

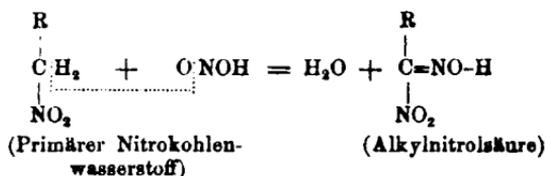
Diese Annahme wird durch seine Eigenschaften vollkommen bestätigt. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, besitzt in hohem Grade den charakteristischen stechenden Geruch und verhält sich gegen die concentrirteste Kalilauge vollkommen neutral. Die Reindarstellung desselben aus Nitromethan ist schon auf Seite 122 beschrieben.

## Ueber die Pseudonitrole, die Isomeren der Nitrolsäuren;

von Victor Meyer und J. Locher.

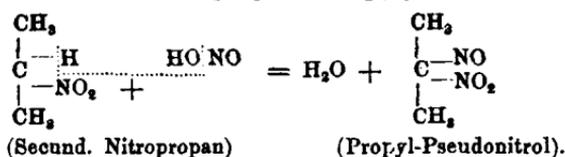
(Hierzu Taf. I, Fig. 2 u. 3.)

Die vorstehenden Abhandlungen haben gezeigt, in welcher Weise verschieden sich die *primären*, *secundären* und *tertiären* Nitrokörper bei Einwirkung von Brom verhalten. Schon in der vor circa einem Jahr publicirten Abhandlung: „Ueber die Nitrolsäuren, eine neue Reihe organischer Stickstoffverbindungen“ \*) ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß auch in Bezug auf das Verhalten gegen salpetrige Säure eine totale Verschiedenheit zwischen diesen drei Klassen von Nitrokörpern besteht. Während alle bis jetzt bekannten primären Nitrokohlenwasserstoffe durch salpetrige Säure in Nitrolsäuren umgewandelt werden, nach der Gleichung :



\*) Diese Annalen 175, 88.

lieferte der einzige, damals bekannte secundäre Nitrokohlenwasserstoff, das Pseudonitropropan, unter gleichen Umständen das von den Nitrolsäuren total verschiedene, unlösliche und indifferente Nitroso-Nitropropan (Propylpseudonitrol) :



Die Beschreibung des Propylpseudonitrols ist bereits (diese Annalen **175**, 120 ff.) gegeben worden.

Es schien uns nun von großem Interesse, zu erfahren, ob im Allgemeinen in dem Verhalten gegen salpetrige Säure die *secundären* Nitrokörper eine solche principielle Verschiedenheit gegenüber den *primären* zeigen würden; ob also allgemein die Bildung der *Pseudonitrole* für die *secundären Nitrokörper* charakteristisch ist, wie die der *Nitrolsäuren* für die *primären*. Diefs zu entscheiden schien uns um so wichtiger, als bei den äußerst auffallenden Farbenercheinungen, die sowohl die Bildung als alle Veränderungen des *Propylpseudonitrols* begleiten, so ein Weg gefunden werden konnte, um durch leicht zu beobachtende und charakteristische Farbenreactionen ein Alkoholradical als ein *secundäres* zu charakterisiren.

Zur Darstellung eines weiteren *secundären* Nitrokörpers gingen wir von dem aus *Erythrit* entstehenden secundären Jodbutyl aus, welches wir in der gewöhnlichen Weise mittelst salpetrigsauren Silbers in Nitrobutan verwandelten.

#### *Secundäres Nitrobutan aus Erythrit.*

Bei der Schwierigkeit, größere Mengen von Erythrit zu beschaffen, mußten die Versuche in etwas kleinerem Maßstabe ausgeführt werden. Wir verwandten im Ganzen 120 Grm. secundäres Jodbutyl, welches mit 150 Grm. trockenem Silber-

nitrit, das mit dem gleichen Gewicht ausgeglühten Sandes vermischt war, in bekannter Weise behandelt wurde. Die Reaction verläuft unter lebhafter Erhitzung und es entweicht dabei eine gewisse Menge eines durch Brom zu einem farblosen Oele condensirbaren Gases (Butylen). Durch Abdestilliren des Productes im Oelbade erhielten wir 39 Grm. eines auf Wasser schwimmenden, hellgelben und sehr beweglichen Oels, von eigenthümlich pfeffermünzähnlichem Geruche, in welchem wir nach früheren Erfahrungen ein Gemenge von secundärem *Nitrobutan* und secundärem *Butylnitrit* erwarten durften. In der That beginnt das Product bei etwa 60° zu sieden und das Thermometer steigt stetig bis über 140° C. Die Masse verrieth sich also als ein Gemenge, wie solche regelmäfsig aus  $\text{AgNO}_3$  und den Alkoholjodüren erhalten werden. Die Trennung durch fractionirte Destillation erwies sich als äußerst schwierig, da selbst nach vielfachem Fractioniren die Bestandtheile sich nur langsam sonderten. Sie wurde noch dadurch erschwert, dafs bei einer jeden Destillation eine, allerdings nur geringe Zersetzung eintrat, so dafs in den Fractionirgefäfsen schliesslich immer bräunliche Rückstände blieben. Da die uns zur Dispositon stehende Menge für eine anhaltende systematische Fractionirung nicht eben beträchtlich war und überdiefs für die Darstellung des Pseudonitrols eine vollkommene Isolirung des Nitrokörpers nicht erforderlich ist, so verzichteten wir, um nicht durch die häufigen Destillationen gar zu viel Material zu verlieren, auf die *völlige* Reindarstellung des Nitrokörpers und können von diesem nur anführen, dafs er ein farbloses, durchsichtiges Oel von eigenthümlichem, charakteristischem Geruche bildet, welches um 140° C. siedet.

#### *Butylpseudonitrol.*

Zur Ueberführung des *Pseudonitropropans* in das ihm entsprechende Pseudonitrol hatten wir (diese Annalen 175,

120) den Nitrokörper in Kali gelöst, die Lösung mit Kaliumnitrit vermischt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich das *Propylpseudonitrol* unter Erwärmung und prachtvoller Blaufärbung der Flüssigkeit als halbgeschmolzene, blaue, beim Erkalten zu einem weissen Pulver erstarrende Masse abschied. Ganz die gleiche Erscheinung beobachteten wir beim *secundären Nitrobutan*. Wir verwandten zur Gewinnung des Pseudonitrols die oberhalb  $120^{\circ}$  siedenden Fractionen, deren Hauptmenge um  $140^{\circ}$  kochte und die also vorwiegend aus Nitrobutan bestanden. Diese wurden mit einem Gemisch von concentrirter Kalilauge und Kaliumnitrit in einer zugeschmolzenen Glasröhre so lange geschüttelt, als sich noch von dem Oele löste, bis also das oben schwimmende indifferente Oel sein Volum nicht mehr verringerte. Man muß das Schütteln lange fortsetzen (in unserem Falle ca. 1 Stunde), da das secundäre Nitrobutan, wie sein Isomeres, das von Demole \*) beschriebene primäre Isonitrobutan, nur schwach saure Eigenschaften besitzt und sich daher nur langsam in Kali auflöst. Das aufschwimmende Oel wurde entfernt und die kalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Genau wie bei dem Versuche mit secundärem Nitropropan nahm dieselbe sogleich eine *tiefblaue* Farbe an, die Mischung erwärmte sich und schied eine blaue geschmolzene Masse ab, die beim Erkalten zu kaum noch gefärbten harten Kuchen erstarrte. Dieselben wurden zerrieben und mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. So behandelt stellt die Substanz ein rein weisses, amorphes Pulver dar, welches dem *Propylpseudonitrol* in jeder Beziehung zum Verwechseln gleicht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_4H_8N_2O_3$ . Zur Reinigung für die Analyse wurde es in kaltem Chloroform gelöst (es löst

---

\*) Diese Annalen 175, 142.

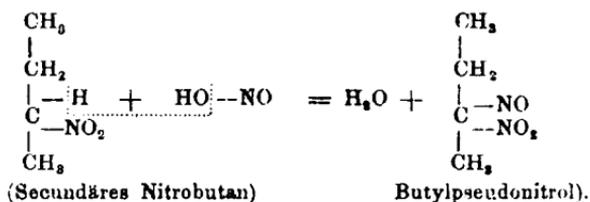
sich darin unter starker Abkühlung leicht und reichlich) filtrirt, und die Lösung, welche genau das Ansehen einer concentrirten ammoniakalischen Kupfervitriollösung hat, der Verdunstung überlassen; die daraus anschliessenden blendend weissen Krystalle wurden mit kaltem Aether, der nur wenig davon löst, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

0,2059 Grm. gaben 0,2761 CO<sub>2</sub> und 0,1184 H<sub>2</sub>O.

0,1561 Grm. gaben 29,5 CC. feuchten N bei 12° C. und 728,5 MM. Druck.

	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	36,36	36,58
H	6,06	6,36
N	21,21	21,52
O	36,37	—

Die Substanz ist also dem Propylpseudonitrol homolog und wir bezeichnen dieselbe als Butylpseudonitrol. Ihre Entstehung kann, analog der der Propylverbindung, durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Die Substanz theilt mit dem Propylpseudonitrol vor Allem die auffallende Eigenthümlichkeit, *nur* im festen Zustande weifs, im *flüssigen* dagegen immer *blau* zu erscheinen. Beim Erwärmen schmilzt sie zu einer Flüssigkeit von der Farbe der Kupferlasur. Einige Zeit der Schmelztemperatur ausgesetzt zersetzt sie sich unter Gasentwicklung; kühlt man aber die blau geschmolzene Masse rasch ab, so erstarrt sie wieder zu einer weissen Krystallmasse. Dieselbe Farbenwandlung zeigt sich im Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel.

In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, löst sie sich, wie schon erwähnt, leicht in kaltem Chloroform mit tiefblauer Farbe und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in weissen durchsichtigen Prismen wieder ab. Alkohol und Aether lösen in der Kälte nur wenig und färben sich daher, auf die Substanz gegossen, nur hellblau; bei gelindem Erwärmen lösen sie die Substanz indefs reichlich mit entsprechend intensiver Farbe; auch aus diesen Lösungsmitteln erhält man beim Verdunsten die Substanz wieder vollkommen weifs, immer aber mit merklichem Verlust, indem ein Theil der Substanz in der Auflösung sich zersetzt und mit dem Dampfe des Lösungsmittels sich verflüchtigt. Die Substanz besitzt einen stechenden Geruch, genau wie das Propylpseudonitrol, und man sieht, dafs sie mit diesem überhaupt in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit zeigt; die einzigen bemerkbaren Unterschiede sind die der Zusammensetzung und des *Schmelzpunktes*. Propylpseudonitrol schmilzt bei  $76^{\circ}$ , während der Schmelzpunkt des Butylpseudonitrols  $58^{\circ}$  ist; dieser wurde für Präparate verschiedener Darstellung und für die amorphe, wie die aus Chloroform umkrystallisirte Substanz constant gefunden.

Die Ausbeute an Butylpseudonitrol ist eine günstige: man erhält ungefähr die dem angewandten Nitrobutan gleiche Menge an reinem trockenem Pseudonitrol.

---

Unsere Untersuchungen haben somit gezeigt, dafs die Bildung der *Pseudonitrole* eine für die *secundären Nitrokörper* charakteristische Reaction ist; wie die *primären* durch die Bildung der so leicht erkennbaren Nitrolsäuren, so sind die *secundären Nitrokörper* durch die der *Pseudonitrole* gekennzeichnet. Da nun die Bildung der *Nitrolsäuren* nach ihrer Constitution nur durch die Anwesenheit der Gruppe  $\text{CH}_2\text{-NO}_2$ , die der *Pseudonitrole* durch die Gruppe  $\text{CHNO}_2$  ermöglicht wird, so folgt, dafs die *tertiären Nitrokörper* weder

Nitrolsäuren noch Pseudonitrole liefern können, sondern durch salpetrige Säure gar nicht angegriffen werden, wie dies denn in der That durch den Versuch bestätigt wird.

*Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkoholradicale durch Farbenreactionen.*

Die unter dem Namen der „Nitrolsäuren“ und der „Pseudonitrole“ beschriebenen Körperklassen geben, wie aus der vorstehenden Abhandlung ersichtlich ist, ein Mittel an die Hand, die primären, secundären und tertiären Alkoholradicale durch sehr auffallende Farbenreactionen zu unterscheiden, ähnlich wie man nach A. W. Hofmann bei den Aminen die Zahl der mit dem Stickstoff verbundenen Radicale durch charakteristische Geruchsreactionen zu bestimmen gewohnt ist. Handelt es sich darum, zu entscheiden, ob ein Jodür der Reihe  $C_nH_{2n+1}J$  ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält, so braucht man dasselbe nur mit Silbernitrit zu destilliren und das Destillat mit Kali und salpetriger Säure zu behandeln. Erhält man hierbei eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt sicher ein primäres, erhält man (namentlich auf Chloroformzusatz) eine Blaufärbung, so liegt ein secundäres Alkoholradical vor; das Ausbleiben einer jeden Färbung endlich beweist, dass das vorliegende Alkoholradical ein tertiäres ist. — Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher sich Alkohole in Jodüre und diese wiederum in Nitrokörper umwandeln lassen, lag der Gedanke nahe, dass sich die beobachteten Farbenercheinungen mit Vortheil würden benutzen lassen, um noch mit sehr kleinen Mengen die primären, secundären und tertiären Jodüre und somit auch die Alkohole zu unterscheiden, zumal für das Hervorrufen jener Reactionen die Reindarstellung des Nitrokörpers unnöthig ist. Wir haben in der That gefunden, dass eine Menge von 0,3 bis 0,5 Grm. eines Jodürs  $C_nH_{2n+1}J$  genügt, um mit aller Schärfe zu ent-

scheiden, ob es der *primären*, *secundären* oder *tertiären* Reihe angehört.

Bei den kohlenstoffärmeren Jodüren (der Methyl- bis zur Propylreihe), bei welchen die Umwandlung in Nitrokörper sehr glatt geht, genügen 0,3 Grm. zur Herstellung der charakteristischen Farbe vollkommen. Bei den kohlenstoffreicheren, namentlich den secundären und tertiären, bei welchen neben der Bildung des Nitrokörpers stets erhebliche Abspaltung von Alkylenen  $C_nH_{2n}$  (Butylen u. s. w.) statthat, ist 0,5 Grm. Jodür erforderlich. Für die Ausführung des Versuchs haben wir folgendes Verfahren zweckmäfsig befunden. In ein Destillirkölbchen von wenigen Cubikcentimetern Inhalt mit seitlich angeblasenem, etwa 4 bis 5 Zoll langem Rohr bringt man eine kleine Menge trockenes Silbernitrit (das Doppelte vom Gewicht des Jodürs), das man mit seinem gleichen Volum feinen weissen Sandes innig verrieben hat. Man fügt nun das Jodür hinzu, wartet einige Augenblicke, bis die von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction eingetreten, destillirt darauf über *freier Flamme* ohne Kühler ab und fängt das Destillat in einem engen Proberöhrchen auf. Man erhält ein aus mehreren Tropfen bestehendes Destillat, welches die charakteristischen Reactionen mit grösster Schärfe zeigt.

#### *Belegversuche.*

*A. Primäre Reihe.* — I. 0,3 Grm. Jodmethyl wurden in der beschriebenen Weise mit 0,6 Grm.  $AgNO_3$  destillirt. Das aus etwa vier Tropfen bestehende Destillat wurde mit circa dem dreifachen Volum einer Auflösung von Kaliumnitrit in concentrirter Kalilauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die ersten Tropfen bewirkten eine *intensiv dunkelrothe* Färbung; durch weiteren Zusatz verschwand dieselbe und die farblose Flüssigkeit gab nun, mit Kali versetzt, wieder die

rothe Färbung, die sich durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali beliebig oft aufheben und wieder herstellen liefs. Das Jodür war also in der augenfälligsten Weise als ein *primäres* charakterisirt.

II. 0,3 Grm. Jodäthyl, mit 0,6 Grm.  $\text{AgNO}_2$  behandelt, gaben *genau dieselbe* Reaction.

III. 0,3 Grm. normales Jodpropyl gaben *genau dieselbe* Reaction.

IV. 0,3 Grm. primäres Isobutyljodür gaben unter merklicher Isobutyleneentwicklung ein geringes Destillat, das die Reaction eben noch deutlich, aber nicht schön zeigte. 0,5 Grm. gaben dagegen die Reaction in vollkommen scharfer Weise.

B. *Secundäre Reihe.* — I. 0,3 Grm. secundäres Jodpropyl wurden in der beschriebenen Weise mit 0,6 Grm. Silbernitrit destillirt und das Destillat mit der Auflösung von Kaliumnitrit in Kalilauge geschüttelt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nahm die Flüssigkeit sogleich eine *tiefblaue* Farbe an, die auf Zusatz von Kalilauge sich nicht veränderte. Durch Schütteln mit Chloroform wurde die wässrige Lösung entfärbt und das Chloroform sank als *tiefblaue* Schicht zu Boden. Noch schöner gestaltete sich der Versuch bei Anwendung von 0,5 Grm. Pseudopropyljodid. Hier konnte man die Abscheidung des blauen, halbfesten, beim Erkalten erstarrenden Propylpseudonitrols deutlich beobachten. Das Jodür hatte sich also in der unzweifelhaftesten Weise als ein *secundäres* zu erkennen gegeben.

II. 0,5 Grm. secundäres Jodbutyl (aus Erythrit) gaben (unter Entwicklung von etwas Butylen) *genau dieselbe* Reaction. Es empfiehlt sich hierbei, will man die Abscheidung des Pseudonitrols gut beobachten, den nach dem Schütteln auf der Lauge schwimmenden Oeltropfen mit einer Capillarpipette abzuheben und zu entfernen.

C. *Tertiäre Reihe.* — 0,5 Grm. tertiäres Butyljodür (dargestellt durch Einleiten von Isobutylem in rauchende Jodwasserstoffsäure und Reinigung des Productes durch Rectification) gaben, mit 1 Grm. Silbernitrit destillirt, unter Entwicklung von Isobutylem ein durch etwas Jod gefärbtes Destillat. Dasselbe wurde mit der Kalikaliumnitritlösung geschüttelt, Schwefelsäure zugefügt und die durch abgeschiedenes Jod sich dunkel färbende Lösung mit Kalilauge versetzt. Es wurde sofort eine farblose Lösung erhalten. Der Versuch, mit 1 Grm. Jodür wiederholt, ergab genau dasselbe Resultat. Es zeigte also der Versuch in augenfälligster Weise, dass man es weder mit einem secundären noch primären Jodür zu thun hatte.

Wir wollen noch hinzufügen, dass man bei den kohlenstoffreicheren Verbindungen, da deren Nitroderivate, wie die Nitrobutane und das Nitropentan, nur schwach saure Eigenschaften besitzen, das Schütteln mit der Kaliumnitritkalilauge etwas längere Zeit (ungefähr eine Minute) fortsetzen muss, während bei den ersten Gliedern, (Methyl-, Aethyl- und Propylreihe) das Destillat nur wenige Secunden mit der Lauge geschüttelt zu werden braucht.

Dass die Reaction auf andere Alkoholjodüre als solche der Reihe  $C_nH_{2n+1}J$  anwendbar ist, ist vor der Hand nicht erwiesen und erscheint jedenfalls zweifelhaft; in der aromatischen Reihe ist sie nicht anwendbar, da Benzyljodür mit Silbernitrit unter Entwicklung von NO ein stickstofffreies Destillat liefert.

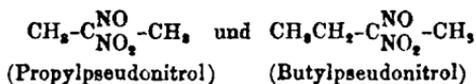
Die beschriebenen Versuche setzen uns in den Stand, unter Anwendung von nur  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Grm. eines Jodüres der Reihe  $C_nH_{2n+1}J$  in wenigen Minuten mit aller Schärfe die Frage zu entscheiden, ob dasselbe ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält. Da nun die Umwandlung der *Alkohole* in Jodüre eine fast quantitativ glatte ist und wegen

des hohen Atomgewichts des Jods  $\frac{1}{2}$  Grm. Jodür sich meist aus einer viel kleineren Menge Alkohol bildet, so läßt sich leicht ermessen, mit wie geringen Mengen eines Alkohols man im Stande ist, denselben mit Schärfe in Bezug auf seine Zugehörigkeit zu einer der drei Alkoholklassen zu charakterisieren. Leider ist die Anwendbarkeit dieser Diagnose für die höheren Homologen keine unbegrenzte, wie denn überhaupt die Leichtigkeit der Bildung der Nitrokörper aus den Jodüren bei den höheren Gliedern sich wesentlich verringert. Während Nitromethan und Nitroäthan sich mit der grössten Leichtigkeit erhalten und rein darstellen lassen und auch die Isolirung der Nitropropane keine irgendwie erhebliche Schwierigkeiten bietet, ist die Reindarstellung des Nitrobutans durch Fractioniren schon schwierig, ohne Anwendung grösserer Mengen nicht ausführbar, das Nitropentan hat bisher überhaupt *absolut rein* noch nicht erhalten werden können. Dem entsprechend sahen wir oben, dafs bei den höheren Gliedern schon etwas grössere Mengen Jodür (0,5 Grm.) für die Reaction erforderlich waren, als bei den niederen. Ein Versuch mit secundärem Hexyljodür (aus Mannit) hat nun gezeigt, dafs bei diesem die Reaction nicht mehr gelingt. Bei dem in der gleichen Weise wie oben beschrieben angestellten Versuche mit 0,5, 1 und 2 Grm. Jodhexyl wurde stets reichlich Kohlenwasserstoff (Hexylen) gebildet, während die Bildung des Nitrokörpers weniger leicht vor sich geht, und die charakteristische Blaufärbung bei der Behandlung mit Kali, salpetriger Säure und Chloroform nicht eintrat.

#### *Constitution der Pseudonitrole.*

Nach der Bildungsweise und dem schon im Allgemeinen geschilderten chemischen Verhalten der Pseudonitrole war es kaum zu bezweifeln, dafs dieselben als die Nitrosstitutions-

producte der entsprechenden secundären Nitrokörper aufzufassen seien, wie es die Formeln :



ausdrücken.

Wir haben uns nun bemüht, zur Prüfung dieser Ansicht experimentelles Material zu sammeln. Durch die Arbeiten von Baeyer, sowie von Baeyer und Caro haben wir Kenntnifs von Körpern, die die Nitrosogruppe in Verbindung mit Kohlenstoff enthalten, erhalten und wir wissen, dafs 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 Propylpseudonitrol ausgeführt und zu diesem Zwecke eine gröfsere Menge desselben dargestellt. Wir haben über die Eigenschaften dem früher Gesagten wenig hinzuzufügen; durch langsames Verdunsten seiner (tiefblau gefärbten) Chloroformlösung haben wir es in grofsen, absolut farblosen, glasähnlichen Krystallen von vollkommener Durchsichtigkeit erhalten. Ueber die Krystallform derselben theilt uns Herr Professor P. Groth, welcher die Güte hatte, die krystallographische Untersuchung derselben in seinem Laboratorium durch Herrn Dr. Bodewig ausführen zu lassen, Folgendes mit :

Krystallsystem monoklinisch.

Axenverhältnifs (Klinodiag. : Orthodiag. : Verticale)

$$a : b : c = 1,2911 : 1 : 0,6772,$$

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

Entweder einfache Krystalle, Taf. I, Fig. 2, prismatisch ausgebildet, Combinationen von  $p = \infty P$ ,  $c = OP$ ,  $o = +P$ ,

oder Zwillinge nach OP, nur von *p* und *c* umschlossen und nach letzterer Fläche tafelförmig, s. Taf. I, Fig. 3.

Winkel	Beobachtet	Berechnet
<i>p</i> : <i>p</i> vorn	*82°85'	—
<i>p</i> : <i>p</i> "	*108 8	—
<i>p</i> : <i>o</i>	116 51	117° 0'
<i>c</i> : <i>c</i>	134 52	134 49
<i>o</i> : <i>o</i>	*111 46	—
<i>p</i> : <i>p</i>	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.*

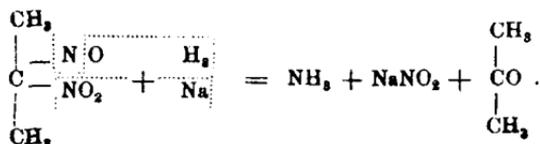
Unsere Hoffnung, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff das Pseudonitrol in ein *Diamin* (Diamidopropan) zu verwandeln, scheiterte an der außerordentlich leichten Zersetzbarkeit desselben unter Abspaltung von salpetriger Säure. (Schon beim Auflösen der Substanz in Alkohol läßt sich eine theilweise Abgabe von salpetriger Säure nachweisen.) 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 niederer 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 salpétrigsauren Silbers und ergab bei der Analyse :

0,1292 Grm. gaben 0,0913 Ag.		
Berechnet für $\text{AgNO}_2$	Gefunden	
Ag	70,13	70,66.

Aus der vom Natriumnitrit abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit erhielten wir geringe Mengen schmieriger Substanzen und eines ammoniakalisch riechenden Körpers, dagegen keine charakterisirbaren organischen Verbindungen.

Es ist indessen wahrscheinlich, daß die Einwirkung des Natriumamalgams wenigstens zum Theil der folgenden Gleichung entspricht :

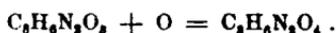


Wir haben allerdings bei *diesem* Versuche das Aceton nicht isolirt, da eben die Reduction des Pseudonitrols leider nur in alkoholischer Lösung gelingt und die Isolirung kleiner Mengen von Aceton bei Gegenwart von viel Alkohol immerhin nicht geringe Schwierigkeiten bietet. Für die Ueberwindung derselben große Mengen des kostbaren Materials zu opfern schien uns *darum* nicht erforderlich, weil, wie weiter unten (S. 152) gezeigt werden soll, die Ueberführung des Pseudonitrols in Aceton mittelst nascirendem Wasserstoff auf einem indirecten Wege, auf welchem sie mit großer Leichtigkeit gelingt, durchgeführt worden ist.

Zu sehr günstigen Resultaten gelangten wir, als wir versuchten, durch *Oxydation* die Constitution des Pseudonitrols aufzuklären.

*Einwirkung von Chromsäure auf Propylpseudonitrol.*

Wie die Nitrosokörper Baeyer's und Caro's durch Oxydation direct 1 Sauerstoffatom addiren und Nitrokörper liefern, so nimmt auch das Propylpseudonitrol 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.

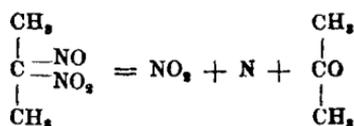
Zur Ausführung desselben wurde folgendermaßen verfahren :

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 Oxydationsproduct kann nun leicht durch Ausschütteln mit Aether oder besser durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden. Unterwirft man nämlich die wässrige

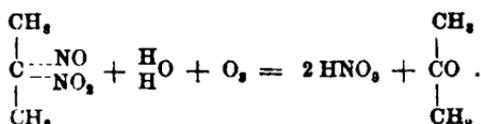
Flüssigkeit der Destillation, so geht die neue Verbindung mit den *ersten Wassertropfen* sofort in reinem Zustande über. Sie erstarrt entweder schon im Kühlrohr oder in der Vorlage zu einer *blendend weissen, durchscheinenden, campherartigen Krystallmasse*. Die Destillationswässer enthalten noch etwas 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, dafs man genau dieselbe Substanz, wenn auch natürlich in *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 hinterläfst 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, wohl nach der Gleichung:



wobei die Untersalpetersäure ihrerseits den noch unzersetzten Theil des Pseudonitrols genau wie die Chromsäure oxydirt. Allein auf welche von beiden Arten man auch die Oxydation des Pseudonitrols bewirkt, die Ausbeute an Dinitropropan ist stets weit geringer, als theoretisch berechnet (wir

erhielten nie über 35 pC.), stets werden erhebliche Mengen Aceton gebildet, welches wir aus seiner wässerigen Lösung mittelst Potasche als farbloses durchsichtiges, constant bei 55,5° C. siedendes Liquidum isolirten und von dessen Identität mit Aceton wir uns durch Beobachtung aller charakteristischen Eigenschaften und Darstellung der charakteristischen Natriumbisulfitverbindung überzeugten. Die Entstehung desselben durch Oxydation ist leicht verständlich und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :



Da wegen des leichten Eintretens dieser Reaction statt der glatten Oxydation des Pseudonitrols zu Dinitropropan die Darstellung des letzteren mit Chromsäure zuweilen mißglückt, haben wir bei späteren Darstellungen des Dinitropropans einige Male den Weg der bloßen Erhitzung des Pseudonitrols im Wasserbade am aufsteigenden Kühler in Mengen von 4 Grm. eingeschlagen. Diese Methode liefert zwar eine geringere Ausbeute (17 pC. des angewandten Pseudonitrols an reinem Dinitropropan, also nur die Hälfte von der bei gut gelungener Oxydation mit CrO<sub>3</sub> erhaltenen Menge), führt aber vollkommen sicher, ohne dafs ein Mißglücken möglich wäre, zum Ziele.

### *β-Dinitropropan.*

Die neue Substanz, mit Wasser destillirt und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, ist ohne Weiteres chemisch rein. Umkrystallisiren aus Alkohol ändert ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften durchaus nicht mehr. Ihre Zusammensetzung ist die eines *Dinitropropans*, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :

0,1661 Grm. gaben 0,1844 CO<sub>2</sub> und 0,0786 H<sub>2</sub>O.

0,1428 Grm. gaben 26,3 CC. feuchten Stickstoff bei 9,5° C. und 710,1 MM. Druck.

	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 :

Substanz . . . . .	0,0297 Grm.
Barometer . . . . .	716,7 MM.
Heiße Quecksilbersäule . . . . .	559,4 MM.
Kalte Quecksilbersäule . . . . .	40 MM.
Zimmertemperatur . . . . .	18° C.
Dampftemperatur . . . . .	182° C.
Dampfvolumen . . . . .	54,2 CC.
Tension des Quecksilberdampfes . . . . .	12 MM.

Aus diesen Daten ergibt sich :

Dampfdichte berechnet für Luft = 1.	Gefunden
4,64	4,44.

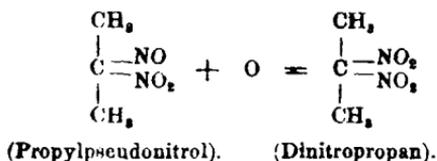
Das *β-Dinitropropan* \*) (mit diesem Namen wollen wir die neue Substanz belegen) bildet, wie schon erwähnt, blendend weiße, durchscheinende Krystalle, welche mit dem Campher äußerlich die größte Aehnlichkeit zeigen. Wie dieser sind sie äußerst leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und ebenso verdampfen sie trotz ihres hohen Siedepunktes schon bei gewöhnlicher Temperatur so leicht, daß sie z. B.,

---

\*) Die Bezeichnung *β* gebrauchen wir zur Unterscheidung der Substanz von einer isomeren Verbindung CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, welche Hr. Dr. ter Meer soeben im hiesigen Laboratorium dargestellt hat und welche als *α*-Dinitropropan bezeichnet werden soll.

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 u. s. w. ist die Substanz zerfließlich; in Wasser dagegen nur sehr wenig löslich. Von wässerigen 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, dafs man die erstarrte Substanz von der geschmolzenen durch den blofsen 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 Nitronitrosoverbindungen, da die Analogie mit dem Verhalten der übrigen bekannten Nitrosoverbindungen augenfällig ist \*). Im Sinne dieser Auffassung drücken wir die Reaction durch folgendes Schema aus :



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

Dafs das  $\beta$ -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; in gleicher Weise ist, wie von Tscherniak und dem Einen von uns (S. 117) gezeigt worden, das Brompseudonitropropan,  $\text{CH}_3\text{-CBrNO}_2\text{-CH}_3$ , in Alkalien unlöslich, während das gebromte normale Nitropropan,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBrNO}_2$ , eine Säure ist.

Das Verhalten des Pseudonitrols und Dinitropropans zeigt in augenfälliger Weise die grofse 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  $185,5^\circ$  völlig unzersetzt destillirt werden. Es erinnert dies an die auffallende Thatsache, dafs das Tetranitromethan Schischkoff's unzersetzt flüchtig ist. Auch Dinitroäthan und  $\alpha$ -Dinitropropan sind unverändert destillirbar (ter Meer).

#### *Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf $\beta$ -Dinitropropan.*

Die fast allgemein gültige Regel, dafs bei Reduction von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure aus jeder Nitrogruppe eine Amidogruppe wird, ist bisher nur an solchen Nitrokörpern geprüft worden, welche an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe enthalten. Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Nitroverbindungen, bei welchen an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom noch eine zweite Nitrogruppe befindlich ist, lagen bisher keine Versuche vor. Die folgenden Beobachtungen zeigen, dafs für solche Fälle die für die Reduction der Nitrokörper sonst bestehende Regel nicht, oder wenigstens durchaus nicht allgemein gültig ist.

Bringt man die zerkleinerten Krystalle des  $\beta$ -Dinitropropans in ein Gemisch von Zinn und *concentrirter* Salzsäure, so tritt nach einiger Zeit eine Reaction von nicht zu mäfsigender Heftigkeit ein, bei welcher ein grofser Theil des Productes verloren geht. Um die Reaction zu untersuchen, wandten wir *verdünnte* Salzsäure an und operirten in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben. Die Reaction beginnt nach kurzer Zeit von selbst; während ihres Verlaufes wurde der Kolben fortdauernd umgeschüttelt und durch zeitweiliges Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt, dafs der Inhalt nicht in's Sieden kommen konnte. Nach wenigen Minuten ist dann die Reaction glatt und ohne die geringste Färbung der Masse verlaufen. Das Dinitropropan ist verschwunden und die salzsaure Lösung bleibt auf Zusatz von mehr Wasser vollkommen klar. Die vom unangegriffenen Metalle abgegossene Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn befreit und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb eine reichliche Krystallisation, welche aus *salzsaurem Hydroxylamin* bestand. Das von einer Spur Eisenchlorid durch Abwaschen mit etwas Aetherweingeist befreite Salz war sogleich chemisch rein. Es löste sich in Alkohol und die alkoholische Lösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt; es war also keine Spur Ammoniak entstanden. Die wässerige Lösung des Salzes reducirte Fehling'sche Lösung in der Kälte und gab mit Quecksilberchlorid und einem Tropfen Kali versetzt einen dicken schwarzen Niederschlag. Die Analyse, bei welcher auch auf Kohlenstoff Rücksicht genommen wurde, ergab dessen Abwesenheit und folgenden Wasserstoff- und Chlorgehalt :

0,1456 Grm. gaben 0,2863 AgCl und 0,0089 Ag.

0,1339 Grm. gaben mit chromsaurem Blei, CuO und Cu verbrannt  
0,0718 H<sub>2</sub>O; der Kaliapparat zeigte eine Gewichtsabnahme von  
0,0025 Grm.

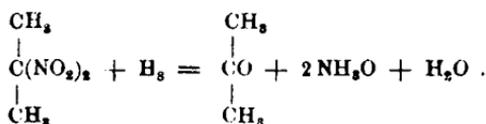
	Berechnet	Gefunden
Cl	51,08	50,66
H	5,76	5,89.

Das organische Reductionsproduct des Dinitropropan ist *Aceton*. Um dasselbe zu isoliren wurde eine neue Portion in gleicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit destillirt. Die ersten Wassertropfen, welche übergingen, zeigten intensiv den Geruch des Acetons, welches daraus leicht durch Sättigen mit Potasche in Substanz als leichte, obenauf schwimmende Oelschicht isolirt werden konnte. Dasselbe besafs die Flüchtigkeit, den Geruch und die Beweglichkeit des Acetons, war in Wasser leicht löslich, nicht aber in einer Potaschelösung. Mit einer concentrirten Lösung von *saurem schwefligsaurem Natron* erhitzte es sich fast bis zum Sieden und die Mischung erstarrte alsdann zu einem Brei der blendend weissen, für das aceton-schweflige Natrium charakteristischen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Analyse derselben ergab :

0,1482 Grm. der gut abgepressten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,0672  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet	Gefunden
Na	14,20	14,69.

Sonach geht das Dinitropropan bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure in *Hydroxylamin* und *Aceton* über :



Die Reaction ist eine sehr glatte; das einzige Nebenproduct, das wir bemerkt haben, ist eine kleine Menge eines Gases, das während der Reduction entweicht und das sich als *Stickoxydul* erwies.

Wir haben diesen Versuch mehrfach wiederholt und immer das Hydroxylamin sogleich vollkommen rein, absolut

frei von Ammoniak erhalten. Es ist auffallend, daß das Hydroxylamin, das ja durch nascirenden Wasserstoff zu Ammoniak reducirt wird (Natriumamalgam wirkt auf Hydroxylaminsalze unter stürmischer Ammoniakentwicklung ein), bei dieser Reaction nicht im mindesten weiter angegriffen wird. Uebrigens wird von der Zinn- und Salzsäuremischung in der Reaction durchaus kein freier Wasserstoff entwickelt, denn als wir in einem Versuch, der in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt wurde, das auftretende Gas sorgfältig und vollständig auffingen, erhielten wir nur die schon erwähnte kleine Menge von Stickoxydul.

Ein ähnliches Verhalten gegen Zinn und Salzsäure wie das  $\beta$ -Dinitropropan zeigen auch das Dinitroäthan, die Aethylnitrolsäure und andere ähnlich constituirte Nitrokörper, und es scheint, daß für die Reduction von Körpern, welche an einem Kohlenstoffatom zwei Nitrogruppen, oder aufer einer Nitrogruppe noch ein anderes Stickstoff-Sauerstoffradical enthalten, ziemlich allgemein die Regel gilt: der Stickstoff tritt in Form von *Hydroxylamin* aus und an Stelle einer jeden Stickstoffaffinität tritt eine Sauerstoffvalenz. (Betreffs der Gültigkeitsgrenzen dieser Regel vergleiche man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Aethylnitrolsäure, Dinitroäthan, Nitroform.)

---

## Ueber tertiäres Nitrobutan;

von Dr. *Joseph Tscherniak*.

Hierzu Tafel I, Fig. 1.

---

Das verschiedene Verhalten der Nitrokörper je nach der Natur des in denselben enthaltenen primären oder secundären