenen Base festzustellen:

	Berechnet für Butylaminplatinchlorid.	Gefunden.
Pt	35.35	35.69.

Die aus dem salzsaurem Salz freigemachte Base besitzt einen stark ammoniakalischen Geruch; die Eigenschaften der beschriebenen Salze stimmen mit den für die Isobutylaminsalze angegebenen überein.

Ich bin gegenwärtig mit einer eingehenderen Untersuchung des erhaltenen Nitrokörpers beschäftigt; zunächst wird es meine Aufgabe sein, den Nachweis zu liefern, dass das darin enthaltene Butyl noch das unveränderte Radical des Gährungsbutylalkohols ist, was man nach den Untersuchungen Linnemann's *a priori* nicht unbedingt anzunehmen berechtigt ist. Bedenkt man indessen, dass die Eigenschaften des oben beschriebenen Platinsalzes genau auf Isobutylaminplatinchlorid passen, während nach Linnemann (Ann. Ch. Ph. 162 S. 22) das Platinsalz des Trimethylcarbinolamins beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als gelbes Pulver erhalten wird, so wird es sehr wahrscheinlich, dass eine Isomerisirung des Alkoholradikals beim obigen Versuche nicht stattgehabt hat. Auch stimmt der Siedepunkt des Nitrokörpers, welcher ca. 12° höher als der des

normalen Nitropropans, ca. 22° höher als der des Pseudonitropropans liegt, gut mit der Annahme einer primären Isobutylverbindung, während ein Trimethylcarbinolderivat viel niedriger sieden müsste.

Bromsubstitutionsprodukte des Nitrobutans lassen sich leicht darstellen und habe ich solche bereits erhalten; auch diese werde ich näher studiren. Ebenso lässt es sich in eine Nitrolsäure überführen. In Kurzem hoffe ich, Weiteres mittheilen zu können.

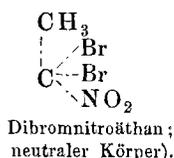
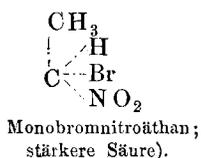
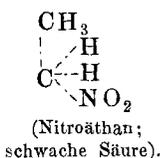
Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, den 17. Mai 1874.

214. Victor Meyer und J. Tscherniak: Untersuchungen über die Substitution bei nitrirten Fettkörpern.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Acidität substituierter Nitrokörper.

Vor nahezu 1½ Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Wurster das Mono- und Dibromnitroäthan dargestellt und gezeigt, dass, während die Monobromverbindung, wie das Nitroäthan selbst, saure Eigenschaften besitzt (sich in Kalilauge löst und durch Säuren wieder daraus gefällt wird), im Gegensatz hierzu das Dibromnitroäthan ein völlig indifferentes, selbst in der stärksten Kalilauge unlöslicher Körper ist¹⁾. Diese Verhältnisse wurden durch folgende Formeln erläutert:



Diese Formeln erklären die beobachteten Eigenschaften der Mono- und Dibromverbindung nicht nur vollkommen, sondern liessen dieselben sogar vorhersehen: das Monobromnitroäthan enthält, wie das Nitroäthan, Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben C-Atom und es ist daher das in der Wirkungssphäre der Nitrogruppe befindliche Wasserstoffatom acidificirt, durch Metalle vertretbar geworden; die sauren Eigenschaften des Nitroäthans sind sogar durch den Eintritt eines negativen Bromatoms erhöht worden.

Das Dibromnitroäthan enthält keinen Wasserstoff mehr mit der Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom; trotzdem also ein weiteres, an und für sich negatives Atom (Brom) eingetreten, muss

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 96.