

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

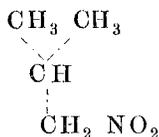
Zürich, den 5. Juni 1874.

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.

Einen Körper von der Zersetzbarkeit einer Nitrolsäure, wenn er, wie in diesem Falle, nicht krystallisirt, zu reinigen, dürfte kaum möglich sein. Ich verzichtete daher auf eine Analyse der Butylnitrolsäure, und begnügte mich, sie an den charakteristischen Reactionen der Nitrolsäuren als solche zu erkennen. In der That zeigte sie die erwarteten Reactionen; mit Alkalien färbte sie sich sofort orange-roth, die Lösung ward durch Säure wieder entfärbt. Die in möglichst wenig Ammoniak gelöste Nitrolsäure gab mit Silbernitrat einen orangefarbenen, sich rasch unter Bildung von Nitrit zersetzenden Niederschlag. Hr. V. Meyer hat ferner gezeigt, dass die Nitrolsäuren mit Schwefelsäure in Stickoxydul und die Fettsäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt zerfallen. Wenn die vorliegende Verbindung, wie ich annahm, Isobutylnitrolsäure enthält, so musste also daraus Isobuttersäure entstehen. In der That wirkt die Substanz auf concentrirte Schwefelsäure unter stürmischer Gasentwicklung sehr heftig ein. Die erhaltene Lösung, mit viel Wasser verdünnt und destillirt, gab Isobuttersäure. Das wässrige Destillat ward mit Calcium carbonat neutralisirt und daraus durch Filtriren und Eindampfen ein Kalksalz erhalten, das in Prismen krystallisirte, und sich viel leichter in heissem als kaltem Wasser löste (also jedenfalls keine normale Buttersäure enthielt). Mit Silbernitrat gefällt, gab seine Lösung ein gut krystallisirendes Silbersalz, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ergab:

Ber. für isobuttersaures Silber.	Gefunden.
Ag 55.38	54.68.

Bromnitrobutan.

Die HH. V. Meyer und Tscherniak haben gezeigt, dass die primären Nitrokohlenwasserstoffe, beim Behandeln ihrer Kaliumsalze mit 1 Mol. Brom, ein Gemenge von Nitrokohlenwasserstoff und von Mono- und Dibromderivat desselben abscheiden, während ein secundärer Nitrokörper, wie Pseudonitropopan, hierbei sogleich ein reines und zwar neutrales Monobromderivat giebt. Der Versuch belehrte mich, dass auch in dieser Beziehung das Nitrobutan sich vollkommen den primären Nitrokörpern anschliesst.

Nitrobutan ward in der äquivalenten Menge Kali gelöst und unter Abkühlen 1 Mol. Brom allmählich zugefügt. Es schied sich ein schweres Oel von stechendem Geruche ab, das, nach dem Waschen und Trocknen, ganz inconstant von 135 — 190° siedete. Durch oftmaliges Fractioniren wurde daraus eine gewisse Menge Nitrobutans, eine höher siedende bromhaltige Mittelfraction und eine Fraction von 170—190° siedend abgeschieden. Die Erscheinungen sind also genau dieselben wie beim Nitroäthan und primären Nitropopan. Die brom-

haltige Mittelfraction löste sich grösstentheils leicht und unter Erwärmung in Kalilauge, während Nitrobutan darin sich nur langsam löst. Auf die Reindarstellung des offenbar darin enthaltenen Monobromnitrobutans, welche nur durch oftmalige Fractionirung möglich gewesen wäre, musste ich, da mir nur noch eine bescheidene Menge zur Disposition stand, verzichten. Mit grosser Leichtigkeit aber gelingt die Isolirung des Dibromprodukts. Nach den früheren Untersuchungen von V. Meyer durfte ich voraussetzen, dass das Dibromid in Kali unlöslich sei. In der That, als ich die obere Fraction (170 bis 190) mit concentrirter Kalilauge schüttelte, gab sie nur wenig an das Alkali ab und das zurübleibende Oel erwies sich als Dibromnitrobutan. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4 H_7 Br_2 NO_2$.	Gefunden.
Br 61.30	61.26.

Das Dibromnitrobutan siedet bei 180 bis 185°; wie alle bisher bekannten gebromten Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe bildet es ein schweres, in Wasser unlösliches Oel, welches einen stechenden Geruch besitzt und dessen Dämpfe die Augen angreifen.

Durch die angeführten Versuche glaube ich das Nitrobutan als primären Nitrokörper charakterisirt zu haben. Die Bildung der Isobuttersäure zeigt ferner, dass das darin enthaltene Alkoholradical das des Gährungsbutylalkohols ist. Die oben aufgestellte Constitutionsformel desselben dürfte hiernach wohl als bewiesen anzusehen sein¹⁾.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juni 1874.

236. H. Hübner: II. Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 11. Juni.)

1) Ueber Thihydrobenzoësäure, Dithiobenzoësäure und Bromthihydrobenzoësäure von Fr. Frerichs.

Von Hübner und Upmann²⁾ ist früher die Thihydro- und Dithiobenzoësäure untersucht worden.

Diese Untersuchung bedurfte aber nach zwei Richtungen hin einer Wiederholung, da erstens der Ausgangspunkt zu jener Untersuchung nicht unzweifelhaft genug aus nur einer Sulfibenzoësäure bestand, und zweitens das Verhalten der untersuchten Thihydrobenzoësäure darauf hinwies, dass sie mit Dithiobenzoësäure verunreinigt sei.

¹⁾ In Folge eines Druckfehlers in meiner vorigen Abhandlung gewinnt es den Anschein, als habe ich den Siedepunkt des Jodbutyls zu 106—110 angegeben. Dies ist der des Jodbutylalkohols; das von mir verwandte Jodbutyl kochte bei 118—122°.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1870, 291.