

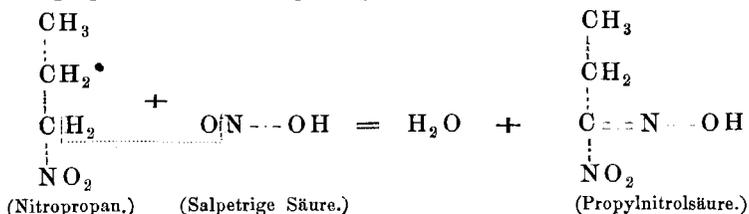
weiterer Betrachtung in dem Fall von zwei isomeren Benzonitrilaniliden unmöglich sein muss, welche Structurformel wir ihnen auch geben wollen.

Steevens' Hospital Laboratory, Dublin.

436. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Pseudonitrole.

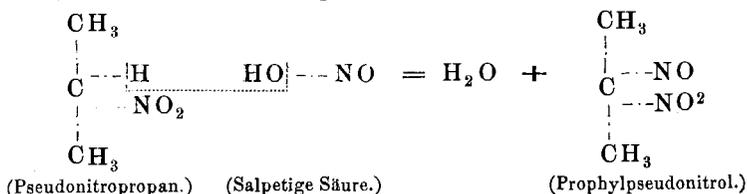
(Eingegangen am 12. Novbr.)

In mehreren, im Laufe des letzten Sommers ausgeführten Arbeiten¹⁾ haben wir gezeigt, dass diejenigen Nitrokohlenwasserstoffe, welche die NO_2 -Gruppe in Verbindung mit CH_2 enthalten, also die primären Nitrokörper, bei Einwirkung der salpetrigen Säure die sogen. Nitrolsäure liefern, deren Entstehung (z. B. für das normale Nitropropan) der Gleichung entspricht:



Alle bisher bekannten primären Nitrokörper, Nitromethan-, Aethan, primäres Nitropropan, primäres Nitrobutan und primäres Nitropentan zeigen diese Reaction, wie theilweise in diesen Berichten mitgetheilt ist, theilweise in einer an die Redaction von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung beschrieben wird²⁾.

Ein ganz verschiedenes Verhalten zeigte der einzige bisher bekannte secundäre Nitrokörper, das Pseudonitropropan. Nach der nämlichen empirischen Gleichung lieferte es einen, von der isomeren Propylnitrolsäure in jeder Beziehung total verschiedenen, von sauren Eigenschaften freien Körper, welchen wir „Propylpseudonitrol“ nannten, und dessen Entstehung man durch die Gleichung:



ausdrücken kann.

¹⁾ Diese Berichte VII, 670, 786, 1137.

²⁾ Es wird daselbst eine frühere, irrthümliche Angabe über das Nitropentan berichtigt und gezeigt werden, dass dieser (aus Gährungsamyljodür bereitete) Nitro-

Es schien uns nun von grossem Interesse, zu erfahren, ob allgemein in dem Verhalten gegen salpetrige Säure die secundären Nitrokörper eine solche prinzipielle Verschiedenheit gegenüber den primären zeigen würden; ob also allgemein die Bildung der Pseudonitrole für die secundären Nitrokörper ebenso charakteristisch ist, wie die der Nitrolsäuren für die primären. Dies zu entscheiden schien uns um so wichtiger, als bei den äusserst auffallenden Farbenercheinungen, die sowohl die Bildung als alle Veränderungen des Propylpseudonitrols begleiten, so ein Weg gefunden werden konnte, um durch leicht zu beobachtende und charakteristische Farbenreactionen ein Alkoholradikal als ein secundäres zu charakterisiren.

Der Versuch hat diese Hoffnung vollkommen bestätigt. Zur Darstellung eines weitem secundären Nitrokörpers gingen wir von dem, aus Erythrit entstehenden secundären Jodbutyl aus, welches wir in der gewöhnlichen Weise mittelst salpetrigsauren Silbers in Nitrobutan verwandelten.

Bei der Schwierigkeit, grössere Mengen von Erythrit zu beschaffen, mussten die Versuche in etwas kleinerem Maassstabe ausgeführt werden. Wir verwandten im Ganzen 120 Gr. secundäres Jodbutyl, welches mit 150 Gr. trockenem Silbernitrit, das mit dem gleichen Gewicht ausgeglühten Sandes vermischt war, in bekannter Weise behandelt wurde. Die Reaction verläuft unter lebhafter Erhitzung und es entweicht dabei eine gewisse Menge eines durch Brom zu einem farblosen Oele condensirbaren Gases (normales Butylen). Durch Abdestilliren des Produktes im Oelbade erhielten wir 39 Gr. eines auf Wasser schwimmenden, hellgelben und sehr beweglichen Oels, von eigenthümlich pfeffermünzähnlichem Geruche, in welchem wir nach früheren Erfahrungen, ein Gemenge von secundärem Nitrobutan und secundärem Butylnitrit erwarten durften. In der That beginnt das Produkt bei etwa 60° zu sieden und das Thermometer steigt stetig bis über 140° C. Die Masse verrieth sich also als ein Gemenge, wie solche regelmässig aus AgNO_2 und den Alkoholjodüren erhalten werden. Die Trennung durch fractionirte Destillation erwies sich als äusserst schwierig, da selbst nach vielfachem Fractioniren die Bestandtheile sich nur langsam sonderten. Sie wurde noch dadurch erschwert, dass bei einer jeden Destillation eine, allerdings nur geringe Zersetzung eintrat, so dass in den Fractionirgefässen schliesslich immer bräunliche Rückstände blieben. Da die uns zur Disposition stehende Menge für eine anhaltende systematische Fractionirung nicht eben beträchtlich war, und überdies für die Dar-

körper sich, wie alle übrigen primären Nitrokörper, in das Kaliumsalz überführen lässt, dessen Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die für die primären Nitrokörper charakteristische Rothfärbung und Nitrosäurebildung zeigt.

V. M.

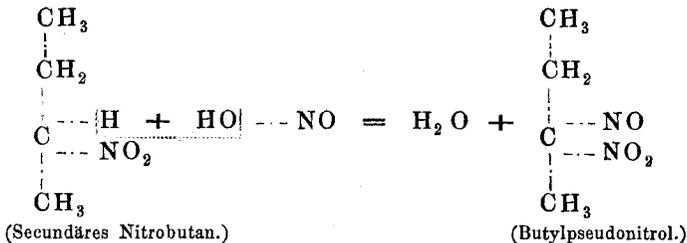
stellung des Pseudonitrols eine vollkommene Isolirung des Nitrokörpers nicht erforderlich ist, so verzichteten wir, um nicht durch die häufigen Destillationen gar zu viel Material zu verlieren, auf die völlige Reindarstellung des Nitrokörpers und können von diesem nur anführen, dass er ein farbloses, durchsichtiges Oel von eigenthümlichem, charakteristischem Geruche bildet, welches um 140° C siedet.

Zur Ueberführung des Pseudonitropropans in das ihm entsprechende Pseudonitrol hatten wir (diese Ber. VII, 786) den Nitrokörper in Kali gelöst, die Lösung mit Kaliumnitrit vermischt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich das Propylpseudonitrol unter Erwärmung und prachtvoller Blaufärbung der Flüssigkeit als halbgeschmolzene, blaue, beim Erkalten zu einem weissen Pulver erstarrende Masse abschied. Ganz die gleiche Erscheinung beobachteten wir beim secundären Nitrobutan. Wir verwandten zur Gewinnung des Pseudonitrols die oberhalb 120° siedenden Fractionen, deren Hauptmenge um 140° kochte, und die also vorwiegend aus Nitrobutan bestanden. Diese wurden mit einem Gemisch von concentrirter Kalilauge und Kaliumnitrit so lange geschüttelt, als sich noch von dem Oele löste, bis also das oben schwimmende, indifferente Oel sein Volum nicht mehr verringerte. Man muss das Schütteln ziemlich lange fortsetzen, da das secundäre Nitrobutan, wie sein Isomeres, das von Demolè¹⁾ beschriebene primäre Isonitrobutan, nur schwach saure Eigenschaften besitzt und sich daher nur langsam in Kali auflöst. Das aufschwimmende Oel wurde entfernt und die kalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Genau wie bei dem Versuche mit secundärem Nitropropan nahm dieselbe sogleich eine tiefblaue Farbe an, die Mischung erwärmte sich und schied eine blaue geschmolzene Masse ab, die beim Erkalten zu kaum noch gefärbten, harten Kuchen erstarrte. Dieselben wurden zerrieben und mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. So behandelt stellt die Substanz ein rein weisses, amorphes Pulver dar, welches dem Propylpseudonitrol in jeder Beziehung zum Verwechseln gleicht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4 H_8 N_2 O_3$. Zur Reinigung für die Analyse wurde es in kaltem Chloroform gelöst, — es löst sich darin unter starker Abkühlung leicht und reichlich — filtrirt, und die Lösung, welche genau das Ansehn einer concentrirten, ammoniakalischen Kupfervitriollösung hat, der Verdunstung überlassen; die daraus anschliessenden, blendend weissen Krystalle wurden mit kaltem Aether, der nur wenig davon löst, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte VII, 709, 790.

Berechnet für $C_4 H_8 N_2 O_3$.	Gefunden.
C 36.36	36.58
H 6.06	6.36
N 21.21	21.52
O 36.37	—

Die Substanz ist also dem Propylpseudonitrol homolog, und wir bezeichnen dieselbe als Butylpseudonitrol. Seine Entstehung kann, analog der der Propylverbindung, durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Die Substanz theilt mit dem Propylpseudonitrol vor Allem die auffallende Eigenthümlichkeit, nur im festen Zustande weiss, im flüssigen dagegen immer blau zu erscheinen. Beim Erwärmen schmilzt sie zu einer Flüssigkeit von der Farbe der Kupferlasur. Einige Zeit der Schmelztemperatur ausgesetzt, zersetzt sie sich unter Gasentwicklung; kühlt man aber die blau geschmolzene Masse rasch ab, so erstarrt sie wieder zu einer weissen Krystallmasse. Dieselbe Farbenwandlung zeigt sich im Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, löst sie sich, wie schon erwähnt, leicht in kaltem Chloroform mit tiefblauer Farbe und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in weissen, durchsichtigen Prismen wieder ab. Alkohol und Aether lösen in der Kälte nur wenig und färben sich daher, auf die Substanz gegossen, nur hellblau; bei gelindem Erwärmen lösen sie die Substanz indess reichlich mit entsprechend intensiver Farbe; auch aus diesen Lösungsmitteln erhält man beim Verdunsten die Substanz wieder vollkommen weiss, immer aber mit merklichem Verlust, indem ein Theil der Substanz in der Auflösung sich zersetzt und mit dem Dampfe des Lösungsmittels sich verflüchtigt. Die Substanz besitzt einen stechenden Geruch, genau wie das Propylpseudonitrol, und man sieht, dass sie mit diesem überhaupt in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit zeigt; die einzigen bemerkbaren Unterschiede sind die der Zusammensetzung und des Schmelzpunktes. Propylpseudonitrol schmilzt bei 76° , während der Schmelzpunkt des Butylpseudonitrol 58° ist; dieser wurde für Präparate verschiedener Darstellung und für die amorphe, wie die aus Chloroform umkrystallisirte Substanz constant gefunden.

Die Ausbeute an Butylpseudonitrol ist eine günstige: man erhält ungefähr die dem angewandten Nitrobutan gleiche Menge an reinem, trocknen Pseudonitrol.

Unsere Untersuchungen haben somit gezeigt, dass die Bildung der Pseudonitrole eine für die secundären Nitrokörper charakteristische Reaction ist; wie die primären durch die Bildung der so leicht erkenntlichen Nitrolsäuren, so sind die secundären Nitrokörper durch die der Pseudonitrole gekennzeichnet. Da nun die Bildung der Nitrolsäuren, nach ihrer Constitution, nur durch die Anwesenheit der Gruppe $\text{CH}_2 \text{--- NO}_2$, die der Pseudonitrole durch die Gruppe --- CHNO_2 — ermöglicht wird, so folgt, dass die tertiären Nitrokörper weder Nitrolsäuren noch Pseudonitrole liefern können, sondern durch salpetrige Säure garnicht angegriffen werden, wie dies denn in der That durch den Versuch bestätigt wird ¹⁾.

437. Victor Meyer und J. Locher: Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole und Alkoholradicale durch Farbenreactionen.

(Eingegangen am 12. November.)

Die unter dem Namen der „Nitrolsäuren“ und der „Pseudonitrole“ beschriebenen Körperklassen geben, wie aus der vorstehenden Abhandlung ersichtlich ist, ein Mittel an die Hand, welches gestattet, die primären, secundären und tertiären Alkoholradicale durch sehr auffallende Farbenreactionen zu unterscheiden, ähnlich wie man nach A. W. Hofmann bei den Aminen die Zahl der mit dem Stickstoff verbundenen Radicale durch charakteristische Geruchsreactionen zu bestimmen gewohnt ist. Handelt es sich darum, zu entscheiden, ob ein Jodür der Reihe $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{J}$ ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält, so braucht man dasselbe nur mit Silbernitrit zu destilliren und das Destillat mit Kali und salpetriger Säure zu behandeln. Erhält man hierbei eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt sicher ein primäres, erhält man eine Blaufärbung, so liegt ebenso gewiss ein secundäres Alkoholradical vor; das Ausbleiben einer jeden Färbung endlich beweist, dass das vorliegende Alkoholradical ein tertiäres ist. — Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher sich Alkohole in Jodüre und diese wiederum in Nitrokörper umwandeln lassen, lag der Gedanke nahe, dass sich die beobachteten Farbenercheinungen mit Vortheil

¹⁾ Tscherniak, Berichte VII, p. 962; vgl. ferner die demnächst in Liebig's Annalen erscheinende Abhandlung über die Nitrolsäuren.