

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.

würden benutzen lassen, um noch mit sehr kleinen Mengen die primären, secundären und tertiären Jodüre, und somit auch die Alkohole zu unterscheiden, zumal für das Hervorrufen jener Reactionen die Reindarstellung des Nitrokörpers unnöthig ist. Wir haben in der That gefunden, dass eine Menge von 0.3 bis 0.5 Gr. eines Jodürs $C_nH_{2n+1}J$ genügt, um mit aller Schärfe zu entscheiden, ob es der primären, secundären oder tertiären Reihe angehört.

Bei den kohlenstoffärmeren Jodüren (der Methyl- bis zur Propylreihe), bei welchen die Umwandlung in Nitrokörper sehr glatt geht, genügen 0.3 Gr. zur Herstellung der charakteristischen Farbe vollkommen. Bei den kohlenstoffreicheren, namentlich den secundären und tertiären, bei welchen neben der Bildung des Nitrokörpers stets Abspaltung von Alkylenen C_nH_{2n} (Butylen etc.) statt hat, ist 0.5 Gr. Jodür erforderlich. Hat man es mit sehr kohlenstoffreichen secundären und tertiären Jodüren zu thun; so dürfte vielleicht die Anwendung von Mengen bis zu 1 Gr. oder darüber sich empfehlen. Doch haben wir Fälle, bei denen dies nöthig wäre, bisher nicht beobachtet. Für die Ausführung des Versuchs haben wir folgendes Verfahren zweckmässig befunden: In ein Destillirkölbchen von wenigen CC. Inhalt mit seitlich angeblasenem etwa 4—5 Zoll langem Rohr bringt man eine kleine Menge trocknes Silbernitrit (das Doppelte vom Gewicht des Jodürs), das man mit seinem gleichen Volum feinen, weissen Sandes innig verrieben hat. Man fügt nun das Jodür hinzu, wartet einige Augenblicke, bis die von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction eingetreten, destillirt darauf über freier Flamme ohne Kühler ab und fängt das Destillat in einem engen Proberöhrchen auf. Man erhält ein aus mehreren Tropfen bestehendes Destillat, welches die charakteristischen Reactionen mit grösster Schärfe zeigt.

Belegversuche.

A. Primäre Reihe.

I. 0.3 Gr. Jodmethyl wurden in der beschriebenen Weise mit 0.6 Gr. $AgNO_2$ destillirt. Das aus etwa 4 Tropfen bestehende Destillat wurde mit ca. dem 3fachen Volum einer Auflösung von Kaliumnitrit in concentrirter Kalilauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die ersten Tropfen bewirkten eine intensiv dunkelrothe Färbung; durch weiteren Zusatz verschwand dieselbe, und die farblose Flüssigkeit gab nun, mit Kali versetzt, wieder die rothe Färbung, die sich durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali beliebig oft aufheben und wiederherstellen liess. Das Jodür war also in der augenfälligsten Weise als ein primäres characterisirt.

II. 0.3 Gr. Jodäthyl, mit 0.6 Gr. $AgNO_2$ behandelt, gaben genau dieselbe Reaction.

III. 0.3 Gr. normales Jodpropyl gab genau dieselbe Reaction.

IV. 0.3 Gr. primäres Isobutyljodür gab unter merklicher Isobutylenentwicklung ein geringes Destillat, das die Reaction eben noch deutlich, aber nicht schön zeigte. 0.5 Gr. gaben dagegen die Reaction in vollkommen scharfer Weise.

B. Secundäre Reihe.

I. 0.3 Gr. secundäres Jodpropyl wurden in der beschriebenen Weise mit 0.6 Gr. Silbernitrit destillirt und das Destillat mit der Auflösung von Kaliumnitrit in Kalilauge geschüttelt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nahm die Flüssigkeit sogleich eine tiefblaue Farbe an, die auf Zusatz von Kalilauge sich nicht veränderte. Durch Schütteln mit Chloroform wurde die wässrige Lösung entfärbt, und das Chloroform sank als tiefblaue Schicht zu Boden. Noch brillanter gestaltete sich der Versuch bei Anwendung von 0.5 Gr. Isopropyljodid. Hier konnte man die Abscheidung des blauen, halbfesten, beim Erkalten erstarrenden Propylpseudonitrols deutlich beobachten. Das Jodür hatte sich also in der unzweifelhaftesten Weise als ein secundäres zu erkennen gegeben.

II. 0.5 Gr. secundäres Jodbutyl (aus Erythrit) gaben (unter Entwicklung von etwas Butylen) genau dieselbe Reaction. Es empfiehlt sich hierbei, will man die Abscheidung des Pseudonitrols gut beobachten, den nach dem Schütteln auf der Lauge schwimmenden Oeltropfen mit einer Capillarpipette abzuheben und zu entfernen.

C. Tertiäre Reihe.

0.5 Gr. tertiäres Jodbutyl (dargestellt durch Einleiten von Isobutylen in rauchende Jodwasserstoffsäure und Reinigung des Produktes durch Rectification) gaben, mit 1 Gr. Silbernitrit destillirt, unter Entwicklung von Isobutylen, ein durch etwas Jod gefärbtes Destillat. Dasselbe wurde mit der Kali-Kaliumnitritlösung geschüttelt, Schwefelsäure zugefügt und die durch abgeschiedenes Jod sich dunkel färbende Lösung mit Kalilauge versetzt. Es wurde sofort eine farblose Lösung erhalten. Der Versuch, mit 1 Gr. Jodür wiederholt, ergab genau dasselbe Resultat. Es zeigte also der Versuch in augenfälligster Weise, dass man es weder mit einem secundären noch primären Jodür zu thun hatte.

Da andere secundäre und tertiäre Jodüre nicht in unserem Besitze sind, so haben wir weitere Versuche noch nicht angestellt, zweifeln indess nach obigen Erfahrungen nicht, dass solche dieselben Ergebnisse liefern würden. Sehr dankbar werden wir denjenigen Fachgenossen sein, die, im Besitze anderer, namentlich secundärer oder tertiärer Jodüre, uns Proben davon zur Untersuchung übersenden wollten.

Wir wollen noch hinzufügen, dass man bei den kohlenstoffrei-

cheren Verbindungen, da deren Nitroderivate, wie die Nitrobutane und das Nitropentan, nur schwach saure Eigenschaften besitzen, das Schütteln mit der Kaliumnitrit-Kalilösung etwas längere Zeit (ungefähr eine Minute) fortsetzen muss, während bei den ersten Gliedern, (Methyl-, Aethyl- und Propylreihe) das Destillat nur wenige Sekunden mit der Lauge geschüttelt zu werden braucht.

Dass die Reaction auf andere Alkoholjodüre, als solche der Reihe $C_n H_{2n+1} J$ anwendbar ist, ist vor der Hand nicht erwiesen und erscheint jedenfalls zweifelhaft; in der aromatischen Reihe ist sie nicht anwendbar, da Benzyljodür mit Silbernitrit unter Entwicklung von NO ein stickstofffreies Destillat liefert.

Die beschriebenen Versuche setzen uns in den Stand, unter Anwendung von nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Gr. eines Jodürs der Reihe $C_n H_{2n+1} J$, in wenigen Minuten mit aller Schärfe die Frage zu entscheiden, ob dasselbe ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält. Da nun die Umwandlung der Alkohole in Jodüre eine fast quantitativ glatte ist, und, wegen des hohen Atomgewichts des Jods, $\frac{1}{2}$ Gr. Jodür sich meist aus einer viel kleineren Menge Alkohol bildet, so lässt sich leicht ermessen, mit welch' geringen Mengen eines Alkoholes man künftig im Stande sein wird, denselben mit Schärfe in Bezug auf seine Zugehörigkeit zu einer der 3 Alkoholklassen zu characterisiren.

438. Paul Jannasch und A. Dieckmann: Ueber Aethyltoluol.

(Eingegangen am 13. November.)

Im weiteren Zusammenhang mit der Darstellung und dem Studium reiner Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, womit der eine von uns seit einiger Zeit beschäftigt, erschien der synthetische Aufbau des Aethyltoluols aus Parabromtoluol als eine der zunächst vorzunehmenden Untersuchungen. Im Folgenden erlauben wir uns, die vorläufigen Ergebnisse dieser Arbeit zur Mittheilung zu bringen.

Die Synthese des Aethyltoluols aus Parabromtoluol, Jodäthyl und Natrium geschah unter den als bekannt vorauszusetzenden Verhältnissen. Die Reaction verläuft vielleicht etwas träger, als die bei der Einführung von Methyl, im Uebrigen beobachtet man eben die gewöhnlichen, solchen Synthesen eigenen Erscheinungen. Als Lösungsmittel kam, gemäss den bei der Synthese des Paraxylol (Annalen Chem. Pharm. 171, 79) gemachten Erfahrungen, wiederum reines Benzol in Anwendung. Vor Allem muss man es vermeiden, irgendwie grössere Mengen von Parabromtoluol auf einmal zu zersetzen; man vermindert damit die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ganz wesentlich, während durchschnittlich ein ungleich günstigeres Resultat erzielt wird, sobald man sich mit Quantitäten von 25 bis 30 Gr. begnügt.