

Angenehm riechende, im Wasser leicht lösliche Flüssigkeit.
 $D_{19}^{19} = 1.0090.$

Mononormalpropyläther des Aethylenglykols,
 $C_3H_7.O.CH_2.CH_2.OH.$

11 g Natrium wurden in 100 g Glykol gelöst, mit 85 g *n*-Propyljodid bis zu einem vollkommenen Verschwinden desselben und noch einige Zeit darüber erwärmt und dann destillirt. Bei 149—155° gingen 35 g Mono-*n*-propyläther über, dann stieg die Temperatur rasch zum Siedepunkt des Glykols.

Der Mono-*n*-propyläther des Aethylenglykols ist eine bei 152—153° ($B = 759$ mm) siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischt. $D_{19}^{19} = 0.9159.$

0.2147 g Sbst.: 0.4546 g CO_2 , 0.2249 g $H_2O.$

$C_5H_{12}O_2.$ Ber. C 57.63, H 11.64.

Gef. » 57.74, » 11.75.

Ich habe noch mehrere andere Monoäther sowohl aus dem Aethylen- wie aus dem Propylen-Glykol in befriedigender Ausbeute dargestellt. Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir die Bearbeitung dieses Gegenstandes eine Zeit lang reserviren.

Helsingfors (Finland), Chemisches Universitätslaboratorium.

553. Carl Schwalbe: Ueber den Einfluss
 des Lösungsmittels auf die Orientirung der Isomeren bei der
 Nitrirung aromatischer Stoffe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juli 1902.)

In den »Berichten« Jahrgang 35 [1902], Heft Nr. 13, Seite 2526, findet sich eine Mittheilung von A. Pictet und P. Genequand über eine Verbindung der Essigsäure mit der Salpetersäure. Es ist den Autoren gelungen, eine Diacetylsalpetersäure zu isoliren. Sie geben an, dass die Nitrirung aromatischer Körper mit Diacetylsalpetersäure in manchen Fällen andere Producte als bei Anwendung von Salpetersäure allein liefert; sie erinnern daran, dass eine solche Verschiedenheit bereits öfter bei der Nitrirung in Eisessiglösung beobachtet worden ist und erklären diese Unterschiede als auf der vorhergehenden Bildung der Diacetylsalpetersäure beruhend. Da diese Autoren sich das genaue Studium der nitirenden Wirkung der Diacetylsalpetersäure vorbehalten möchten, sehe ich mich veranlasst, über eine zu Anfang

des Winters 1901/1902 begonnene, noch unabgeschlossene Versuchsreihe Einiges mitzuthellen.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Orientirung der bei der Nitrirung aromatischer Stoffe entstehenden Isomeren zu ermitteln. Zunächst wurde die Nitrirung aromatischer Amine in Schwefelsäure, Eisessig u. a. studirt. Sehr deutlich zeigte sich ein Einfluss des Lösungsmittels bei der Nitrirung des Benzylidenanilins. Nitriert man diesen Stoff in concentrirter Schwefelsäure, gelöst mit Salpetersäure, bei einer Temperatur von etwa $+5^{\circ}$, so erhält man bei der Spaltung, selbst aus den letzten Mutterlaugen, nur *p*-Nitranilin¹⁾. Löst man jedoch Benzylidenanilin in Eisessig, fügt Essigsäureanhydrid hinzu und nitriert mit der theoretischen Menge hochconcentrirter Salpetersäure, so wird neben *p*-Nitranilin auch *o*-Nitranilin gebildet.

18.1 g Benzylidenanilin wurden in 100 g Eisessig gelöst, 50 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben und bei einer Temperatur von $+5-15^{\circ}$ mit 7 g Salpetersäure (97-proc) nitriert. Die gelbe Lösung wird während des Eintragens der Salpetersäure tief rothgelb. Nach 15-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Wasser verdünnt, allmählich angewärmt, zur Aufspaltung etwas concentrirte Salzsäure hinzugefügt und einige Zeit auf Siedetemperatur erhitzt. Dann wurde mit Wasserdampf abgeblasen, Benzaldehyd geht über, Nitranilin nur in Spuren. Nach Abtreiben des Benzaldehyds wurde unter sehr guter Kühlung mit Aetznatron neutralisirt und nun wiederum mit Wasserdampf destillirt. Im Kühler und in der Vorlage scheiden sich orangefarbene Flocken aus. Die Destillation wurde unterbrochen, als nur noch klares, hellgelbes Destillat überging. Die Flocken wurden abgesaugt, gepresst und getrocknet. Sie zeigten den Schmelzpunkt des *o* Nitranilins. Es wurden etwa 2 g erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 15 pCt. an *o*-Nitranilin. Im Destillationsrückstand verbleibt *p*-Nitranilin, ist aber durch harzige Beimengungen verunreinigt. Anilin liess sich weder im Destillat noch im Rückstand nachweisen.

Es muss betont werden, dass Essigsäureanhydrid in sehr grossem Ueberschuss angewendet werden muss, um die Nitrirung zu Ende zu führen. Nimmt man nur die zur Bindung des Reactionswassers nöthige Menge, so bleibt der grösste Theil des Ausgangsmaterials unverändert. Es ist also zweifelhaft, ob man die Verschiebung der Isomeren im geschilderten Falle der Anwesenheit der von Pictet und Genequand entdeckten Diacetylsalpetersäure oder dem Lösungsmittel zuschreiben soll.

Aehnlich liegt die Sache bei der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Markownikoff²⁾ macht auf die Erwärmung aufmerksam, die beim Vermischen

¹⁾ D. R. P. 72173 der Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication III, 48.

²⁾ Markownikoff, diese Berichte 32, 1444 [1899].

von Salpetersäure und Schwefelsäure eintritt¹⁾, und vermuthet die Bildung einer Nitroschwefelsäure. Da die Nitrirungen mit dieser Nitroschwefelsäure bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure vor sich gehen, ist es wiederum zweifelhaft, ob die Verschiebung der Isomeren, die Nölting bei der Nitrirung in viel Schwefelsäure des Oefteren beobachtet hat, einer chemischen Verbindung von Salpetersäure und Schwefelsäure oder der Masse des Lösungsmittels zuzuschreiben ist.

Ueber die hier angedeuteten Versuche werde ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit ausführlicher berichten. Ich beabsichtige, ausser aromatischen Amininen, auch Kohlenwasserstoffe, überhaupt Typen der wichtigsten aromatischen Körperklassen, der Nitrirung in verschiedenen Lösungsmitteln zu unterziehen.

Darmstadt, den 14. August 1902.

554. P. Pfeiffer: Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumstannit.

(Eingegangen am 15. August 1902.)

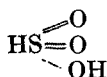
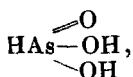
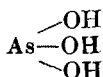
Vor Kurzem hat Hantzsch²⁾ wahrscheinlich gemacht, dass in den Lösungen von Germano-, Stanno- und Blei-Hydroxyd in Alkali nur ein Wasserstoffatom dieser Hydroxyde durch Alkalimetall ersetzt ist, dass dieselben gegenüber starken Basen also den Charakter einbasischer Säuren haben. Gleichzeitig suchte er die Annahme zu begründen, dass die zugehörigen Alkalisalze,



zum Typus der Ameisensäuren Salze gehören, sich also von den

Säuren $\text{HGe}^{\text{IV}}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, $\text{HSn}^{\text{IV}}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, $\text{HPb}^{\text{IV}}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ mit vierwerthigem Metall

ableiten. Entsprechend dieser Ansicht würden demnach obige Hydroxyde zu den tautomeren Substanzen gehören, also in eine gewisse Parallele kommen zur arsenigen und schwefligen Säure, denen man bekanntlich die tautomeren Formeln:



zuschreibt.

¹⁾ Die Erwärmung ist nach meinen Beobachtungen am stärksten, wenn wasserfreie Salpetersäure und wasserfreie Schwefelsäure gemischt werden.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **30**, 289 [1902].