

Der Paroxybenzaldehyd besitzt einen charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch, er reducirt Silber aus einer schwach ammoniakalischen Silberlösung und bildet gut krystallisirende Alkalisalze. Seine wässrige Lösung nimmt, wenn man dieselbe mit einer geringen Menge Eisenchlorid versetzt, eine schmutzig violette Färbung an, welche durch Natriumcarbonatlösung unter Abscheidung von Ferrihydrat sofort zerstört wird.

Die Elementaranalyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C ₇	84	68.85 pCt.	68.67 pCt.
H ₆	6	4.92 -	5.30 -
O ₂	32	26.23 -	- -
	<u>122</u>	<u>100.00.</u>	

Paroxybenzaldehyd wird in Lösung durch Oxydationsmittel nur schwierig, leichter durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydrat in Paroxybenzoesäure übergeführt, welche durch die Schmelzpunktsbestimmung, so wie durch die Eisenchloridreaction identificirt wurde.

150. Victor Meyer und Fr. Forster: Untersuchungen über Umlagerungen. I.

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. März von Hrn. V. Meyer.)

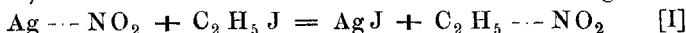
Im gegenwärtigen Entwicklungsstadium der organischen Chemie erscheint es von ganz besonderer Wichtigkeit, solche Reactionen näher zu studiren, bei welchen sogenannte Umlagerungen angenommen werden. Der Eine von uns hat deshalb die Arbeit von Demole: „Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe“ (diese Berichte VII), sowie einige nicht abgeschlossene Versuche über die Phenolsulfosäuren veranlasst, ferner eine Anzahl besonders auffallender Umlagerungserscheinungen unter gemeinsame Gesichtspunkte zusammenzufassen gesucht (Liebig's Ann. 180, S. 195, 197 ff.) Wir berichten heut über einige Experimentaluntersuchungen, welche sich auf Gegenstände aus dem genannten Gebiete beziehen, und bemerken, dass weitere Untersuchungen in der gleichen Richtung bereits begonnen sind.

Bildung von Salpetrigäthern- und Nitroverbindungen.

Die auffallende Thatsache, dass bei Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbernitrit stets neben den Nitroverbindungen auch die ihnen isomeren Salpetrigäther entstehen, ist von Tscherniak¹⁾ durch eine

¹⁾ J. Tscherniak, über tertiäres Nitrobutan, Liebig's Annalen 180, S. 157.

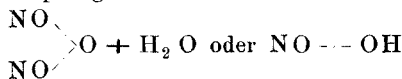
sehr plausible Hypothese zu erklären versucht worden. Derselbe nimmt an, dass, während ein Theil des Jodürs nach der Gleichung:



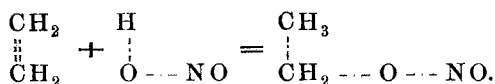
den entsprechenden Nitrokörper liefert, ein anderer Theil (nach II) in Jodwasserstoff und das entsprechende Alkyl $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ zerfällt:



Die Jodwasserstoffsäure mache nun im Entstehungsmomente aus dem Silbernitrit salpetrige Säure



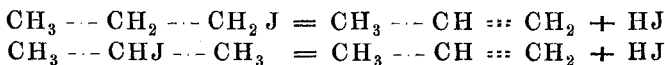
frei, welche mit den Alkylen (nach III) die Salpetrigäther liefert:



Hiernach wären also die stets auftretenden Salpetrigäther durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ mit salpetriger Säure entstanden.

Für diese Auffassung sprechen viele Thatsachen: zunächst findet die Bildung von Salpetrigäther um so reichlicher statt, je leichter das Jodür in Alkylen und HJ zerfällt. Die Ausbeute an Nitrokörpern ist bei secundären Jodüren geringer wie bei den primären, bei dem tertiären Jodbutyl, dessen ausserordentlich leichtes Zerfallen in Butylen und Jodwasserstoff bekannt ist, bildet sich, neben sehr viel Salpetrigäther, nur wenig Nitrobutan. Weiter ist Abspaltung von Alkylen bei der Einwirkung der Jodüre auf Silbernitrit in mehreren Fällen direct nachgewiesen. Ein besonders wichtiges Argument für die Auffassung Tschermiaks aber ist die Thatsache, dass das einzige Jodür, welches mit Silbernitrit nur Nitrokörper und keinen Salpetrigäther liefert, das Jodmethyl ist; hier nämlich ist, da das Methylen, CH_2 , nicht existirt, ein Zerfallen des Jodürs in Jodwasserstoff und Alkylen nicht möglich.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, haben wir eine Untersuchung angestellt, welche eine bestimmte Entscheidung geben musste. Entstehen wirklich die Salpetrigäther aus intermediär gebildeten Alkylen, so müsste aus primärem und secundärem Jodpropyl neben dem entstehenden primären, beziehungsweise secundären Nitrokörper, in beiden Fällen derselbe Salpetrigäther entstehen, da ja beide Jodüre durch Spaltung Jodwasserstoff und das nämliche (einzig existirende) Propylen liefern:



Dies Propylen müsste selbstredend durch Addition von salpetriger Säure jedesmal denselben Salpetrigäther geben.

Wir haben deshalb die aus den beiden Jodpropylen bei Einwirkung von Silbernitrit neben den beiden Nitrokörpern entstehenden Salpetrigäther, die bisher noch nicht in dieser Richtung untersucht waren, auf ihre Constitution geprüft.

I. Primäres Propyl.

120 Grm. primäres Jodpropyl wurden genau in der früher beschriebenen Weise mit Silbernitrit, das mit dem gleichen Gewicht Sand verdünnt war, zersetzt, und alsdann die Reaktionsmasse im Wasserbade destillirt. Das primäre Nitropropan (Siedep. 125—127°) blieb grösstentheils zurück, während der Salpetrigäther, natürlich auch Nitropropan mitführend, überging¹⁾. Das Destillat wurde sehr allmählig, fast tropfenweise unter Abkühlung und Umschütteln in eine Mischung von granulirtem Zinn und gewöhnlicher reiner (nicht rauchender) Salzsäure gegossen. Jeder Oeltropfen wird unter starker Erwärmung binnen Kurzem gelöst. Das Nitropropan geht hierbei in salzsaures Propylamin, der Salpetrigäther aber in Propylalkohol über, welcher aus der Lösung direct abdestillirt werden kann, so dass sich auf diese Weise eine absolute Trennung der aus dem Nitrokörper und aus dem Salpetrigäther stammenden Produkte mit grösster Leichtigkeit erreichen lässt. Die zinnhaltige Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt und destillirt, so lange das Destillat beim Sättigen mit Pottasche noch eine Alkoholschicht abschied. Der Alkohol wurde aus dem Destillat durch vollkommenes Sättigen mit trockenem Kaliumcarbonat und Trennung der Schichten im Scheidetrichter gewonnen, sodann über geschmolzener Pottasche entwässert. Wir erhielten so circa 6 Grm. fast wasserfreien Alkohols.

Der so gewonnene Alkohol ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, brennbar und besitzt Flüssigkeit und Geruch des Propylalkohols. Er erwies sich bei der Untersuchung als primärer Propylalkohol, welchem keine Spur des secundären beigemischt ist. Ein Theil des Alkohols wurde im zugeschmolzenen Rohr mit dem dreifachen Vol. rauchender Jodwasserstoffsäure (specif. Gew. 1.97) einige Zeit im Wasserbade erwärmt, das erhaltene Jodür mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. 0.5 Grm. des Jodürs, mit 1 Grm. Silbernitrit in der früher für die Diagnose der Alkoholradicale²⁾ beschriebenen Weise destillirt, gaben ein Produkt, welches mit Kali, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure die Nitrolsäurereaction der primären Alkoholradicale (intensive, beim Ansäuern verschwindende, bei Alkalizugabe wiederkehrende Rothfärbung) in stärkster Weise zeigte. Chloroform, mit der

¹⁾ Aus dem Rückstande wurden durch Destillation im Oelbade und Rectification gegen 30 Grm. primäres Nitropropan gewonnen.

²⁾ V. Meyer und J. Locher, Liebig's Ann. 180, S. 139.

Flüssigkeit geschüttelt, sank als absolut farblose Schicht zu Boden. (Secundäres Propyl bewirkt bekanntlich Blaufärbung des Chloroforms.) Um weiter das Jodür als das des primären Propylalkohols zu charakterisiren, haben wir daraus reine Propylnitrolsäure dargestellt. 2 Grm. des Jodürs wurden mit 4 Grm. AgNO_2 und 4 Grm. Sand destillirt, das Destillat mit Kali und Kaliumnitrit behandelt, verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden der intensiven Rothfärbung zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess die charakteristischen, prachtvoll glänzenden Nadeln, die sogleich in einer Länge von $1\frac{1}{2}$ Zoll erhalten wurden. Sie schmolzen genau bei 60° unter Zersetzung und Gasentwicklung, besaßen Habitus und den eigenthümlichen, süßen und beissenden Geschmack, der der Propylnitrolsäure eigen ist (im Gegensatz zu der rein süßschmeckenden, bei 81° schmelzenden Aethylnitrolsäure). Die Säure löste sich leicht in Wasser und schied sich beim Verdunsten zuerst in Oeltropfen ab, die nach einiger Zeit zu prachtvollen, lichtgelben, schwach bläulich fluorescirenden Krystallen erstarrte u. s. w., kurz die Substanz stimmte in jeder Hinsicht mit der reinen Propylnitrolsäure überein.

Einen anderen Theil des Alkohols haben wir zu Propionsäure oxydirt. Wir erhitzen in einem am aufsteigenden Kühler befindlichen Kolben eine Mischung von 8 Grm. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit 12 Grm. H_2SO_4 , die mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt war, zum Kochen und liessen langsam 2 Grm. des Alkohols, der in Wasser gelöst war, zutropfen. Nach beendigter Reaction, bei der Anfangs Aldehydgeruch auftrat, wurde mit Wasser verdünnt, abdestillirt, das saure Destillat mit Baryt neutralisirt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat concentrirt und mit Silbernitrat gefällt. Das aus Wasser umkrystallisirte Silbersalz glich durchaus dem propionsauren Silber und ergab:

Berechnet für propions. Silber.		Gefunden.	
		I.	II.
Ag	59.67	59.72	59.92.

Der Alkohol war somit nur primärer Propylalkohol und der Salpetrigäther aus normalem Jodpropyl und Silbernitrit ist als ausschliesslich normales Propyl enthaltend charakterisirt.

II. Secundäres Propyl.

100 Grm. Isopropyljodid wurde genau in der eben für normales Jodpropyl beschriebenen Weise behandelt. Auch hier wurde der Salpetrigäther (Siedep. 45°) mit etwas Nitrokörper (Siedep. $115-118^\circ$) im Wasserbade abdestillirt und durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wie oben der Ester in Propylalkohol übergeführt, welcher abdestillirt, aus dem wässrigen Destillat mit Pottasche abgeschieden, über geschmolzener Pottasche stehen gelassen wurde. Dieser Alkohol

ist Isopropylalkohol, wiederum ohne Spur einer Beimengung des isomeren Propylalkohols.

2 Grm. des noch feuchten Alkohols wurden mit den dreifachen Vol. rauchenden Jodwasserstoffs einige Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf 100° erwärmt, das gebildete Jodür mit Alkali und mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet. Man erhielt 4.5 Grm. trocknes Jodür, 0.5 Grm. desselben mit 1 Grm. AgNO_2 und 1 Grm. Sand destillirt gaben die Reaction auf secundäre Alkoholradicale in ausgezeichneter Weise. Das Destillat, mit Kali und KNO_2 geschüttelt, gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine schöne, blaue Flüssigkeit, die sich beim Erkalten allmählig entfärbte unter Abscheidung des festen, weissen Pseudonitrols; durch Zusatz von Alkalien trat keine Rothfärbung ein, es war also keine Spur eines primären Alkoholderivats vorhanden. Als die Flüssigkeit mit Chloroform geschüttelt wurde, sank dies als prachtvoll und intensiv blau gefärbte Schicht zu Boden. Das Alkoholjodür war sonach unzweifelhaft ein secundäres. Auch hier konnten wir leicht das Pseudonitrol rein darstellen. 3.5 Grm. des Jodärs wurden mit 7 Grm. AgNO_2 und 7 Grm. Sand destillirt. Das Destillat wurde mit Kali und Kaliumnitrit geschüttelt, das ungelöste mit der Capillarpipette entfernt und die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich unter intensiver Blaufärbung reichlich das beim Erkalten zum weissen Niederschlage erstarrendes Propylpseudonitrol ab. Dasselbe wurde mit einigen CC. Chloroform ausgeschüttelt; die tiefblaue Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten die durchsichtigen, absolut farblosen, Kalkspathrhomboëdern gleichenden Kryställchen des Propylpseudonitrols, welche bei 76° zur indigfarbenen Flüssigkeit schmolzen, in Wasser unlöslich waren, in Lösungsmitteln sich mit dem charakteristischen tiefen Blau lösten, kurz alle Eigenschaften des reinen Propylpseudonitrols besaßen.

Den Rest des Alkohols haben wir durch Oxydation in Aceton umgewandelt.

3 Grm. Alkohol wurden mit Wasser gemischt, die Lösung am aufsteigenden Kühler gekocht und sehr allmählig ein einem Atom O entsprechendes Oxydationsgemisch, bestehend aus 5 Grm. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 8 Grm. H_2SO_4 , die mit dem 3fachen Vol. Wasser verdünnt war, zutropft¹⁾. Schliesslich ward mit viel Wasser verdünnt und destillirt, so lange das Destillat mit kohlensaurem Kali noch eine aufschwimmende Schicht abschied. Das Aceton, mit Pottasche aus der Lösung abgeschieden und über geschmolzenem K_2CO_3 entwässert, kochte bei

¹⁾ Da so der Alkohol im Ueberschuss, von dem Oxydationsmittel immer nur wenig vorhanden ist, wird eine weiter gehende Oxydation des Acetons zu Essigsäure und Kohlensäure möglichst vermieden.

54—56° C.; bei 56° hinterblieben noch einige Tropfen, die höher kochten, wahrscheinlich noch etwas der Oxydation entgangener Isopropylalkohol. Das Aceton erstarrte mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron unter heftiger Erhitzung zu einem dichten Magma der charakteristischen, perlmutterglänzenden Blättchen, die abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben:

	Ber. für Aceton- schwefligs. Na.	Gefunden.
Na	14.20	14.66

Der Salpetrigäther aus Isopropyljodür und Silbernitrit ist also ausschliesslich ein Derivat des secundären Propyls.

Es ist durch vorstehende Untersuchung festgestellt, dass die Bildung der Salpetrigäther aus den Propyljodüren nicht durch intermediär gebildetes Propylen bedingt ist, da sonst nicht aus beiden Jodüren total verschiedene, sondern derselbe Ester hätte entstehen müssen. Die von Tscherniak gegebene, a priori sehr wahrscheinliche und mit zahlreichen Thatsachen gut harmonirende Erklärung für die Bildung der Salpetrigäther neben den Nitrokörpern bei Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbernitrit erscheint hiernach nicht mehr zulässig, und es bedarf weiterer Versuche, um die gleichzeitige Entstehung der beiden Isomeren aufzuklären, welche vor der Hand ebenso wenig klar ist, wie die Entstehung der Carbylamine neben den Nitrilen bei der Destillation von Cyankalium mit den ätherschwefelsauren Salzen¹⁾.

¹⁾ Die Annahme, das Silbernitrit sei ein Gemisch oder eine Doppelverbindung von $\text{Ag} \cdots \text{NO}_2$ und $\text{Ag} \cdots \text{O} \cdots \text{NO}$, widerspricht der Thatsache, dass aus Jodmethyl nur Nitrokörper gebildet wird. Zur Aufrechterhaltung der Tscherniak'schen Hypothese könnte etwa geltend gemacht werden, das Isopropyljodid könne beim Zerfall in HJ und Propylen für einen Moment $\text{CH}_3 \cdots \text{C} \cdots \text{CH}_3$ liefern,

das zwar frei nicht existire, sondern sich sogleich in $\text{CH}_3 \cdots \overset{\parallel}{\text{C}} \text{H} \text{::} \text{CH}_2$ umlagere, das aber doch im Momente des Entstehens sich mit $\text{HO} \cdots \text{NO}$ zu

$\text{CH}_3 \cdots \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \cdots \text{NO} \end{array} \cdots \text{CH}_3$ verbinde. Allein dann sollte auch aus dem Jodmethyl vorübergehend $\text{CH}_2 \text{::}$ gebildet und dies durch Vereinigung mit

$\text{HO} \cdots \text{NO}$ in $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \cdots \text{NO} \end{array}$ (Methylnitrit) übergeführt werden.