

einigen Variationen und wenigen Ergänzungen. So zweckmässig es auch ist, dass frühere Arbeiten bestätigt werden, so wenig scheint mir für eine derartige Abhandlung das Gewand zu passen, in welches Schmidt den Abschnitt über Chrysen gekleidet hat.

Universitätslaboratorium Königsberg i. Pr.

### 234. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Nitrolsäuren und ihre Isomeren.

(Zwölfte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Eingegangen am 11. Juni.)

In einem der Gesellschaft vor Kurzem vorgelegten Aufsätze haben wir die Propylnitrolsäure beschrieben und gezeigt, dass dieselbe sowohl in Eigenschaften als allen charakteristischen Reactionen (Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelsäure und gegen Wärme) der Aethylnitrolsäure vollkommen analog ist. Diese Analogie der beiden Homologen hat sich uns jetzt auch in sehr augenfälliger Weise durch die allmähliche freiwillige Zersetzung der Propylnitrolsäure gezeigt.

#### Spontane Zersetzung der Propylnitrolsäure.

Früher wurde mitgetheilt, dass die Aethylnitrolsäure, wie beim Erwärmen momentan, so beim längeren Aufbewahren allmählig, vollkommen zerfalle, unter Bildung von Essigsäure, Stickstoff und salpetrigen Dämpfen. Wir haben genau das analoge Verhalten auch bei der Propylnitrolsäure beobachtet. Ungefähr 1 Gr. reine, schön krystallisirte und trockene Propylnitrolsäure wurde in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Ein ähnliches Röhrchen wurde, mit Aethylnitrolsäure beschickt, zugeschmolzen und beide Präparate neben einander stehen gelassen. Nachdem beide sich circa 4 Wochen völlig unverändert gehalten, begann fast gleichzeitig in beiden Röhren die Bildung rother Dämpfe. Nach 4—5 Tagen waren beide Röhreninhalte in tief grüne Flüssigkeiten verwandelt und die Spitzen der Röhren, in eine Flamme gehalten, öffneten sich unter enormem Drucke. Da für die Aethylnitrolsäure als Produkte dieser Zersetzung schon früher Essigsäure, Stickstoff und Untersalpetersäure nachgewiesen waren, so war bei der Propylnitrolsäure die Bildung von Propionsäure zu erwarten. In der That war der Röhreninhalt eine stark saure Flüssigkeit, in Wasser löslich und von stechendsaurem Geruche. (Genau wie der aus der Aethylnitrolsäure erhaltene Eisessig scheidet auch die hier erhaltene Propionsäure beim Vermischen mit Wasser eine kaum wägbare Menge weisser Flocken ab.) Um die Propionsäure zu

characterisiren ward sie mit Wasser vermisch, zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit ein Paar Tropfen verdünnter Chamäleonlösung versetzt und mit dem Wasser überdestillirt; das Destillat wurde in Silbersalz umgewandelt und dies nach dem Umkrystallisiren aus Wasser analysirt.

Berechnet für propionsaures Silber.	Gefunden.
Ag 59.67	59.74.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei diesen, wie der hohe Druck in den Röhren zeigt, mit bedeutender Auslösung von lebendiger Kraft verbundenen Zersetzungen das Licht eine Rolle spielt, zumal die Nitrolsäuren, wie schon mitgetheilt, eine bläuliche Fluorescenz zeigen.

Wir dürfen hier nicht unerwähnt lassen, dass unter gewissen Umständen die Nitrolsäuren eine grössere Haltbarkeit zeigen, und zwar sonderbarerweise dann, wenn poröse Körper zugegen sind, die die anfänglich gebildeten Zersetzungsprodukte aufsaugen können. So bewahren wir einige Präparate von Aethylnitrolsäuren schon seit 6 Monaten in Röhren auf, die nur durch blosse oder mit Fliesspapier umgebene Korke verschlossen sind; die ursprünglich prachtvoll glänzenden Krystalle haben zwar Glanz und Durchsichtigkeit verloren und besitzen deutlichen Geruch nach Essigsäure und Stickstoffoxyden, sind aber doch der Hauptmasse nach unverändert geblieben.

#### Produkt aus Pseudonitropropan und salpetriger Säure.

Wir haben in unserem vorigen Aufsätze mitgetheilt, dass die salpetrige Säure auf Pseudonitropropan lebhaft reagirt und ein Produkt liefert, welches in allen Eigenschaften sich von den Nitrolsäuren total verschieden verhält. Wir vermutheten in ihm einen isomeren, von der Propylnitrolsäure aber in seiner Constitution abweichenden Körper. Die Analyse und die weiteren Beobachtungen über diesen Körper haben unsere Vermuthung bestätigt.

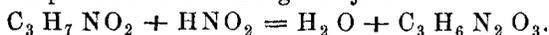
Zur Untersuchung waren vor Allem grössere Mengen von Pseudonitropropan darzustellen, was nicht ganz ohne Mühe und Zeitverlust gelingt, da nämlich die Ausbeute bei der Darstellung desselben auffälligerweise sehr viel geringer ist, als bei normalem Nitropropan oder Nitroäthan. 600 Gr. Pseudopropyljodür (nach der vortrefflichen Vorschrift von Markownikoff bereitet) gaben uns, mit der gleichen Menge Silbernitrit behandelt, nur 152 Gr. (statt der berechneten 312 Gr.) Rohprodukt, das aus etwa gleichen Mengen Salpetrigsäurepseudopropyläther und Pseudonitropropan bestand. Durch Fractioniren wurden beide Körper getrennt und hierbei die erhaltenen Mittelfractionen dadurch verwerthet, dass wir durch Fällung mit alkoholischer Natron-

lauge daraus das Pseudonitropropan als Natriumsalz gewonnen und dies Salz hernach direct für die weiteren Versuche verwandten<sup>1)</sup>.

Zur Darstellung des neuen Körpers, den wir vorläufig, um seine Isomerie mit der Propylnitrolsäure und zugleich den Mangel saurer Eigenschaften auszudrücken, als „Propyl-Pseudonitrol“ bezeichnen wollen, löst man Pseudonitropropan in einem Stöpselgefäss in concentrirter wässriger Kalilauge (wobei starke Erwärmung statt hat), fügt etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzu und lässt allmählig und unter Abkühlung verdünnte Schwefelsäure zufließen. Die Flüssigkeit, welche nun sogleich schön dunkelblau wird, scheidet die Verbindung an der Oberfläche zunächst als halb feste, wohl durch absorbirte Stickstoffoxyde tief blau gefärbte Masse ab; nachdem man vollständig angesäuert und noch Wasser zur Lösung des schwefelsauren Kaliums zugegeben, schüttelt man kräftig um, wobei die halb feste Masse zu festen, nur noch schwach bläulich gefärbten Flocken wird; die letzte Spur von Färbung entfernt man durch Uebersättigen mit Kali und abermaliges Umschütteln. So erhält man die Verbindung als schneeweisses, krystallinisches Pulver, das sich zwischen den Fingern sandig anfühlt. Filtrirt, gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, ist es sogleich chemisch rein; Umkrystallisiren ändert seinen Schmelzpunkt nicht mehr und kann nur dazu dienen, es in Gestalt schöner glänzender Krystalle zu erhalten. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_3H_6N_2O_3$ .	Gefunden.
C 30.51	30.42
H 5.08	5.31
N 23.73	23.66
O 40.68	—

Wenn wir auch über die Constitution dieses Körpers bis jetzt noch keine Ansicht äussern können, so steht hiernach doch seine Isomerie mit der Propylnitrolsäure fest; derselbe entsteht nach der nämlichen empirischen Gleichung wie jene:



Die Ausbeute beträgt 70 pCt. des angewandten Pseudonitropropan, wenn man dieses rein anwendet; viel geringer ist sie aber bei der Verarbeitung des aus den Mittelfractionen durch alkoholisches Natron gefällten Natriumsalzes, da dieses sich nämlich für sich sehr rasch zersetzt. Schüttelt man gar aus den Mittelfractionen den Nitrokörper durch wässrige Kalilauge aus und behandelt diese Lösung mit Kaliumnitrit, so ist das Produkt sowohl qualitativ als quantitativ

<sup>1)</sup> Aus den alkoholischen Laugen, von denen das Natriumsalz mit der Pumpe abfiltrirt ist, scheidet Wasser den Salpetrigäther frei vom Nitrokörper ab. Den Siedepunkt des Aethers fanden wir, in Uebereinstimmung mit Silva, der ihn zuerst darstellte, bei ca. 44° C.

höchst unbefriedigend. Eine sorgfältige Fraktionirung des anzuwendenden Nitrokkörpers ist daher unerlässlich.

Das Pseudonitrol ist durch sehr hervorstechende Eigenschaften characterisirt. In Wasser und Alkalilauge unlöslich, wird es, wie schon mitgetheilt, von erwärmtem Alkohol (kalter Alkohol löst nur wenig) oder Chloroform zu prachtvoll blauen Lösungen aufgenommen; die concentrirte alkoholische Lösung gleicht einer ammoniakalischen Kupferlösung; beim freiwilligen Verdunsten scheidet sie den Körper in blendend weissen glänzenden Krystallen ab; doch verflüchtigt hierbei sich stets ein grosser Theil der Substanz mit den Alkoholdämpfen. Aether löst nur Spuren, doch ebenfalls mit blauen Farben. Die Verbindung besitzt einen stechenden, die Augen reizenden Geruch. In Capillarröhrchen erhitzt, bläut sie sich bei  $73^{\circ}$  und schmilzt bei  $76^{\circ}$  zu einer tief blauen Flüssigkeit, die nur bei raschem Erkalten wieder erstarrt, bei längerem Erwärmen aber unter lebhafter Gasentwicklung sich in ein hellgrünes, nicht mehr erstarrendes Oel verwandelt. Der Schmelzpunkt  $76^{\circ}$  wurde bei verschiedenen, direct erhaltenen oder aus Alkohol umkrystallisirten Präparaten constant gefunden.

Lassen schon die äusseren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse den Körper von der in Wasser, Alkohol, Aether äusserst löslichen, in Alkalien sich zu rothen Salzen lösenden Propylnitrolsäure in jeder Beziehung total abweichend erscheinen, so zeigt sich ein gleicher Unterschied in den meisten chemischen Reactionen.

Während die Nitrolsäuren, mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, heftig und unter Aufkochen zersetzt werden, wirkt das Amalgam auf das im Wasser vertheilte Pseudonitrol weder in alkalischer, noch saurer Lösung ein; dagegen wird die blaue alkoholische Lösung bei gelindem Erwärmen mit Natriumamalgam allmählig entfärbt unter Abscheidung eines weissen flockigen Natronsalzes und Abspaltung von salpetrigsaurem Salz.

Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung; bei gelindem Erwärmen findet reichliche Entbindung eines die Flamme erlöschenden Gases statt (Nitrolsäuren geben reines Stickoxydul).

Beim Kochen mit Wasser tritt anfänglich Blaufärbung ein, dann destillirt die Substanz leicht mit den Wasserdämpfen über. Hierbei wird ein Theil unter Abgabe rother Dämpfe zersetzt.

Wässrige Alkalien sind in der Kälte völlig wirkungslos. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung zunächst wieder unter Blaufärbung, entwickelt darauf unter Aufschäumen Ströme von Stickstoff und wird zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die reichlich salpetrigsaures Salz enthält.

Wir hoffen, dass es uns gelingen wird, durch genaues Verfolgen dieser verschiedenen und sehr characteristischen Umsetzungen über die Constitution der Verbindung Aufklärung zu erhalten. Wir be-

schäftigen uns ferner mit der Darstellung homologer Pseudonitrole, die wir aus höheren secundären Nitrokörpern zu erhalten hoffen.

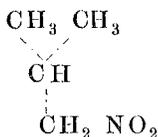
Zürich, den 5. Juni 1874.

### 235. Eugen Demole: Zur Constitution des Nitrobutans.

Dreizehnte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 11. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem habe ich das durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodisobutyl entstehende Nitrobutan beschrieben. Es schien wichtig zu prüfen, ob dieser Körper noch ein Isobutylderivat sei, also die Constitution



besitze, oder ob, ähnlich wie bei den bekannten Versuchen Linne-  
manns, eine Isomerisirung des Alkoholradicals stattgefunden habe.  
Diese Aufgabe konnte als gelöst betrachtet werden, wenn der Kör-  
per sich als ein primärer Nitrokörper erwies und wenn er sich zu-  
dem in Isobuttersäure überführen liess. Hr. Prof. V. Meyer hat  
in Gemeinschaft mit den HH. Locher und Tscherniak gezeigt,  
dass primäre Nitrokörper gewisse, durch die Anwesenheit der  
Gruppe  $\text{CH}_2 \text{ NO}_2$  bedingte Derivate liefern. So ist die Bildung einer  
Nitrolsäure für primäre Nitrokörper charakteristisch. In der That  
geben Nitronäthan — Methan — Propan leicht die so leicht erkenn-  
baren Nitrolsäuren, während Pseudo-Nitropropan eine solche nicht  
erzeugt. Das Nitrobutan verhält sich gegen salpetrige Säure genau  
wie die kohlenstoffärmeren primären Nitrokörper. In Kalilauge gelöst  
und mit Kaliumnitritlösung versetzt giebt es auf Zusatz von verdün-  
neter Schwefelsäure sofort die für die Bildung der Nitrolsäuren charak-  
teristische blutrothe Färbung, die bei weiterem Säurezusatz verschwin-  
det. Der hierbei gebildete Körper wurde der sauren Flüssigkeit durch  
Aether entzogen und dieser verdunstet. Die Butylnitrolsäure krystal-  
lisirt indessen nicht, wie ihre niedrigeren Homologen, sondern hin-  
terbleibt beim Verdunsten des Aethers als Syrup. Etwa beigemengtes  
Nitrobutan konnte leicht durch längeres Stehenlassen über Schwefel-  
säure entfernt werden, wobei die nicht flüchtige Nitrolsäure zurück-  
bleibt. Ich hatte mich nämlich durch einen Versuch überzeugt, dass  
das Nitrobutan, obwohl erst bei 137—140 siedend, doch bei gewöhn-  
licher Temperatur so flüchtig ist, dass es beim Stehen über Schwefel-  
säure von dieser mit grosser Geschwindigkeit vollständig absorbirt wird.