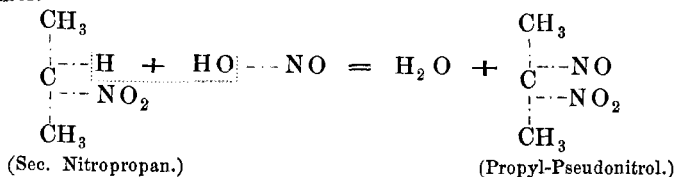


der oben beschriebenen Metadiamidodiphensäure entsprechende Ortho-säure ist, was ich später genauer zu beweisen gedenke. Ferner beabsichtige ich auch noch, aus der Parahydrazobenzoësäure die Paradiamidodiphensäure darzustellen.

462 Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Constitution der Pseudonitrole.

(Eingegangen am 29. November.)

An den beiden, bisher einzig bekannten secundären Nitrokörpern, dem secundären Nitropropan und -butan, haben wir gezeigt, dass für diese Körperklasse die Bildung der „Pseudonitrole“ bei Einwirkung von salpetriger Säure charakteristisch ist, gerade wie die Bildung der Nitrolsäuren für die primären Nitrokohlenwasserstoffe. Als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution der Pseudonitrole haben wir die Auffassung derselben als Nitro-Nitrosokörper hingestellt, sodass z. B. dem aus sec. Nitropropan und salpetriger Säure entstehenden Propyl-Pseudonitrol die Entstehungs- und Constitutionsformel:

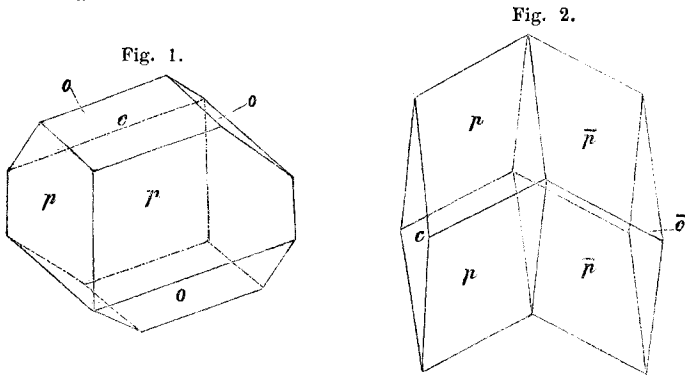


zukommen würde.

Wir haben uns nun bemüht, zur Prüfung dieser Ansicht experimentelles Material zu sammeln. Durch die Arbeiten Baeyer's, sowie Baeyer und Caro's haben wir bereits Kenntniss von einigen Körpern, die die Nitrosogruppe in Verbindung mit Kohlenstoff enthalten, (Nitrosomalonsäure, Violursäure, Nitrosophenol u. s. w.), und wir wissen, dass die Nitrosogruppe derselben durch Reduction in die Amido-, durch Oxydation in die Nitrogruppe übergeführt wird. Um daher die Constitution der Pseudonitrole zu ermitteln, war es wichtig, das Verhalten derselben gegen Reductions- und Oxydationsmittel zu untersuchen.

Wir haben die Versuche an dem im Vergleich zu der Butanverbindung leichter zu beschaffenden Propyl-Pseudonitrol ausgeführt und zu diesem Zwecke eine grössere Menge desselben dargestellt. Wir haben über die Eigenschaften dem früher Gesagten wenig hinzuzufügen; durch langsames Verdunsten seiner (tiefblaugefärbten) Chloroformlösung haben wir es in grossen, absolut farblosen, glasähnlichen Krystallen von vollkommener Durchsichtigkeit erhalten.

Ueber die Krystallform derselben theilt uns Hr. Professor P. Groth, welcher die Güte hatte, die krystallographische Untersuchung derselben in seinem Laboratorium durch Hrn. Dr. Bodewig ausführen zu lassen, Folgendes mit:



Krystallsystem monoklinisch.

Axenverhältniss (Klinodiag.: Orthodiag.: Verticale)

$$a : b : c = 1.2911 : 1 : 0.6772,$$

$$\beta = 61^{\circ}52'.$$

Entweder einfache Krystalle, Fig. 1, prismatisch ausgebildet, Combinationen von $p = \infty P$, $c = o P$, $o = + P$, — oder Zwillinge nach $o P$, nur von p und c umschlossen und nach letzterer Fläche tafelfartig, s. Fig. 2.

Winkel.	Beobachtet.	Berechnet.
$p : p$ vorn	* 82° 35'	—
$p : p$ -	* 108 8	—
$p : o$	116 51	117° 0'
$c : c$	134 52	134 49
$o : o$	* 111 46	—
$p : \bar{p}$	143 37	143 44.

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene (durch c ist eine optische Axe mit starker Dispersion nahe der Mitte des Gesichtsfeldes zu sehen).

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Propylpseudonitrol.

Unsere Hoffnung, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff das Pseudonitrol in ein Diamin (Diamidopropan) zu verwandeln, scheiterte an der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit desselben unter Abspaltung von salpetriger Säure. Zinn und Salzsäure und ähnliche Reductionsmittel wirken auf die Verbindung in der Kälte und bei mässiger Erwärmung nicht ein, und die Anwendung

höherer Temperatur war bei einem Körper, der schon dicht über seinem Schmelzpunkte (76°) unter Entwicklung rother Dämpfe total zerfällt, natürlich ausgeschlossen. Die einzige Möglichkeit, ihn in niedriger Temperatur zu reduciren bot die Einwirkung von Natriumamalgam auf seine alkoholische Lösung. Die tiefblaue Flüssigkeit wird bei ganz gelindem Erwärmen allmählich vollkommen entfärbt, und es scheidet sich ein Salz in weissen Flocken ab, von dem der Alkohol noch einen Theil gelöst enthält. Die Flocken, abfiltrirt und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, erwiesen sich als Natriumnitrit. Das daraus bereitete Silbersalz zeigte alle Eigenschaften und Reactionen des salpetrigsauren Silbers und ergab bei der Analyse:

Berechnet für AgNO_2 .	Gefunden.
Ag 70.13	70.66.

Aus der vom Natriumnitrit abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit liessen sich nur schmierige Substanzen und ein wenig eines ammoniakalisch riechenden Körpers, dagegen keine charakterisirbaren organischen Verbindungen gewinnen.

Viel günstigere Resultate wurden erhalten, als wir versuchten, durch Oxydation die Constitution des Pseudonitrols aufzuklären.

Einwirkung von Chromsäure auf Propyl-Pseudonitrol.

Wie die Nitrosokörper Baeyer's und Caro's durch Oxydation direct 1 Sauerstoffatom addiren und Nitrokörper liefern, so nimmt auch das Propyl-Pseudonitrol bei der Oxydation 1 Atom Sauerstoff auf:



Als Oxydationsmittel wählten wir die energisch wirkende Chromsäure, weil wir erwarten durften, dass diese schon bei niederen Wärmegraden, unter der Zersetzungstemperatur des Pseudonitrols (76°), reagiren würde. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt.

Zur Ausführung desselben verfährt man folgendermassen:

2 Gewichtstheile trockenes, fein gepulvertes Pseudonitrol werden mit 16 Theilen Eisessig übergossen und allmählig unter gelindem Erwärmen $4\frac{1}{2}$ Theile krystallisirte Chromsäure eingetragen. Die Operation erfordert einige Vorsicht. Ganz unterlassen darf man das Erwärmen nicht, da in der Kälte keine Reaction eintritt; erwärmt man aber zu stark, so tritt, wenn die Zersetzungstemperatur des Pseudonitrols (76°) erreicht wird, Entwicklung rother Dämpfe und somit Verminderung der Ausbeute ein. Wird die Operation richtig geleitet, so tritt während ihres Verlaufs keinerlei Gasentwicklung ein. Die Chromsäure wird in kleinen Portionen eingetragen und mit dem Zusatz neuer Mengen gewartet, bis die durch den Farbenwechsel leicht bemerkbare Reduction der Säure stattgefunden hat.

Nach beendigter Reaction giesst man in viel Wasser und stumpft

die Essigsäure durch verdünnte Alkalilauge ab. Das Oxydationsprodukt kann nun leicht durch Ausschütteln mit Aether oder besser durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden. Unterwirft man nämlich die wässrige Flüssigkeit der Destillation, so geht die neue Verbindung mit den ersten Wassertropfen sofort in reinem Zustande über. Sie erstarrt entweder schon im Kühlrohr oder in der Vorlage zu einer blendend weissen, durchscheinenden, campherartigen Krystallmasse. Die Destillationswässer enthalten noch etwas davon gelöst; unterwirft man diese einer zweiten Destillation, so geht das darin Gelöste wieder mit den ersten Wassertropfen über und kann so leicht gewonnen werden. In seltenen Fällen blieb die überdestillirte Substanz unter Wasser noch einige Zeit ölig; trennt man aber dann das Oel vom Wasser, so erstarrt es alsbald zu derselben oben beschriebenen campherartigen Masse.

Es ist interessant, dass man genau dieselbe Substanz, wenn auch natürlich in sehr viel geringerer Menge, durch eine Selbstoxydation beim Erwärmen des Propylpseudonitrols für sich allein erhält. Wird dasselbe im Wasserbade erwärmt, so schmilzt es zunächst zu einer tiefblauen Flüssigkeit, entwickelt dann Ströme von rothen Dämpfen und hinterlässt schliesslich neben Wasser und sehr geringen Mengen einer Nitrosäure ein Oel, welches, mit Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, sich mit den durch Oxydation mittelst Chromsäure erhaltenen Krystallen absolut identisch erwies. Offenbar zerfällt beim Erwärmen ein Theil der Substanz vollständig unter Abgabe von Stickstoffoxyden, welche ihrerseits den noch unzersetzten Theil des Pseudonitrols genau wie die Chromsäure oxydiren.

Dinitropropan.

Die neue Substanz, mit Wasser destillirt und im Exsiccator über Chlorecalcium getrocknet, ist ohne Weiteres chemisch rein. Umkrystallisiren aus Alkohol ändert ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften durchaus nicht mehr. Ihre Zusammensetzung ist die eines Dinitropropan, $C_3H_6N_2O_4$:

	Berechnet.	Gefunden.
C	26.87	27.00
H	4.48	4.92
N	20.90	20.63
O	48.15	—
	100.00.	

Da die Substanz ohne Zersetzung destillirbar ist, so konnte diese Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt werden, welche, im Hofmann'schen Apparate in Anilindampf genommen, ergab:

Dampfdichte berechnet für Luft = 1.

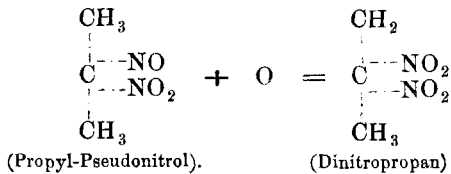
4.64

Gefunden.

4.44.

Das Dinitropropan — mit diesem Namen glauben wir die neue Substanz vorläufig belegen zu dürfen — bildet, wie schon erwähnt, blendend weisse, durchscheinende Krystalle, welche mit dem Campher äusserlich die grösste Aehnlichkeit zeigen. Wie dieser sind sie äusserst leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, und ebenso sublimiren sie trotz ihres hohen Siedepunktes schon bei gewöhnlicher Temperatur so leicht, dass sie z. B., wenn man sie im Exsiccator über Schwefelsäure liegen lässt, in kurzer Zeit vollständig verschwunden sind. Wie die Krystalle des Camphers haften sie aneinander und setzen dem Zerreiben oder Zerdrücken denselben zähen Widerstand entgegen. In Alkohol, Aether, Eisessig etc. ist die Substanz zerfliesslich; in Wasser dagegen nur sehr wenig löslich. Von wässrigen Alkalien wird sie nicht gelöst. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 53° C.; bei langsamem Erkalten erstarrt die im Capillarröhrchen geschmolzene Masse zuweilen so vollkommen glasartig, dass man die erstarrte Substanz von der geschmolzenen durch den blossen Anblick nicht zu unterscheiden vermag. Die Verbindung siedet constant und völlig unzersetzt bei 185° 5 C. (corrigirt; beobachtet 181° 5). Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder zu einer weissen, durchscheinenden Krystallmasse. Ueberhitzung der Dämpfe ist zu vermeiden, da sonst eine, allerdings nur geringe, Zersetzung unter Bildung rother Dämpfe eintritt. —

Die Entstehung des Dinitropropans durch Oxydation des Propylpseudonitrols betrachten wir als eine Bestätigung unserer Auffassung der Pseudonitrole als Nitro-Nitrosoverbindungen, da die Analogie mit dem Verhalten der übrigen bekannten Nitrosoverbindungen augenfällig ist¹⁾. Im Sinne dieser Auffassung drücken wir die Reaction durch folgendes Schema aus:



Dass das Dinitropropan keine sauren Eigenschaften zeigt, während die Mononitropropane von Alkalien leicht gelöst werden, stimmt ebenfalls mit dieser Constitutionsformel, welche keinen Wasserstoff mit der Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom annimmt, vollkommen überein;

¹⁾ Es verdient hier hervorgehoben zu werden, dass die ganz anders constituirte Aethylnitrosäure durch Chromsäure nicht in ähnlicher Art oxydirt werden kann, sondern in niederer Temperatur nicht angegriffen wird, beim Erhitzen damit aber in derselben Weise, wie beim Erwärmen mit andern Säuren zerstört wird.

in gleicher Weise ist, wie von Tscherniak und dem Einen von uns¹⁾ gezeigt worden, das Brom-Pseudonitropropan, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CBrNO}_2 \text{---} \text{CH}_3$, in Alkalien unlöslich, während das gebromte normale Nitropropan, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH Br NO}_2$, eine Säure ist.

Wenn unsere Constitutionsformeln für das Pseudonitrol und Dinitropropan sich als richtig erweisen, so zeigt sich an diesen Körpern in augenfälliger Weise die grosse Unbeständigkeit der Nitrosokörper im Vergleich zu den entsprechenden Nitroverbindungen; während die Pseudonitrole schon beim gelinden Erwärmen im Wasserbade total zerfallen, kann das Dinitropropan bei der hohen Temperatur von 185° völlig unzersetzt destillirt werden. Es erinnert dies an die auffallende Thatsache, dass das Tetranitromethan Schischkoff's unzersetzt flüchtig ist.

Wir sind damit beschäftigt, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dinitropropan zu untersuchen. Gleichzeitig sind Versuche zur Reduction von Schischkoff's Tri- und Tetranitromethan in Angriff genommen.

Zürich, den 27. November 1874.

463. B. Aronheim: Kurze Notiz in Betreff des Allylkohols aus rohem Holzgeist.

(Eingegangen am 30. November.)

Bezugnehmend auf die im vorigen Hefte der „Berichte“ S. 1493 zum Druck gelangte Abhandlung der HH. M. Grodzky und G. Krämer, erlaube ich mir die Mittheilung, dass ich die Untersuchung über den Allylkohol nicht fortzusetzen gedenke, da mir die Identität desselben mit dem gewöhnlichen Allylkohol hinreichend erwiesen scheint und andere Untersuchungen meine Zeit in Anspruch nehmen.

Carlsruhe, 28. November 1874.

464. Peter Griess: Notiz über Diazo-Amidverbindungen.

(Eingegangen am 2. December.)

Unter den bezüglichen Namen Diazobenzol-Amidobrombenzol und Diazobrombenzol-Amidobenzol, habe ich schon vor längerer Zeit zwei, nach derselben empirischen Formel $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{Br N}_3$ zusammengesetzte, Verbindungen beschrieben²⁾, von denen die eine durch Vermischen von Bromanilin mit einer wässrigen Lösung von Salpeter-

¹⁾ V. Meyer u. J. Tscherniak. Diese Berichte VII, S. 712.

²⁾ Phil. Trans. 1864, III. 678 und 700.