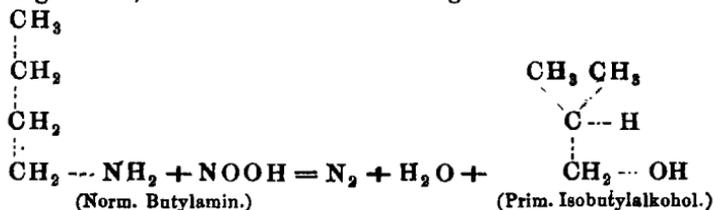


35. Victor Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster: Untersuchungen über Umlagerungen. III.¹⁾

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter der allmählig ziemlich angewachsenen Zahl sogenannter Umlagerungsreactionen, von denen weitaus die meisten sich durch Abspaltung gewisser Atomgruppen und Wiederanlagerung derselben in anderer Anordnung erklären, befinden sich einige, welche dem chemischen Verständniss zur Stunde noch völlig unzugänglich sind. Dies gilt wohl von keiner Umsetzung in höherem Masse, als von der von Linnemann und v. Zotta²⁾ beschriebenen Umwandlung des normalen Butylamins in primären Isobutylalkohol durch salpetrige Säure, welche nach der Gleichung verlaufen soll:



Dass diese, mit einer vollständigen Sprengung und Wiederherstellung der Kohlenstoffkette verbundene Umwandlung ungleich schwerer verständlich ist, als die (nur partielle) Umwandlung des primären Propylamins in secundären Propylalkohol liegt auf der Hand. Denn, wie V. Meyer und Forster nachgewiesen haben (l. c.) wird bei dieser letzteren Reaction einerseits reichlich der zu erwartende primäre Propylalkohol gebildet, andererseits zerfällt der grösste Theil des Propylamins bei Einwirkung von salpetriger Säure in Stickstoff, Wasser und Propylen, welches letztere sich dann mit Wasser zu Isopropylalkohol verbindet. Wir gestehen offen, dass wir, trotz der bestimmten Mittheilung Linnemann's und Zotta's, an die Möglichkeit der Umwandlung von normalem Butylamin in primären Isobutylalkohol nicht zu glauben vermochten³⁾ und wir haben daher ihre Untersuchung wiederholt. Hierbei hat es sich ergeben, dass diese Angabe eine irrige ist. Der entstehende primäre Alkohol erwies sich als normaler Butylalkohol; ausser-

¹⁾ Vgl. Berichte IX p. 529 und 585.

²⁾ Liebig's Annalen 162, p. 3.

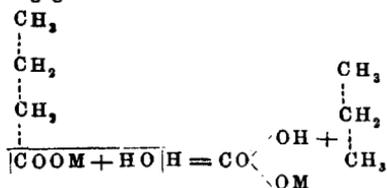
³⁾ Erlenmeyer hat bekanntlich vor kurzem (Liebig's Annalen 181, 126) die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass normalbuttersaurer Kalk bei zehnjährigem Aufbewahren seiner wässrigen Lösung im zugeschmolzenen Rohr allmählig theilweise in isobuttersauren übergeht. Diese Umwandlung ist zwar höchst auffallend, aber als gänzlich unbegreiflich, wie es die Umwandlung des normalen Butylamins in primären Isobutylalkohol wäre, vermögen wir sie nicht zu bezeichnen. Es erscheint uns nicht undenkbar, dass bei der jahrelangen Ein-

dem entsteht secundärer Butylalkohol neben reichlichen Mengen von normalem Butylen, welches letztere ohne Zweifel, indem es sich mit Wasser verbindet, die hierdurch leicht verständliche Bildung des secundären Alkohols veranlasst. Primärer Isobutylalkohol wird dagegen absolut nicht gebildet.

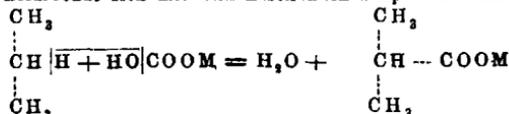
Gewinnung des normalen Butylamins.

Als wir unsere Untersuchung begannen, war die interessante Entstehung des normalen Butylalkohols aus Glycerin, welche Fitz¹⁾ entdeckt hat, noch unbekannt. Wir bereiteten daher Anfangs den Alkohol nach dem Verfahren von Lieben und Rossi, nur arbeiteten wir nicht mit Portionen von 10 Gr. der Mischung von butters. und ameisens. Kalk, sondern verarbeiteten, ohne Nachtheil für die Ausbeute, zuerst je 50, später sogar je 70 Gr. in einer Operation, indem wir uns der von ter Meer²⁾ construirten Flachretorte bedienten. Später hat Hr. Fitz uns eine grössere Menge normalen Butylalkohols, aus Glycerin dargestellt, zum Geschenk gemacht. Für diese Liberalität, die uns nicht nur die vorliegende Arbeit wesentlich erleichterte, sondern die Möglichkeit gewährt, im hiesigen Laboratorium einige weitere Versuche über normale Butylverbindungen anzustellen, sind wir demselben zu grösstem Dank verpflichtet. Der Alkohol wurde mittelst Jod und rothem Phosphor in Jodür verwandelt und für die Untersuchung nur reines, sorgfältig rectificirtes normales Jodbutyl verwandt. Je 30 Gr. Alkohol, 55 Gr. Jod und 4,5 Gr. Phosphor lieferten je 66 Gr. rectificirtes Jodür. Zur Darstellung des Amins benutzten wir das sehr empfehlenswerthe Linnemann'sche, von V. Meyer und Forster³⁾ modificirte Verfahren, indem wir das Jodbutyl (je 40 Gr.)

wirkung des Wassers auf ein normalbuttersaures Salz allmählig eine Anzahl Moleküle nach der Gleichung gesetzt werden:



und dass das Bicarbonat sich mit dem nascirenden Propan im Sinne des Schema's:



zu isobuttersaurem Salz umsetzt.

¹⁾ Diese Berichte IX, p. 1350.

²⁾ ibid. IX, 844.

³⁾ ibid. IX, 536 u. 537.

auf Silbercyanat (je 60 Gr.) im Wasserbade einwirken liessen, die Masse im Reactionskolben selbst, ohne sie vom Jodsilber zu trennen, mit gepulvertem Aetznatron (je 70 Gr.) gemischt aus dem Oelbade destillirten und die Dämpfe in Salzsäure auffangen. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand wurde durch Extraction mit absolutem Alkohol vom (reichlich entstandenen) Salmiak befreit. Im Ganzen gaben 294 Gr. Jodür 81 Gr. fast trocknes salzsaures Butylamin.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf normales Butylamin

nahmen wir ganz in der von Linnemann beschriebenen Weise vor, indem wir das salzsaure Butylamin in Portionen von ca. 15 Gr. der Einwirkung von Silbernitrit aussetzten. Alle Erscheinungen sind genau dieselben wie bei der früher von V. Meyer und Forster ausführlich beschriebenen Zersetzung des normalen Propylamins mit salpetriger Säure. Auch hier entstehen reichlich basische Destillate, die durch nochmalige Destillation mit verdünnter Schwefelsäure entfernt wurden. Da wir in genau derselben Weise arbeiteten, so beschränken wir uns darauf, auf die bezügliche Abhandlung (l. c.) zu verweisen. Die gebildeten Alkohole und das Dibutylnitrosamin sammelten sich in den Wasser enthaltenden Vorlagen, das Butylen entwich mit dem Stickgase und wurde durch Brom, das von den Vorlagen durch eine mit Natronlauge gefüllte U-Röhre getrennt war, absorbirt.

Aus den wässrigen Destillaten, auf denen reichlich Oel schwamm, wurden die Alkohole sammt dem Nitrosamin in bekannter Weise durch Destillation und Abscheidung mit Pottasche gewonnen.

Untersuchung des Rohalkohols.

Im Ganzen erhielten wir aus 81 Gr. salzsaurem Normalbutylamin 18 Gr. Rohalkohol. Von 9 Gr. desselben gingen 5 Gr. unter 120° über, der Rest von 4 Gr. trieb die Säule des Thermometers rasch über 200° . Aus den höher siedenden Antheilen gewonnen wir leicht durch Rectification eine stickstoffreiche Flüssigkeit von nahezu constantem Siedepunkt, welche man nach ihrer Entstehungsweise für ein Butylnitrosamin halten muss, da bei der analogen Reaction in der Aethyl- und Propylreihe bekanntlich nach Linnemann stets die betreffenden Nitrosamine entstehen. Dieselbe bildet ein schwachgelb gefärbtes öliges Liquidum, welches bei $234\text{--}237^{\circ}$ C. (corr.) siedet. Angezündet verbrennt sie mit fahler Stickstoffflamme.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden.
	für $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NO}$	
N	17.72	17.64

Da wir, nach den Ergebnissen unserer Untersuchung über die Zersetzung des normalen Propylamins mit salpetriger Säure von vorn herein die Anwesenheit von primären und secundärem Butylalkohol in dem Rohalkohol erwarteten, so führten wir eine Probe des Alkohols in Jodür über und destillirten von diesem 0,5 Gr. mit 1 Gr. AgNO_2 und 1 Gr. Sand. Das ölige Destillat verhielt sich genau so wie das bei dem analogen Versuche in der Propylreihe erhaltene (d. Ber. IX, 539). Mit Kali und Kaliumnitrit behandelt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, gab es die Pseudonitrol- und die Nitrolsäurereaction gleichzeitig; das Chloroform sank als bläuliche Schicht zu Boden, während Kalizusatz die wässrige Flüssigkeit intensiv roth färbte. Hierdurch war das Vorhandensein von primärem und secundärem Alkohol bewiesen.

Nachweis des normalen primären Butylalkohols.
Normalbuttersäure.

Da die beiden Alkohole nur Butylalkohole sein konnten, so war bei vollständiger Oxydation mit überschüssiger Chromsäure die Bildung einer Mischung von Buttersäure und Essigsäure zu erwarten, da der primäre Alkohol Buttersäure, der secundäre Aethylmethylketon liefern musste, das bei weiterer Oxydation in Essigsäure übergeht. Um daher die Buttersäure rein und frei von Essigsäure zu erhalten, wandten wir genau denselben Weg an, der uns (l. c.) dazu geführt hatte, aus der Mischung von primärem und secundärem Propylalkohol durch Oxydation reine Propionsäure zu gewinnen: wir setzten zu dem an einem sehr langen aufsteigendem Kühler siedenden, in Wasser vollständig gelösten Alkohol (2 Theile) sehr allmählig und in kleinen Antheilen nur soviel des Oxydationsgemisches (3,1 Theile $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 5 Theile H_2SO_4 , die mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt war), dass der primäre Alkohol in Aldehyd (und etwas Säure), der secundäre in Keton übergehen musste, oxydirten den Aldehyd mit Silberoxyd und gewannen so die Säure und das Keton rein.

Nachdem die ganze Menge des Oxydationsgemisches zugesetzt war, wurde kurze Zeit destillirt, so lange nämlich, bis eine Probe des wässrigen Destillats mit Pottasche kein Oel mehr abschied. Die Pottaschelösung (sie sei *A* genannt wurde von Neuem destillirt und das Destillat mit dem zuerst erhaltenen, wässrigen, stark aldehydartig riechende Destillat vereinigt mit aufgeschlammtem Silberoxyd einige Augenblicke am Rückflusskühler aufgeköcht. Sogleich verschwand der Aldehydgeruch, während sich ein Silberspiegel abschied. Die Masse nunmehr wieder destillirt, lieferte eine wässrige Flüssigkeit, die auf Pottaschezusatz ein Oel von intensivem Acetongeruch abschied. Dasselbe sei mit *B* bezeichnet. Um die Buttersäure zu gewinnen wurde die Chromoxydlösung mit der Pottaschelösung *A* und den Silberrückständen

vereinigt, stark mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, so lange noch sauer reagirende Tropfen übergingen. Es destillirte nunmehr reine Normalbuttersäure über. Die wässrige, äusserst verdünnte Säurelösung wurde mit Kalkwasser übersättigt, der überschüssige Kalk siedend mit Kohlensäure ausgefällt, filtrirt und dann eingedampft. Bei einer gewissen Concentration der Lösung schieden sich an der Oberfläche derselben reichlich die fettglänzenden, weissen Krystalle des normalbuttersauren Kalkes aus, die sich in der Kälte wieder auflösten. Wir bereiteten uns nun eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung des Kalksalzes, indem wir die ganze Menge des erhaltenen Salzes mit soviel Wasser andauernd verrieben, dass nur ein minimaler Rückstand blieb, von welchem abfiltrirt wurde. Die so erhaltene, vollkommen klare Lösung, in ein Glasrohr eingeschmolzen, trübte sich beim Erwärmen im Wasserbade und verwandelte sich noch unter 100° in einen Brei prächtiger, perlmutterglänzender Krystalle, die sich in der Kälte allmählig wieder lösten. Ein anderer Theil der gewonnenen Buttersäure wurde in Silbersalz übergeführt und dies analysirt. Die Analyse ergab:

	Berechnet für buttersaures Silber.	Gefunden.
Ag	55.38	55.16

Um noch den Beweis zu führen, dass die von uns erhaltene Buttersäure nicht nur wesentlich Normalbuttersäure ist, sondern überhaupt keine Spur Isobuttersäure enthält, wurde das eben beschriebene Kalksalz in einer Schaafe eingedampft, bis sich der grösste Theil in der Hitze abgeschieden hatte und nun heiss mittelst der Pumpe filtrirt. Das geringe Filtrat schied nicht nur beim Erkalten keine Krystalle ab, sondern lieferte abgedampft wieder reines Calciumbutyrat, dessen bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung die Erscheinung des Erstarrens in der Wärme wiederum aufs vollkommenste zeigte. Da nun nach Erlenmeyer schon eine sehr geringe Beimengung von Calciumisobutyrat diese Erscheinung aufhebt, bei unserem Versuche dies Salz aber in der letzten Lauge hätte angesammelt sein müssen, so folgt die Abwesenheit jeder nachweisbaren Spur Isobuttersäure und es ist also die durch Oxydation des Alkohols erhaltene Säure reine Normalbuttersäure. Der aus normalem Butylamin mit salpetriger Säure entstehende primäre Alkohol ist also auch nicht Iso- sondern Normalbutylalkohol.

Linnemann hat die von ihm aus dem Alkohol erhaltene Buttersäure ins Silbersalz übergeführt und dies vollständig analysirt. Er hat indessen weder seine Löslichkeit bestimmt, noch das Kalksalz daraus bereitet, um die Säure als Isobuttersäure zu charakterisiren und dadurch seine Behauptung, der Alkohol sei primärer Isobutyl-

alkohol, zu rechtfertigen. Diesen Schluss zieht er vielmehr allein aus die Siedepunktsbestimmung des aus dem Alkohol erhaltenen Jodürs.

Nachweis des secundären Butylalkohols.
Aethylmethylketon.

Wie erwähnt, hatten wir bei Oxydation des Alkohols mit 1 Atom Sauerstoff ausser dem Aldehyd eine acetonartige Flüssigkeit (als *B* bezeichnet) erhalten, die vom Aldehyd durch Behandeln mit Silberoxyd getrennt, war. Aus dem Destillat mittelst Pottasche abgeschieden und getrocknet bildete sie ein farbloses Liquidum, das bei ca. 80° zu kochen begann, dessen letzte Antheile aber das Thermometer über 100° steigen liessen. Aethylmethylketon siedet bei 81°; es liess sich vermuthen, dass die Substanz aus diesem, vermisch mit Butyläthern, bestand. In einer mässig concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron löst sich die Flüssigkeit unter Erwärmung und Zurücklassung einer geringen Oelschicht, offenbar jener höher siedenden Beimengung, die, wie ein besonderer Versuch zeigte, in NaHSO₃ lösung ganz unlöslich war. In einer gesättigten Lösung von NaHSO₃ löste sich die Flüssigkeit unter starker Erhitzung, (wieder unter Zurücklassung jener kleinen Oelschicht) und beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem festen Krystallbrei. Um das Keton zu isoliren wurde die ganze Flüssigkeit mit überschüssigem NaHSO₃ geschüttelt, Wasser zugesetzt und die aufschwimmende Oelschicht mit der Püpette entfernt; um jede Spur derselben fortzunehmen wurde noch mit Aether geschüttelt, dieser abgehoben und der Aetherrest verjagt. Die Lösung des ketonschwefligsauren Natrons, nunmehr mit Kalilauge destillirt gab ein wässriges Destillat, aus welchem durch Pottasche das gereinigte Aethylmethylketon als absolut wasserhelle Schicht abgeschieden wurde. Ueber geschmolzener Pottasche entwässert, ging es von 78—82° über und erstarrte mit gesättigter NaHSO₃-Lösung zur blendend weissen Krystallmasse. Die Krystalle, von etwas überschüssig gelassenen Keton und Wasser durch Abpressen befreit und über Schwefelsäure getrocknet, sind reines äthylmethylketonschwefligsaures Natrium,



Ihre Analyse ergab:

	Berechnet für Aethylmethyl- ketonschwefliga. Natrium.	Gefunden.
Na	13.05	12.72

Der Rohalkohol enthält demnach neben primärem Normalbutylalkohol: secundären Butylalkohol.

Vollständige Oxydation des Alkohols.

Um zu erfahren, welches das Mengenverhältniss von primärem und secundärem Butylalkohol in dem Rohalkohol ist, haben wir (wie-

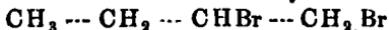
derum genau ebenso wie wir es früher bei den Versuchen in der Propylreihe thaten) denselben mit einem Ueberschuss von Chromsäure so lange gekocht, bis das gebildete Keton vollständig in Essigsäure übergegangen war. Diese Untersuchungsmethode musste über das Verhältniss Aufschluss geben, da nach den Versuchen von Grünzweig Normalbuttersäure durch Chromsäure selbst bei 150° noch nicht angegriffen wird. Wir liessen zu diesem Behufe 1 Grm. des Alkohols allmählig zu einem, am Rückflusskühler kochenden Oxydationsgemisch von 20 Grm. $K_2Cr_2O_7$ und 14 Grm. H_2SO_4 (die mit dem 3fachen Vol. Wasser verdünnt war) fliessen, und kochten schliesslich die Mischung noch so lange, bis jede Spur von Aldehyd- und Acetongeruch verschwunden war. Die Fettsäuren wurden nun mit Wasser abdestillirt und in bekannter Weise in Silbersalze verwandelt, unter möglichst vollständiger Vermeidung jedes Verlustes an Silbersalz durch Anfarbeitung der Mutterlaugen. Das erhaltene Silbersalz ergab 59.17 pCt. Ag. Da das Acetat 64.67, das Butyrat 55.38 pCt. Silber enthält, so waren demnach vom ersteren 40.9, vom letzteren 59.1 pCt. in dem Salzgemisch enthalten. Demnach bestand das Alkoholgemisch selbst aus 71 pCt. primärem und 29 pCt. secundärem Butylalkohol. Es versteht sich von selbst, dass dies Zahlenverhältniss nur als ein annähernd richtiges aufzufassen ist.

Butylen.

Wie oben erwähnt, entweicht bei der Zersetzung des salpetrigen Normalbutylamins durch Kochen mit Wasser neben Stickgas reichlich Butylen; dies mussten wir erwarten, nachdem wir früher (l. c.) bei der analogen Reaction in der Propylreihe das Auftreten grosser Mengen Propylens beobachtet hatten, und wir leiteten daher das entweichende Stickgas durch Brom. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Natronlauge hinterblieb ein schweres Oel das nach zweimaliger Rectification den (corr.) Siedepunkt 162—165° zeigte. Bei der Analyse ergab es:

	Berechnet für Butylenbromid.	Gefunden.
Br	74.07	74.14

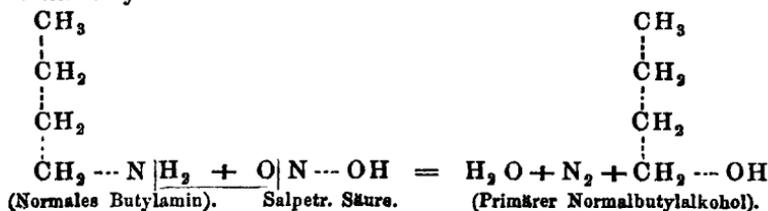
Die Substanz bildete ein durchsichtiges, angenehm ätherisch riechendes, leicht bewegliches Liquidum. Seine Eigenschaften und Zusammensetzung beweisen, dass es normales Butylenbromid



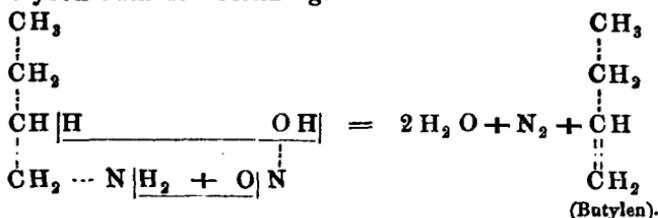
(Siedep. 165—166°) war.

Aus dem Mitgetheilten erhellt, dass die Zersetzung des normalen Butylamins durch salpetrige Säure absolut analog derjenigen verläuft, welche nach unseren Versuchen das normale Propylamin durch

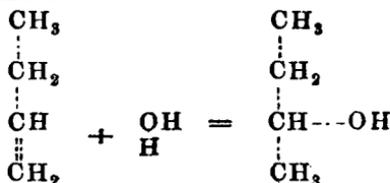
dies Agens erleidet. Ein Theil des Amins geht glatt in den zugehörigen Alkohol über; so entsteht der von uns gefundene primäre Normalbutylalkohol:



Aber ein grosser Antheil des Amins zerfällt in Stickstoff, Wasser und Butylen nach der Gleichung:



Von dem gebildeten Butylen entweicht ein Theil als Gas, während ein anderer Theil desselben sich mit Wasser zu secundärem Butylalkohol verbindet.



Wie man sieht, besteht zwischen Linneman's und unseren Beobachtungen keinerlei Uebereinstimmung. Denn während Linnemann (ausser Stickstoff und Wasser) kein anderes Produkt als primären Isobutylalkohol beobachtet hat, fanden wir von letzteren keine Spur, dagegen, abgesehen von Stickstoff, Wasser und dem Nitrosamin, primären und secundären Butylalkohol sowie normales Butylen.

Zürich, Januar 1877.

36. Heinrich Wald: Ueber Azoverbindungen des Diphenyls.

(Eingegangen am 29. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im folgenden erlaube ich mir kurz über einige Versuche zu berichten, an deren Beendigung ich vorläufig verhindert bin, und die daher für später vorbehalten bleiben muss.