

Berechnet.

Gefunden.

Ba 26.21 pCt.

25.91 und 26.45 pCt.

Von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes standen wir ab, da der von Claiten eingeschlagene Weg in einfacherer Weise zur Gewinnung aromatischer Ketonsäuren führt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

531. Jul. Züblin: Ueber Normalnitrobutan.

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die in der Correspondenz aus Zürich, Heft 12 des laufenden Jahres dieser Berichte, angekündigte Arbeit über Normalnitrobutan hat ihren Abschluss gefunden und ich erlaube mir hiermit die Ergebnisse derselben mitzuthemen.

Als Ausgangsmaterial diente mir Normalbutylalkohol, den Hr. Prof. V. Meyer der Güte des Hrn. Fitz in Strassburg verdankte. Der Alkohol wurde auf die übliche Art in Normalbutyljodür (Siedep. 124—127° uncorr.) übergeführt und dieses sodann in

Normalnitrobutan.

Dasselbe erhielt ich durch Einwirkung von Silbernitrit auf das Jodür, entsprechend der Darstellungsmethode der niederen Homologen, jedoch in etwas abweichender Weise. In das gekühlte Normalbutyljodür wurde das Silbernitrit sehr allmählig (während ca. 24 Stunden) in kleinen Antheilen eingetragen unter Vermeidung jeder Erwärmung. Das Reactionsprodukt wurde in Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb ein gelbes Oel, ein Gemisch von Nitrokörper und Nitrit, welches fractionirt wurde. Die Ausbeute betrug etwa 53 pCt. an Nitrokörper.

Normalnitrobutan bildet eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche auf Wasser schwimmt und bei 151—152° C. (corr.) unzersetzt destillirt; sein Dampf zeigt keine Neigung zu explodiren; es ist eine schwache Säure, löst sich in conc. Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Die Analyse bestätigte die Formel:

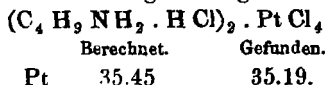


	Berechnet.	Gefunden.
C	46.60	46.63
H	8.73	8.76

Reduction.

Als normales Nitrobutan musste dasselbe bei der Reduction Normalbutylamin liefern. Der Versuch bestätigte dies. Nitrobutan mit Zinn und Salzsäure behandelt, liefert nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen derselben eine weisse, zer-

fiessliche Masse, welche, in conc. Lösung mit Platinchlorid versetzt, einen Niederschlag giebt. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, erhielt ich das Platindoppelsalz in Gestalt atlasglänzender, goldgelber Blättchen. Die Platinbestimmung bestätigte die Formel:



Auffallend ist die Eigenschaft des so erhaltenen Normalbutylaminchlorhydrats, alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilber-Lösung mit grosser Leichtigkeit zu reduciren. Dies rührt nicht etwa, wie ich anfänglich vermuthete, von Spuren Hydroxylamins her; denn die über Kali destillirte Base zeigt das gleiche Verhalten.

Einwirkung von Salzsäure.

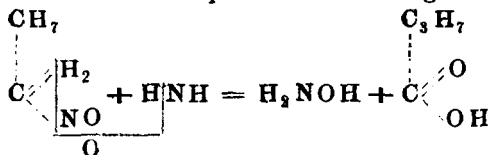
Wie die übrigen primären Nitrokörper spaltet sich das Normalnitrobutan durch Einwirkung von Salzsäure bei ca. 140° C. in Hydroxylamin und Normalbuttersäure. Die Reaction verläuft ganz glatt. Ich charakterisirte das salzsaure Hydroxylamin durch seinen Schmelzpunkt (153° C.), seine reducirenden Eigenschaften und durch die Chlorbestimmung, welche mit der Formel $NH_2OH \cdot HCl$ stimmte.

	Berechnet für	Gefunden.
	salzsa. Hydroxylamin.	
Cl	51.08	51.17.

Um die Buttersäure als solche zu identificiren, stellte ich erst das Bariumsalz und daraus das Silbersalz dar, dessen Analyse zur Formel $C_3 H_7 COO Ag$ führte.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	55.38	55.11.

Zum Beweise, dass die entstandene Buttersäure Normalbuttersäure sei, stellte ich das Calciumsalz dar, dessen klare, kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen eine reichliche Krystallisation ausschied, welche sich beim Abkühlen wieder löste; die bekannte Reaction der Normalbuttersäure. Die Reaction entspricht der Gleichung:



Normalbutylnitrolsäure.

Als primärer Nitrokörper musste Normalnitrobutan bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitrolsäure liefern. Analog verfahren, wie bei den niederen Homologen angegeben, erhielt ich die Normalbutylnitrolsäure als gelbliches Oel, welches sich in Alkalien mit

intensiv rother Farbe löst. In ihren Eigenschaften gleicht sie völlig der von Demole beschriebenen Isobutylnitrolsäure. Wie diese kann sie nicht rein erhalten werden.



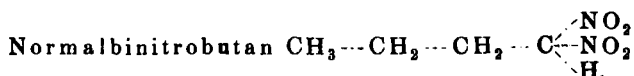
Dargestellt nach der Methode von Tscherniak, Einwirkung von Brom auf Normalnitrobutankalium, bildet es ein schweres, schwachgelbliches Oel mit dem charakterisirten Geruch der gebromten Nitrofettkörper. Es siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 180—181° C. (corr.) und besitzt saure Eigenschaften. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	43.96	43.84.



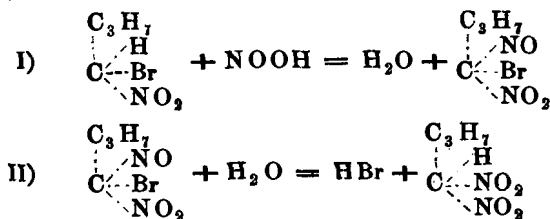
Es wurde gewonnen nach der Methode von V. Meyer, Einwirkung von Brom auf Normalnitrobutan in Gegenwart von Kalilauge, und bildet ein schweres, gelbliches, stechend riechendes Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und unter unbedeutender Zersetzung bei 203—204° C. (corr.) siedet. Es ist in Kalilauge unlöslich, besitzt also keine sauren Eigenschaften, wie aus seiner Formel erhellt.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	61.30	61.19.



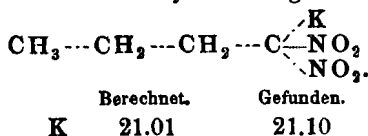
Ter Meer hat im hiesigen Laboratorium das Binitroäthan dargestellt durch Einwirkung von Kalihydrat und Kaliumnitrit auf Monobromnitroäthan; auf analoge Art gewann ich das Normalbinitrobutan, ging jedoch von der Vorschrift ter Meer's ab, indem ich nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Lösung arbeitete. Ich löste das Normalmonobromnitrobutan in einem Ueberschusse Kalihydrats auf, dem die entsprechende Menge des Nitrits hinzugefügt war, was durch Schütteln erreicht wurde, verdünnte hierauf sehr bedeutend mit Wasser und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure langsam an; die gelblich gefärbte Flüssigkeit wird dabei erst milchig getrübt, dann färbt sie sich gelbgrün, grün und endlich hellblau (dabei bildet sich wohl vorübergehend ein leicht zersetzbares Brompseudonitrol, da das Bromnitrobutan ein secundärer Nitrokörper ist). Setzt man nun Kalilauge hinzu, so erfolgt das Farbenspiel in umgekehrter Reihenfolge und es

resultirt eine tiefgelbe Lösung des Normalbinitrobutankaliums. Man säuert an und extrahirt das Normalbinitrobutan durch Aether. Nach Abdestilliren desselben bleibt ein gelbliches Oel, welches unter Zersetzung bei etwa 190° C. zu destilliren beginnt. Normalbinitrobutan besitzt einen eigenthümlich süßlichen Geruch. Zur Feststellung seiner Formel dienten seine Salze, welche, abweichend von denen des Dinitroäthans, nicht explosiv sind. Seine Bildung erfolgt wohl nach den Gleichungen:



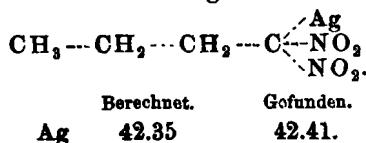
Normalbinitrobutankalium.

Erhalten durch Vermischen von Binitrobutan mit alkoholischem Kali und Auswaschen des gebildeten Krystallbreies mit absolutem Alkohol, bildet dasselbe goldgelbe, glänzende Blättchen. In Wasser und Alkohol mit rein und intensiv gelber Farbe löslich. Durch Verdunstung aus wässriger Lösung erhielt ich es in durchsichtigen, gelben, rechtwinkligen Tafeln. Die Analyse bestätigte die Formel



Normalbinitrobutansilber.

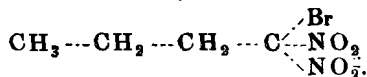
Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Fällung mit Silbernitrat erhalten. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es grosse, tiefgelbe, glänzende Blätter, welche Dichroismus zeigen, nämlich im reflectirten Lichte schön blauviolett erscheinen. Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung:



Normalmonobrombinitrobutan.

Durch Einwirkung von Bromwasser auf Normalbinitrobutankalium resultirte ein schwach gelblich gefärbtes, stechend riechendes Oel, wel-

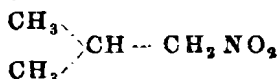
ches ich aber nicht rein erhalten konnte, da es nicht unzersetzt flüchtig ist. Aus Analogien zu schliessen, hat es die Formel



Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

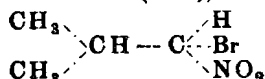
532. Jul. Züblin: Zur Kenntniss des primären Isonitrobutans. (Eingegangen am 30. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei Anlass der Arbeit über Normalnitrobutan und seine Derivate, habe ich auch das schon von Demole im hiesigen Laboratorium dargestellte, primäre Isonitrobutan



in den Kreis meiner Untersuchung gezogen und erzielte hierbei folgende Resultate.

Isomonobromnitrobutan. Nach der mehrerwähnten Methode Tscherniaks dargestellt, bildet dasselbe ein schweres Oel, welches in allen Eigenschaften seinem Isomeren gleicht; sein Siedepunkt liegt etwas niedriger, bei 173—175° C. (corr.), die Formel

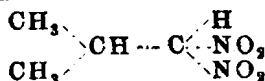


wurde durch die Analyse bestätigt.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	43.96	44.23.

Das Dibromisonitrobutan hat schon Demole beschrieben.

Isobinnitrobutan



analog dem Normalbinnitrobutan erhalten, bildet ein gelbliches Oel, welches nicht unzersetzt destillirt. Sein Dampf verbrennt ohne Explosion mit fahlgesäunter, leuchtender Flamme. Seine Salze wurden wie die des Isomeren dargestellt. Dieselben sind nicht explosiv.

Isobinnitrobutankalium bildet gelbe, in Wasser sehr leicht, mit rein gelber Farbe, lösliche Nadelchen. Die Analyse führt zu der Formel:

