	Berechnet für		Gefunden		
	$C_4H_7O_2Ag$	$C_3H_5O_2Ag$	1.	2.	3.
Ag	55,4	64,67	58,02	59,21	62,5.

Die angeführten Thatsachen weisen darauf hin, daß Diallylpropylcarbinol unter dem Einflusse oxydirender Wirkungen Butter- und Essigsäure giebt. Aufser diesen Säuren entstehen jedoch noch andere, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, welche aus den Oxydationsproducten mit Aether extrahirt wurden. Nach dem Verflüchtigen des Aethers blieben zwei Säuren, die eine in nadelartigen Krystallen, die andere in Form eines dickflüssigen Syrups zurück. Die Untersuchung dieser Säuren ist wegen Mangel an Material noch nicht abgeschlossen.

Ueber Nitrobutylen;

von *L. Haitinger.*

Erste Abhandlung.

(Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien am 4. April 1878.)

Als einer der wesentlichsten Unterschiede zwischen den Körpern der sogenannten Fettreihe und den aromatischen Verbindungen wurde bisher das Verhalten derselben gegen Salpetersäure angesehen. Bei den meisten Körpern, welche den Benzolkern enthalten, gelingt es bekanntlich leicht, durch bloße Behandlung mit concentrirter Salpetersäure die NO_2 -Gruppe derart in das Molecul einzuführen, daß der Stickstoff direct mit dem organischen Reste in Verbindung tritt, daß wahre

Nitrokörper entstehen. Bei den Körpern der Fettreihe dagegen sind auf diese Weise, wenn man von den noch äußerst wenig untersuchten Nitrosäuren absehen will, blofs Nitrite oder Nitrate erhalten worden; Verbindungen, welche den salpetrig- und salpetersauren Salzen an die Seite zu stellen sind.

Die tertiären Alkohole der Fettreihe lassen sich jedoch in manchen Beziehungen mit den Phenolen vergleichen und ist daher die Möglichkeit einer Nitrirung derselben a priori nicht ausgeschlossen. Die Verbindungen beider Körperklassen enthalten die dreierwerthige Atomgruppe COH, welche hier blofs mit anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung gedacht werden kann und diese Structur des Molecüls erklärt auch, warum durch Einwirkung von Sauerstoff weder Aldehyde noch Ketone entstehen können. Soll dennoch eine Oxydation stattfinden, so muß eine Zerreißung des Molecüls erfolgen; ein Umstand, welcher der Ausführung einer Nitrirung nur günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen ausgehend forderte mich Herr Prof. Lieben auf, die Einwirkung von Salpetersäure auf tertiären Butylalkohol oder Trimethylcarbinol einem eingehenden Studium zu unterziehen *).

*) Von demselben Gedanken geleitet, habe ich vor einigen Jahren Herrn F. Loidl veranlaßt, die Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol zu untersuchen; die Untersuchung, die damals leider nicht vollständig durchgeführt werden konnte, zeigte, daß lediglich gechlorte Substitutionsproducte des Butylens erhalten werden (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1017). Mein geehrter Freund, Prof. Butlerow, theilte mir mit Bezug darauf mit, daß er bei einem vor längerer Zeit ausgeführten vorläufigen Versuche über die Einwirkung von Brom auf Trimethylcarbinol ein Gemenge von $C_4H_8Br_2$, C_4H_9Br und wahrscheinlich gebromten Derivaten derselben erhalten habe. Man sieht aus diesen, wie aus den oben dargelegten Resultaten Haitinger's, daß die Leichtigkeit, mit der der tertiäre Butylalkohol Butylen

Ich gebe in Folgendem eine Beschreibung der zu diesem Zweck angestellten Versuche, welche allerdings nicht zur Darstellung des erwarteten Nitrobutylalkohols, jedoch zu dem aus diesem durch Wasserabspaltung entstehenden Nitrobutylen geführt haben. Bezüglich des Ausgangsmaterials will ich nur kurz erwähnen, daß das Trimethylcarbinol nach der vortrefflichen Methode Butlerow's (aus Isobutylen) bereitet war, einen vollkommen constanten Siedepunkt zeigte und bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte. Die Salpetersäure war durch etwas salpetrige Säure schwach gelbroth gefärbt und hatte ein specifisches Gewicht von 1,52.

Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol.

Trägt man Trimethylcarbinol portionenweise in Salpetersäure ein, so erfolgt eine heftige Reaction, welche sich durch massenhafte Entwicklung von rothen Dämpfen und starke Erwärmung bemerkbar macht. Aus dem erhaltenen Producte kann man durch Versetzen mit Wasser ein schweres stickstoffhaltiges Oel abscheiden, doch giebt diese Art der Nitrirung nur geringe Ausbeuten; der grösste Theil des Butylalkohols wird oxydirt. Viel bessere Resultate erhält man aber bei Anwendung des umgekehrten Verfahrens, indem man die Salpetersäure tropfenweise auf einen Ueberschufs von Trimethylcarbinol einwirken läßt. Man erhält so das obenerwähnte Oel in reichlicher Menge, obwohl sich auch hier die Oxydation nicht ganz vermeiden läßt. Nach mehreren Versuchen erschien mir folgendes Verfahren als das zweckmäfsigste.

In ein kleines, mit einem Rückflusskühler versehenes Kölbchen werden etwa 10 Gr. Trimethylcarbinol gebracht, mit

abspaltet, ein schwer zu überwindendes Hinderniß für Gewinnung directer Substitutionsproducte desselben abgiebt.

Lieben.

einer eben so grossen Salpetersäuremenge wird ein gleichfalls mit dem Kölbchen verbundener Tropftrichter beschickt. Man läßt nun anfangs ohne weitere Vorsichtsmafsregeln die Säure ziemlich rasch eintropfen, wobei jeder einfallende Tropfen mit einem eigenthümlichen Geräusch und unter starker Erwärmung reagirt. Nachdem etwa ein Drittel oder die Hälfte der Säure eingetragen ist, beginnt die bis dahin nur sehr schwache Gasentwicklung sich rasch zu steigern, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und verändert ihre gelbrothe Farbe in eine schön grüne. Sobald die ersten Anzeichen dieser heftigen Reaction auftreten, mufs man den Säurezuflufs sofort abstellen, eventuell sogar das Kölbchen durch Umgeben mit Wasser kühlen. Hat die Gasentwicklung etwas nachgelassen, so kann man mit dem Eintragen der Salpetersäure wieder fortfahren, nur hat man darauf zu sehen, dafs die Temperatur der Flüssigkeit weder zu hoch noch zu niedrig werde, was man durch schnelleres oder langsames Zutropfen der Säure sehr leicht erreichen kann. Hat man von vorneherein jede Erwärmung des Trimethylcarbinols vermieden, so mufs man, um das Ende der Reaction herbeizuführen, schliesslich schwach erwärmen oder längere Zeit stehen lassen. Ist aber die Einwirkung regelmäfsig verlaufen, so stellt der Kolbeninhalt eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit dar, von denen die eine öli-ger Natur und schwerer als Wasser eine schön grüne Farbe besitzt, während die andere aus verdünnter Salpetersäure besteht. Die Producte mehrerer solcher Operationen werden nun vereinigt, um sie gemeinschaftlich der weiteren Behandlung zu unterwerfen. Man schüttelt zunächst mit dem 2 bis 3 fachen Volum Wasser, wobei sofort eine heftige Gasentwicklung stattfindet. Die Ursachen derselben sind bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt und enthalte ich mich vorläufig, eine Erklärung dafür zu geben; nur so viel steht fest, dafs das Gas zum grossen Theil aus Kohlensäure und Stickoxyd besteht,

dem kleine Mengen eines brennbaren Körpers beigemischt zu sein scheinen. Die ölige Schicht nimmt sehr an Volumen ab und ändert ihre Farbe in Gelb. Man wäscht sie noch 5 bis 7mal mit erneuerten kleinen Quantitäten Wasser, um außer überschüssiger Salpetersäure und Trimethylcarbinol auch die Oxydationsproducte des letzteren wegzuschaffen. Dieses so behandelte Product ist beim Aufbewahren einer freiwilligen Zersetzung unterworfen, es färbt sich unter schwacher Gasentwicklung braun und trübt sich durch Abscheidung einer wässerigen Schicht.

Da die Substanz in diesem Zustande nicht wohl eine einheitliche Verbindung sein kann und dieselbe bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck rapid zersetzt wird, so wählte ich die Destillation unter verringertem Druck als Mittel der weiteren Reinigung. Der Siedepunkt des mit salpetersaurem Kalk getrockneten Körpers erhob sich (beim Destilliren unter 40 Mm. Druck) ganz allmählig bis zu 80° , wo er nahezu constant blieb und etwa der vierte Theil der Gesamtmenge überging, während sehr viel einer braunen zähen Masse als Rückstand verblieb. Die erhaltenen flüchtigen Producte waren ohne weitere Zersetzung destillirbar; nichtsdestoweniger war es mir aber unmöglich, auf diesem Wege zu vollkommen reinen Producten zu kommen, wie folgende bei der Analyse der bei 80° übergehenden Fractionen erhaltenen Zahlen beweisen:

	Berechnet für $C_4H_7NO_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47,53	46,33	45,56	46,94
H	6,93	6,74	6,59	6,75.

Die Substanz III war bereits achtmal sorgfältig destillirt worden und trotzdem weichen die gefundenen Zahlen noch ziemlich von den ihnen am nächsten kommenden, für $C_4H_7NO_3$ berechneten ab. Wurde aber die soweit gereinigte Substanz

einer Fractionirung bei gewöhnlichem Drucke unterzogen, so gelang es leicht, die Reinigung zu vervollständigen. Es findet bei der Destillation allerdings eine merkliche Zersetzung statt, welche sich durch Bildung von Wasser, Kohlensäure, Stickoxyd und Blausäure einerseits und eines braunen Rückstandes anderseits kundgibt, jedoch nimmt dieselbe in dem Maße ab, als die Trennung eine vollständigere wird, ohne freilich ganz aufzuhören. Die unter gewöhnlichem Druck bei 154 bis 158° siedende Fraction beträgt beiläufig 6 bis 10 pC. der angewandten Menge Trimethylcarbinol und wurde nach sorgfältigem Trocknen mit entwässertem salpetersaurem Kalk der Analyse unterworfen.

I. 0,2332 Grm. Substanz gaben 0,1484 H₂O und 0,4042 CO₂.

0,2014 " " " 24,6 CC. Stickstoff bei 17° und unter 747,1 MM. Druck.

II. 0,1935 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,1238 H₂O und 0,3872 CO₂.

	Berechnet für C ₄ H ₇ NO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	47,52	47,27	47,52
H	6,93	7,06	7,11
N	13,86	13,92	—

Dieses Analysenergebnis beweist mit genügender Sicherheit, daß hier ein Körper von der Formel C₄H₇NO₂ vorliegt, also ein Substitutionsproduct des Butylens. Nach den weiter unten angeführten Reactionen hat man allen Grund anzunehmen, daß diese Verbindung eine wirkliche Nitrogruppe enthalte; ich will sie daher von nun an als Nitrobutylen bezeichnen. Ob dieser Körper ein unmittelbares Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol sei, oder erst bei der nachfolgenden Behandlung entsteht, will ich vorläufig dahin gestellt sein lassen.

Das Nitrobutylen ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von äußerst stechendem Geruch und brennendem Geschmack; es ist schwerer als Wasser und in diesem nahezu unlöslich. Es

siedet unter normalem Barometerstand bei 154 bis 158° unter schwacher Zersetzung, in luftverdünntem Raume ist es jedoch unverändert destillirbar.

Anstatt die sehr umständliche Destillation im Vacuum zur vorläufigen Reinigung des Rohproductes zu benutzen, kann man auch das letztere mit Wasserdampf destilliren. Es bleibt auch hier ziemlich viel einer dicken gelben Masse im Rückstand, während sich das Nitrobutylen, noch stark mit anderen Körpern verunreinigt, als Oel im Destillate abscheidet. Es wird vom Wasser getrennt, mit salpetersaurem Kalk getrocknet und fractionirt destillirt. Bei der ersten Destillation tritt, sobald die Temperatur der Flüssigkeit 80 bis 100° erreicht hat, eine noch unerklärbare heftige Zersetzung ein, welche, wenn man mit einigermaßen beträchtlichen Quantitäten arbeitet, leicht gefährliche Dimensionen annehmen kann. Es treten hier wieder die obenerwähnten Producte, aber in relativ viel bedeutenderer Menge auf und kann aus dem braunen Rückstande durch Destillation mit Wasser noch eine erhebliche Quantität von Nitrobutylen erhalten werden.

Was die anderen durch Einwirkung von Salpetersäure auf tertiären Butylalkohol entstehenden Producte betrifft, so sind dieselben durch die beschriebene Behandlung in drei Gruppen gebracht worden: 1) gasförmige Körper, 2) in Wasser lösliche und 3) in Wasser unlösliche Flüssigkeiten.

Das bei der Nitrirung entweichende Gas besteht zum größten Theile aus Kohlensäure und Stickoxyd, enthält aber auch eine geringe Menge eines durch Brom absorbirbaren Gases, welches ohne Zweifel als Butylen anzusehen ist.

Das Waschwasser des Rohproducts enthält neben überschüssiger Salpetersäure noch etwa 20 bis 30 pC. des angewandten Butylalkohols. Außerdem wurde darin auch Essig-

säure und Cyanwasserstoffsäure nachgewiesen, welche letztere übrigens, wie oben bemerkt, auch bei der Destillation des Nitrokörpers auftritt. Jedoch darf die Bildung dieser Substanz nicht allzu befremdlich erscheinen, da nach Hübner und Post (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 408) selbst Nitroderivate des Benzols unter Umständen Blausäure abzuspalten im Stande sind. Die Essigsäure wurde auf folgende Weise isolirt und als Silbersalz bestimmt. Von den mit Natriumcarbonat neutralisirten Waschwassern wurde das unveränderte Trimethylcarbinol abdestillirt, der Rückstand zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug eingedampft und zur Entfernung der letzten Mengen von Natriumnitrat neuerdings mit einer kleineren Quantität Alkohol behandelt. Das Filtrat, welches nur mehr Spuren anorganischer Salze enthielt, wurde zur Trockne gebracht und mit Schwefelsäure destillirt. Aus dem stark sauren Destillate wurde durch Sättigen mit feuchtem Silberoxyd ein Silbersalz dargestellt und dieses analysirt. Es ergaben sich 64,45 pC. Silber, während sich für essigsäures Silber 64,67 pC. Silber berechnen.

Ueber die im gewaschenen Rohproducte neben Nitrobutylen befindlichen Substanzen werde ich mir erlauben, in einer weiteren Mittheilung zu referiren.

Reduction des Nitrobutylens.

Das Nitrobutylen sollte als wirklicher Nitrokörper nach den bisherigen Annahmen bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff ein entsprechendes Amin liefern. Ich erhielt jedoch selbst bei Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel als Hauptproduct stets Ammoniak, dem nur geringe Spuren eines Amins beigemengt waren. Das letztere gab sich im freien Zustande durch seinen charakteristischen Geruch und in seinen Salzen durch die bekannte Carbylaminreaction

zu erkennen; auch zeigte die löslichste Fraction des durch geeignete Behandlung dargestellten Platindoppelsalzes immer einen etwas kleineren Platingehalt, als sich für reinen Platinsalmiak berechnet.

Außer diesen alkalischen Körpern wurden zwei verschiedene neutrale Substanzen erhalten, von denen die eine in Wasser fast unlöslich, die andere schwerlöslich ist und alkoholischer Natur zu sein scheint. Auf die nähere Untersuchung derselben mußte ich aber wegen der Schwierigkeit, sie in größerer Menge zu erhalten, vorläufig verzichten.

Das bei den Reductionsversuchen erhaltene Resultat konnte den Gedanken nahe legen, die beschriebene Verbindung sei kein Nitrokörper, sondern Nitrit. Das Verhalten zu Wasser oder Alkalien schien geeignet, darüber Aufschluß zu geben.

Einwirkung von Wasser auf Nitrobutylen.

2,5 Grm. Nitrobutylen wurden mit 50 CC. Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre durch 60 Stunden auf etwa 100° erhitzt, wodurch eine vollständige Lösung des ersteren erfolgte. Beim Oeffnen war absolut kein Druck im Inneren des Rohres zu bemerken, es war daher kein gasförmiger Körper gebildet worden. Auch keine Säure war entstanden, denn 5 Mgrm. Aetznatron genügten, um der Flüssigkeit eine alkalische Reaction zu geben. Der Inhalt des Rohres wurde nun der Destillation unterworfen, wobei mit den ersten Partien ein auf Wasser schwimmendes Oel überging, während der Rückstand außer Spuren von Natronsalzen nichts als Wasser enthielt. Das erwähnte leichte Oel wurde durch Abheben und wiederholtes Destilliren der wässerigen Lösung vollständig abgeschieden und schließlic durch Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Analyse ergab es 37,38 pC. C und 6,84 pC. H, Zahlen, welche sich den für einen Nitrobutylalkohol berechneten (40,34 pC. C und 7,57 pC. H) einigermaßen nähern. Es lag daher nahe, die Reaction gemäß folgender Gleichung zu erklären :

Indefs zeigte eine zur weiteren Reinigung unternommene fractionirte Destillation sehr bald, daß ein Gemenge zweier Körper vorlag. Nach zweimaligem Destilliren hatten sich die Hauptmengen in den Fractionen 57 bis 59° und 100 bis 102° angesammelt, während die Mittelfractionen sehr unbedeutend waren. Da die vorhandene Substanzmenge eine fortgesetzte Reinigung auf diesem Wege nicht zuließ, so wurden die betreffenden Fractionen nach dem Trocknen mit Chlorcalcium direct der Analyse unterworfen, um wenigstens ungefähre Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer Zusammensetzung zu erhalten.

0,1809 Grm. der Fraction 57 bis 59° gaben 0,1635 H₂O und 0,3940 CO₂.

0,2171 " " " 100 " 102° " 0,0998 " " 0,1860 "

	Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
	C ₄ H ₉ O	F. 57-59°	F. 100-102°	CH ₃ NO ₂
C	62,07	59,40	23,36	19,67
H	10,34	10,04	5,11	4,92.

Aus diesen Resultaten wird es sehr wahrscheinlich, daß die erste Fraction der Hauptmenge nach aus Aceton, die letzte aus Nitromethan bestand; eine Voraussetzung, welche sehr gut mit den beobachteten Siedepunkten übereinstimmt, da Aceton bekanntlich bei 56° und Nitromethan nach Meyer bei 99°, nach Preibisch bei 100 bis 102° siedet *).

*) Die Gegenwart des Nitromethans erklärt die Unlöslichkeit des aus einem Gemenge von diesem Körper mit Aceton bestehenden Oels.

In der That besaß die erste Fraction einen unverkennbaren Acetongeruch, war in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und gab namentlich die charakteristische Verbindung mit Natriumdisulfit. Die höher siedende Substanz besaß den eigenthümlichen Geruch des Nitromethans, war in Wasser schwer löslich und sank in diesem zu Boden. Sie löste sich leicht in Kalilauge und gab dann mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die bekannte rothe Nitrolsäurereaction Meyer's.

Um jedoch einen vollkommen stichhaltigen Beweis für die Gegenwart des Nitromethans zu erbringen, unterwarf ich den Rest der betreffenden Fraction mit den Mittelfractionen vereinigt einer Reduction. Zu dem Ende wurde die Substanz mit der entsprechenden Menge Eisenfeile und Essigsäure am Rückflusskühler erhitzt, wobei sofort eine heftige Reaction eintrat, nach deren Beendigung noch einige Zeit im Sieden erhalten wurde. Sodann wurde mit Kalilauge übersättigt und abdestillirt. Das Destillat, das einen intensiven, dem Ammoniak ähnlichen Geruch zeigte, wurde mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine weisse, dem Salmiak ähnliche Masse, welche aber in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich war und aus dieser Lösung in grossen durchsichtigen Blättern erhalten werden konnte. Eine mäfsig concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes gab beim Versetzen mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher Aussehen und Verhalten des Methylammoniumplatinchlorids besaß.

0,8546 Grm. des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes ergaben beim Glühen 0,1474 Pt.

Berechnet für (CH ₃ NH ₂ Cl) ₂ PtCl ₄		Gefunden
Pt	41,56	
		41,57.

Die Mutterlauge dieser Fällung wurde abgedampft und durch Ausziehen mit Alkohol vom überschüssigen Platinchlorid befreit.

0,1324 Grm. des so erhaltenen Platindoppelsalzes gaben 0,0550 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41,56	41,54.

Diese beiden Bestimmungen beweisen vollständig, daß sich bei der Reduction bloß *Methylamin* gebildet hatte.

Nach all diesen Reactionen ist es wohl keinem Zweifel unterworfen, daß die Producte der Einwirkung von Wasser auf Nitrobutylen aus *Aceton* und *Nitromethan* bestehen; den Vorgang versinnlicht folgende Gleichung :

Da man nun bei einer so einfachen und glatten Reaction, wie diejenige dieser Wasseraddition ist, eine moleculare Umlagerung nicht wohl anzunehmen im Stande ist, so kann man mit Sicherheit schliessen, daß die späterhin im Nitromethan auftretende Nitrogruppe im Nitrobutylen schon vorgebildet und daß das Nitrobutylen ein den Nitrokörpern der gesättigten Kohlenwasserstoffe vollkommen analoger Körper ist.

Verhalten des Nitrobutylens gegen Aetznatron.

Nitrobutylen löst sich leicht und vollständig in Natronlauge auf und wird durch Ansäuern aus dieser Lösung anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Versetzt man es aber mit alkoholischer Natronlauge, so entsteht unter vorübergehender Gelbfärbung ein dichter Niederschlag, der aus einer organischen Natriumverbindung besteht. Um denselben zu reinigen, wäscht man ihn mehrmals mit absolutem Alkohol, preßt zwischen Filtrirpapier und trocknet im Vacuum. Die Substanz ist so behandelt ein gelbliches Pulver, welches selbst unter dem Mikroskop nur höchst undeutliche Spuren von Krystallisation zeigt. Sie löst sich außerordentlich leicht in Wasser, leicht in wasserhaltigem Weingeist, schwer aber in absolutem Alkohol. Beim raschen Erhitzen tritt Verpuffung ein, indem ein kohlehaltiger Rückstand hinterbleibt. Beim

Aufbewahren wird der Körper unter Braunfärbung vollkommen zersetzt.

I. 0,1856 Grm. Substanz mit H_2SO_4 behandelt und gegläht ergaben 0,1048 Na_2SO_4 .

II. 0,2961 Grm. Substanz einer anderen Darstellung lieferten auf ähnliche Weise behandelt 0,1654 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{NaO}_2$	Gefunden	
		I.	II.
Na	18,69	18,29	18,10.

Die Verbindung besteht daher aus Nitrobutylen, in dem ein Atom Wasserstoff durch Natrium ersetzt ist, sie ist *Natriumnitrobutylen*.

In diesem Falle verhält sich daher das Nitrobutylen ganz analog den von V. Meyer entdeckten Nitroverbindungen der Fettreihe und ist die Existenz der Natriumverbindung an sich schon ein sicheres Kriterium für die Natur der Nitrogruppe in ihrer Muttersubstanz.

Verhalten des Nitrobutylens gegen Brom.

Nachdem die Natur der Nitrogruppe im Nitrobutylen festgestellt war, schien es nöthig, auch die in den Butylen-derivaten vorkommende doppelte Bindung respective Additionsfähigkeit zu constatiren.

0,9 Grm. vollkommen reines Nitrobutylen wurden unter Abkühlung so lange mit Brom versetzt, bis die durch letzteres hervorgebrachte Färbung selbst nach längerem Umschütteln nicht mehr verschwand.

Dazu waren 1,54 Grm. Brom nöthig, während sich nach der Gleichung :

1,44 Grm. berechnen. Das Product wurde zunächst mit Soda-lösung, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

0,5804 Grm. Substanz gaben 0,1433 H_2O mit 0,3877 CO_2 .

0,1443 " " " nach Carius 0,2059 AgBr.

	Berechnet für $C_4H_7NO_2Br_2$	Gefunden
C	18,39	18,22
H	2,68	2,74
Br	61,30	60,71.

Die Verbindung ist daher Nitrobutylendibromid oder Dibromnitrobutan. Frisch bereitet ist sie von schwach grünlicher Farbe, wird aber nach kurzer Zeit gelblich. Sie besitzt einen noch viel stechenderen Geruch als das Nitrobutylen selbst, hat ein sehr hohes specifisches Gewicht und ist unter schwacher Zersetzung destillirbar. Sie hat wie das Nitrobutylen schwach saure Eigenschaften, löst sich aber in Kalilauge bedeutend langsamer wie jenes.

Die Additionsfähigkeit des Nitrobutylens ist durch die Bildung dieses Körpers bewiesen.

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrobutylen.

In der Hoffnung, zu einem Körper von der Formel $C_4H_8NO_2Cl$ einem Chlornitrobutan zu kommen, liefs ich trockenes Chlorwasserstoffgas auf Nitrobutylen einwirken. Die Absorption erfolgt rach und leicht, doch findet alsbald eine weitere Zersetzung statt, da der Chlorgehalt des mit Wasser gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Products stets um 3 bis 4 pC. niedriger gefunden wurde, als der obiger Formel entsprechende. Zudem konnte man im Waschwasser der Substanz mit Leichtigkeit Ammoniak und Hydroxylamin nachweisen. Um nun die Endproducte dieser Reaction zu erhalten, wurden 2 Grm. Nitrobutylen mit 8 CC. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration in einem zugeschmolzenen Rohre durch 20 Stunden auf 100° erhitzt. Die Zersetzung ist jedoch eine derartig complicirte, dafs zu einer vollkommenen Trennung der erhaltenen Producte die in Arbeit genom-

mene Substanzmenge nicht ausreichte. Mit Sicherheit nachgewiesen wurden Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure, während gegründete Vermuthungen für die Bildung von Ameisensäure, Oxybuttersäure und Aceton vorliegen. Ich behalte mir jedoch vor, diesen Versuch späterhin mit einer größeren Menge von Ausgangsmaterial weiter zu verfolgen.

Zur Constitution des Nitrobutylens.

Nach dem Verhalten des Nitrobutylens gegen Wasser, Aetznatron und Brom ist wohl kaum eine andere Formel möglich, als eine der folgenden :

Die Formel a entspricht einem secundären, die Formel b einem primären Nitrokörper. Allerdings giebt sowohl das Nitrobutylen als auch sein Dibromür in alkalischer Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die nach Meyer für primäre Nitrokörper charakteristische rothe Nitrolsäurereaction, doch glaube ich diesem Umstande keine entscheidende Bedeutung zuschreiben zu dürfen, da eine Addition von salpetriger Säure oder eine Zerreiſung des Moleculs, welche die Bildung primärer Nitrokörper veranlassen würde, nicht ausgeschlossen ist. Im Gegentheile wird die Formel b durch den Reduktionsversuch sogar unwahrscheinlich gemacht, da nach dieser Constitution die Bildung von Ammoniak sehr auffallend wäre, während das nach Formel a zu erwartende Amin, für welches bis jetzt noch keine Analogieen bekannt sind, möglicherweise gar nicht existenzfähig ist. Zu einer Entscheidung dieser

wichtigen Constitutionsfrage konnte möglicherweise die Darstellung eines Monobromnitrobutylendibromids führen, welches nach Meyer's Theorie über die gebromten Nitrokörper noch saure Eigenschaften zeigen müßte, falls dem Nitrobutylen die Formel b zukommt, im anderen Falle aber ein neutraler Körper sein sollte. Zur Darstellung dieser Verbindung befolgte ich das von Tscherniak zur Darstellung der Monobromnitrokörper angegebene Verfahren; der Bromgehalt der erhaltenen Verbindung überstieg jedoch den für ein Tribromid berechneten bedeutend, es hatte somit eine weitere Substitution von Wasserstoff durch Brom stattgefunden.

Zwingende Gründe für die Annahme der einen oder der anderen Formel liegen daher nicht vor, da sich alle Reactionen nach beiden Formulierungen erklären lassen.

Die Reaction mit Wasser kann folgendermaßen interpretirt werden :

In beiden Fällen ist es denkbar, daß durch Addition von einem Molecul Wasser zunächst Nitrobutylalkohol entsteht, dieser aber sofort unter vorübergehender Anlagerung eines zweiten Moleculs Wasser in Aceton und Nitromethan gespalten wird.

Dem Dibromür kann eine der beiden folgenden Formeln beigelegt werden :

Es ist wahrscheinlich, daß das Studium der Reactionen dieses Körpers am ehesten zu einer Aufklärung der Constitution des Nitrobutylens führen wird. Diefsbezügliche Versuche sind eben im Gange.

Was nun die Bildung des Nitrobutylens aus dem Trimethylcarbinol anbelangt, so erscheint es bis jetzt am wahrscheinlichsten, daß der Alkohol durch die Wirkung der Salpetersäure zunächst in Wasser und Butylen zerfällt, welches letzteres dann in statu nascendi nitriert wird. Bestätigt wird diese Annahme erstens durch das Auftreten von etwas freiem Butylen bei der Nitrirung und zweitens durch die

Bildung von Nitrobutylen aus Butylen und Salpetersäure.

Butylen wird von concentrirter Salpetersäure unter starker Erwärmung absorbirt. Ist letztere damit gesättigt, so gleicht sie in allen Eigenschaften dem aus Trimethylcarbinol und Salpetersäure erhaltenen Rohproducte. In ähnlicher Weise wie jenes behandelt, wurde bei der Destillation eine relativ kleine Fraction erhalten, deren physikalische Eigenschaften mit den an Nitrobutylen beobachteten vollkommen übereinstimmten. Außerdem wurde durch Versetzen mit alkoholischem Natron ebenfalls ein Natriumsalz erhalten, welches beim Erhitzen unter Rücklassung von Kohle verpuffte. Es ist demnach wohl ziemlich sicher, daß die aus dem Butylen erhaltene Substanz identisch mit Nitrobutylen sei. Ich werde die Untersuchung dieser Reaction fortführen; vielleicht wird es auf diesem Wege gelingen, das Nitrobutylen in größerem Mafsstabe zu erhalten. Auch gedenke ich das Verhalten anderer ungesättigter Verbindungen gegen Salpetersäure einem

genauen Studium zu unterwerfen, um möglicherweise zu Homologen des Nitrobutylens zu gelangen.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammengefasst sind daher folgende :

1) Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol oder auf Isobutylen entsteht direct oder indirect ein Körper von der Formel $C_4H_7NO_2$, *Nitrobutylen*.

2) Dieser Körper giebt, mit reducirenden Mitteln behandelt, Ammoniak.

3) Durch Einwirkung von Wasser auf Nitrobutylen entstehen *Aceton* und *Nitromethan*.

4) Durch Behandlung von Nitrobutylen mit alkoholischem Natron erhält man *Natriumnitrobutylen*.

5) Nitrobutylen ist im Stande zwei Bromatome zu addiren.

Herrn Professor Lieben, meinem hochverehrten Lehrer, der mir den Impuls zu dieser Arbeit gegeben und mir seinen gütigen Rath und freundlichen Beistand stets in zuvorkommendster Weise zu Theil werden liefs, sei zum Schlusse mein innigster Dank ausgesprochen.