

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.

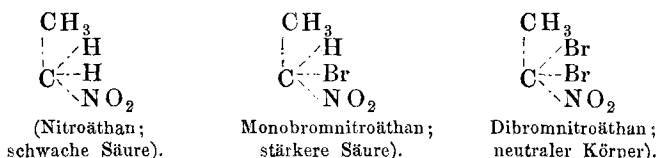
Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, den 17. Mai 1874.

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.

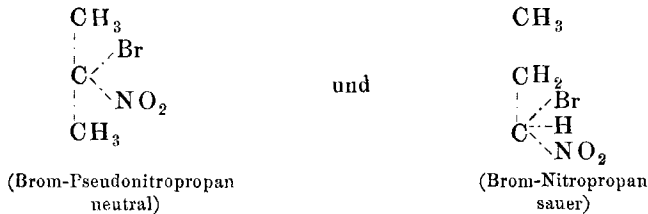
Das Dibromnitroäthan enthält keinen Wasserstoff mehr mit der Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom; trotzdem also ein weiteres, an und für sich negatives Atom (Brom) eingetreten, muss

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 96.

die Verbindung indifferent, ohne jede saure Eigenschaften sein, da kein H-Atom durch die Nähe einer Nitrogruppe beeinflusst wird¹⁾.

War diese Erklärung der beobachteten Erscheinungen richtig, so liess sich eine interessante, prinzipielle Verschiedenheit bei der Substitution der primären und secundären Nitrokörper prognostizieren. Die angeführten Betrachtungen führen nämlich ohne Weiteres zu dem Schlusse, dass ein secundärer Nitrokohlenwasserstoff, z. B. Pseudonitropropan, schon durch Eintritt eines Bromatoms seine sauren Eigenschaften gänzlich einbüssen muss, während ein primärer (Nitroäthan, normales Nitropropan) durch Aufnahme eines Bromatoms seine sauren Eigenschaften verstärken, durch Eintritt eines zweiten Bromatoms aber dieselben verlieren muss.

Normales- und Pseudonitropropan sind beide schwache Säuren, sie lösen sich in Kali und werden durch Säuren wieder gefällt. Ihre beiden Monobromderivate aber müssen nach Obigem, da sie den Formeln:



entsprechen, ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen; das erstere muss im Kali unlöslich, das zweite darin löslich sein.

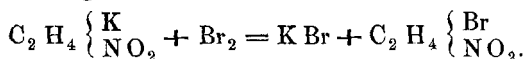
Anzahl der eintretenden Bromatome.

Noch eine zweite wichtige Verschiedenheit der primären und secundären Nitrokörper lässt sich aus Obigem vorhersehen: V. Meyer und Wurster fanden, dass bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf eine wässrige Lösung von Kaliumnitroäthan sich ein Oel abscheidet, das sich bei systematischem Fractioniren spaltet in Nitroäthan, Monobrom- und Dibromnitroäthan. Das gleichzeitige Auftreten dieser 3 Körper ist leicht verständlich²⁾, wenn man bedenkt, dass Brom auf Nitroäthan allein nicht, leicht aber auf sein Kaliumderi-

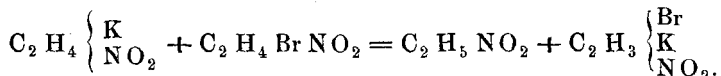
¹⁾ Wenige Thatsachen dürften geeigneter sein, den Einfluss, welchen die Natur und namentlich die Stellung neu eintretender Atome auf die Eigenschaften einer Substanz ausüben, in Vorlesungen zu erläutern. Man pflegt hervorzuheben, dass das Phenol, eine schwache Säure, durch successiven Eintritt von Nitrogruppen schliesslich in eine starke Säure umgewandelt wird. Noch lehrreicher ist es aber, will man den Einfluss der Lage der Atome erläutern, zu betrachten, wie eine schwache Säure (Nitroäthan) durch den Eintritt eines Bromatoms stärker sauer, durch ein zweites Bromatom vollkommen neutral gemacht wird.

²⁾ V. Meyer, Liebig's Annalen 171, S. 51.

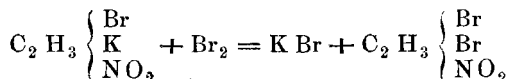
vat einwirkt. Offenbar wirkt Brom auf Kaliumnitroäthan zuerst nach der Gleichung:



Das so gebildete Bromnitroäthan wirkt nur, als stärkere Säure, auf noch unangegriffenes Kaliumnitroäthan, in dem es Nitroäthan frei macht und sich an dessen Stelle mit dem Kalium verbindet:



Es wird also freies Nitroäthan abgeschieden, das vom Brom nicht mehr angegriffen wird; dagegen ist das Bromnitroäthan nun theilweise als Kaliumsalz vorhanden und wird daher durch Brom weiter in Dibromnitroäthan umgewandelt:



und so erklären die sauren Eigenschaften des Monobromnitroäthans sehr einfach das gleichzeitige Auftreten von Nitroäthan und seine beiden Bromverbindungen.

Wendet man diese Betrachtungen auf die Homologen des Nitroäthans an, so sieht man leicht, dass alle primären Nitro-Kohlenwasserstoffe sich dem Nitroäthan gleich verhalten, d. h. bei Einwirkung von Brom auf ihre Kaliumsalze, neben unverändertem Nitrokörpern, ein Mono- und ein Dibromprodukt geben müssen, weil ja ihre Monobromderivate Säuren sind.

Die secundären Nitroverbindungen dagegen können bei Einwirkung von Brom auf ihre Kaliumsalze nur ein einziges Produkt, nämlich eine Monobromverbindung liefern, welche frei von sauren Eigenschaften ist und daher weder unangegriffene Nitroverbindung aus dem Kalisalz abscheiden, noch sich selbst mit Kali verbinden kann, und also der weiteren Einwirkung des Broms unzugänglich ist.

Bromsubstitutionsprodukte der Nitropropane.

Um die eben dargelegten Ansichten zu prüfen, haben wir die beiden Nitropropane in der angedeuteten Richtung untersucht und unsere Erwartungen in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Die obigen Regeln verlangen nämlich das Eintreffen folgender Umstände:

1) Das Kaliumsalz des normalen Nitropropan, mit 1 Mol. Brom behandelt, muss, neben Nitropropan, Mono- und Dibromnitropropan bilden.

2) Pseudonitropropan, als Kaliumsalz mit 1 Mol. Brom behandelt, muss, ohne Nebenprodukte, nur Monobrom-Pseudonitropropan bilden.

3) Einfach gebromtes normales Nitropropan muss entschieden sauer (in Kali löslich und durch Säuren wieder fällbar) sein. Das isomere, einfach gebromte Pseudonitropropan muss indifferent (in Kalilauge unlöslich) sein.

4) Dibromnitropropan (normales) muss indifferent (in Kali unlöslich) sein.

Die folgenden Versuche werden die Richtigkeit aller dieser Voraussetzungen beweisen.

Einwirkung von Brom auf Kalium-Pseudonitropropan.

Pseudonitropropan wurde in genau der äquivalenten Menge starker wässriger Kalilauge aufgelöst und unter Abkühlung und fortwährendem Umschütteln allmählig 1 Mol. Brom zugefügt. Jeder Tropfen wird unter heftiger Reaction entfärbt. Nach Zusatz der berechneten Menge Brom ist die Reaction beendet; denn nun wird die Flüssigkeit durch weiteren Bromzusatz sogleich gelb.

Während der Reaction scheiden sich reichliche Mengen eines schweren, stechend riechenden Oeles am Boden des Gefässes ab. Das Oel wurde mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet; seine Menge betrug 132 pCt. des angewandten Pseudonitropropans.

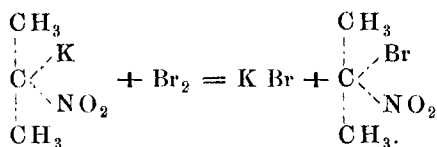
Während das analog dargestellte rohe gebromte Nitroäthan, da es 3 Verbindungen enthält, anfangs ganz unstationär von 100—160° siedet, destillirt das eben beschriebene gebromte Rohprodukt sogleich bei der ersten Destillation zwischen etwa 5 Graden über; eine einmalige Rectification genügt, um daraus chemisch reines Monobrom-Pseudonitropropan darzustellen. Wie vorauszusehen, waren Nebenprodukte nicht entstanden; dass die Ausbeute nicht die theoretische ist, ist nur eine Folge der beim Scheiden, Waschen und Trocknen des Oels unvermeidlichen Verluste.

Die Analyse ergab die Formel $C_3 H_5 \begin{cases} Br \\ NO_2. \end{cases}$

	Berechnet.	Gefunden.
Br	47.62	47.88
C	21.73	21.42
H	3.58	3.58.

Das Monobrom-Pseudonitropropan ist ein schweres, stark lichtbrechendes Oel, welches constant bei 148—150° siedet; sein Geruch ist stechend und reizt die Augen zu Thränen, jedoch bei weitem weniger stark, als Chlorpikrin und die gebromten Nitroäthane. In concentrirter Kalilauge ist es völlig unlöslich und wird durch dieselbe beim anhaltenden Schütteln nicht verändert. (Bromnitroäthan löst sich bekanntlich in Kalilauge unter Erhitzung auf.) Diese aus seiner erwarteten Constitution vorher abgeleitete Eigenschaft macht

es unzweifelhaft, dass seiner Bildung und Constitution die folgende Formel entspricht:



Einwirkung von Brom auf Kaliumnitropropan (normales).

Diese Reaction verläuft genau in derselben Weise wie die Einwirkung des Broms auf Kaliumnitroäthan. Der Versuch wurde ebenso, wie oben für Pseudonitropropan beschrieben, ausgeführt. Auch hier zeigte nach Zusatz von gerade einem Mol. Gewicht Brom die eintretende Gelbfärbung die Beendigung der Reaction an. Wir erhielten ein schweres, der gebromten Pseudoverbindung gleich riechendes Oel; während aber im vorigen Falle das Rohprodukt sogleich einen fast völlig constanten Siedepunkt zeigte, siedete, wie wir auch erwartet hatten, das in diesem Versuche erhaltene Oel nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zwischen 125 und 180°, ohne dass das Thermometer an irgend welcher Stelle stationär wurde. Nach den beim Nitroäthan gewonnenen Erfahrungen konnten wir nicht in Zweifel sein, dass dasselbe ein Gemenge von Nitropropan. Monobrom- und Dibromnitropropan sei. In der That, als wir das Produkt einer etwa 10 Mal wiederholten systematischen Fractionirung unterwarfen, spaltete sich dasselbe fast vollstandig in 3 Hauptfractionen, von denen die erste fast nur Nitropropan enthielt, während die beiden andern sich als die erwähnten Bromverbindungen erwiesen. Sehr leicht gelingt die völlige Reindarstellung des

Dibromnitropropans.

Wir überzeugten uns sehr bald, dass die Mittelfraction, in welcher das Monobromprodukt zu suchen war, sich leicht und unter Erwärmung in Kali löste, während die oberen sich darin unlöslich erwiesen. Um daher das Dibromprodukt rein zu erhalten, schüttelten wir die höchsten, oberhalb 175° siedenden Fractionen mit starker Kalilauge; diese entzog ihnen die Spuren noch darin enthaltener Monobromverbindung völlig und das von der Lauge getrennte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Oel war nach einmaliger Rectification vollkommen reines Dibromnitropropan. Bei der Analyse ergab es:

	Berechnet.	Gefunden.
Br	64.77	64.50.

Das Dibromnitropropan bildet ein farbloses Oel, welches ziemlich stechend riecht und constant bei 184—186° siedet. Als caracte-

ristische Eigenschaft desselben können wir nur hervorheben, dass dasselbe in concentrirter Kalilauge unlöslich ist und von derselben nicht verändert wird.

Monobromnitropropan.

Das Monobromnitropropan muss, wie die analoge Aethanverbindung, durch fortgesetztes Fractioniren rein erhalten werden. Absolute Trennung desselben vom Dibromprodukt durch Ausziehen mit Kalilauge und Ausfällen mit einer Säure ist auch hier unzuweckmässig, da es, obwohl in Kalilauge leicht löslich und daraus wieder fällbar, doch hierbei, wie die Aethanverbindung, stets eine geringe Zersetzung erleidet und hernach weniger rein erhalten wird.

Durch fortgesetzte Fractionirung gereinigt, bildet das Monobromnitropropan ein schweres, stechend riechendes, äusserlich von der vorher beschriebenen Bromverbindung nicht zu unterscheidendes Oel.

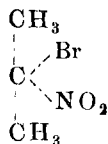
Den Siedepunkt, den wir trotz andauernden Fractionirens nicht ganz constant erhalten konnten, fanden wir bei 155—160°, doch gingen auch von 160—165° noch erhebliche Mengen über. Bei der Analyse ergab es:

	Berechnet.	Gefunden.
Br	47.62	48.50.

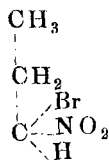
Wie der etwas zu hohe Bromgehalt zeigt, enthielt die Verbindung noch ein wenig Dibromnitropropan, welches wir durch Fractioniren nicht absolut entfernen konnten. In der That hinterblieb beim Lösen des Oels in Kalilauge ein winziges Tröpfchen, das in der schweren Kalilauge zu Boden sank und unzweifelhaft aus Dibromnitropropan bestand.

Wie schon erwähnt, unterscheidet die Verbindung sich wesentlich von dem isomeren Monobrom-Pseudonitropropan, das in Kalilauge unlöslich ist, dadurch, dass es entschieden saure Eigenschaften besitzt, indem es sich in Kalilauge unter Erwärmung löst und durch Säuren wieder abgeschieden wird.

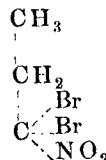
Nach dem Mitgetheilten wird man die folgenden Constitutionsformeln für die von uns beschriebenen Verbindungen wohl nicht bezweifeln können:



(Brompseudonitropropan; neutral.)



(Gebromtes normales Nitropropan; sauer.)



(Dibromnitropropan; neutral.)

Wenn sich, wie wir nicht bezweifeln, die in der Aethyl- und Propylreihe gewonnenen Erfahrungen auch in anderen Reihen bestätigen, so besitzen wir darin ein Mittel, das, ähnlich wie die zuvor beschriebene Bildung von Nitrolsäuren, erlaubt zu bestimmen, ob ein Nitrokörper ein primäres oder ein secundäres Alkoholradical enthält; die secundären Nitrokörper werden nur ein, und zwar ein indifferentes Monobromderivat liefern, die primären dagegen ein Mono- und ein Dibromderivat, von denen das erste sauer, das zweite indifferent ist.

Wir gedenken nunmehr auch ein tertiäres Nitroderivat (aus tertiärem Jodbutyl) darzustellen; nach unseren bisherigen Erfahrungen erwarten wir, dass dieser Körper überhaupt gar kein Bromsubstitutionsprodukt liefern wird, eben so wie ihm selbst wahrscheinlich saure Eigenschaften abgehen werden.

Ein gewisses Interesse beanspruchen in dieser Hinsicht endlich die Substitutionsprodukte des Nitromethans. Das Nitromethan ist der einzige Nitrokörper, dessen Dibromderivat CHBr_2NO_2 vermuthlich noch saure Eigenschaften besitzen wird und welches erst nach Einführung von 3 Atomen Brom ein indifferentes Substitutionsprodukt (Brompicrin) liefert. Die Darstellung der Bromderivate des Nitromethans ist von uns bereits in Angriff genommen.

Zürich, den 22. Mai 1874.

215. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Die bei Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Paratoluidin entstehenden beiden Sulfosäuren sind die Ortho- und Metasulfosäure; gleichzeitig bildet sich noch eine Disulfosäure. Diese Metasulfosäure und die Disulfosäure hat Dr. v. Pechmann untersucht.

Ueber Darstellung, Trennung u. s. w. der Säuren verweise ich auf die demnächst in den Annalen erscheinende ausführlichere Abhandlung. — Die Metasulfosäure liefert bei der Destillation mit Kalihydrat Paratoluidin; erhitzt man aber in einer Schale weniger stark, so tritt Paraoxybenzoësäure mit Spuren von Protocatechusäure auf.

Die aus der Metasulfosäure mit salpetriger Säure sich bildende Diazoverbindung giebt bei der Zersetzung mit Weingeist unter erhöhtem Druck

Metasulfotoluolsäure, die in farblosen, zerfliesslichen Krystallen anschießt. Die Zusammensetzung des