

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

171. Band.

Mittheilungen von Professor Dr. V i c t o r
Meyer in Zürich.

(Eingelaufen den 13. November 1873.)

1) Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe;

von Victor Meyer *).

Erste Abhandlung.

I . *Salpetrigäther und Nitroverbindungen. Versuche über
Bildung derselben.*

Als eine der auffallendsten Verschiedenheiten zwischen den aromatischen und den Fettkörpern betrachtet man schon seit langer Zeit die Leichtigkeit, mit welcher die ersteren im Gegensatz zu den letzteren in *Nitroverbindungen* übergehen. Während wir in der aromatischen Keihe eine sehr allgemeine und leicht zum Ziel führende Methode besitzen, die NO₂-Gruppe

*) Die im Nachstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden in Gemeinschaft mit dem Herrn Dr. O. Stiiber, A. A. Rilliet, C. Chojnacki und Dr. C. Wurster ausgeführt. Der einem Jeden dieser Herren gebührende Antheil ergibt sich aus den vorläufigen Publicationen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (6, 203, 399, 514, 1029, 1034; 6, 94, 1186). Allen sage ich an dieser Stelle für ihre thätige Hilfe meinen wärmsten Dank.

in das Molecul der verschiedenartigsten Verbindungen einzuführen, kannte man in der Reihe der Fettkörper, eben wegen des Fehlens einer Darstellungsmethode, bisher nur spärliche Beispiele nitrirter Verbindungen, und diese vereinzelt stehenden Körper waren zum grofsen Theil durch Zufall erhalten und ihre Gewinnungsmethode liefs keine Verallgemeinerung zu.

Die *Knallsäure* $C_2H_2N_2O_2$, welche wir als die Nitroverbindung eines Atomcomplexes C_2H_2N betrachten müssen, ist einer der wichtigsten Repräsentanten dieser Körperklasse; in mehr oder weniger nahem Zusammenhange mit ihr stehen die *Fulminursäure* und die übrigen bisher gemeinhin als Substitutionsproducte des Acetonitrils betrachteten Verbindungen: *Dinitroacetonitril*, *Trinitroacetonitril*, *Dibromnitroacetonitril* und *Dijodnitroacetonitril*. An diese reihen sich an das *Chlorpikrin* und *Brompikrin*, Rathke's *Nitroformendisulfosäure*, Maignac's *Oel* $C(NO_2)_2Cl_2$, *Nitroform*, *Bromnitroform* und *Tetranitrokohlenstoff*.

Nimmt man als Beweis für die Natur einer Substanz als Nitroverbindung die Eigenschaft an, bei der Reduction für jede NO_2 -Gruppe eine Amidgruppe zu bilden, so sind durchaus noch nicht alle diese Körper als wahre Nitroverbindungen charakterisirt; allein die wichtige Reduction des *Chlorpikrins* zu *Methylamin*, welche Geiße *) gelehrt hat, hat den Beweis für die Mehrzahl dieser Körper geliefert.

Aufser den genannten Verbindungen existirt nun noch eine Anzahl anderer Körper, welche wir wahrscheinlich als Nitroverbindungen betrachten müssen, obwohl dieselben meist sehr unvollständig untersucht sind. Wir kennen nämlich von verschiedenen fetten Säuren die zugehörigen Nitroderivate. Die *Nitropropionsäure* entsteht nach Chancel **),

*) Diese Annalen **109**, 282.

) Daselbst **52, 295.

Kurz *) und E. Schmidt **) durch Behandlung von *Butyron* mit Salpetersäure.

Nitrobuttersäure erhielt E. Schmidt aus *Valeron* mit Salpetersäure.

Nitrobaldriansäure ist auf verschiedene Weise erhalten worden. Nach Brazier und Grofsleth ***) und nach E. Schmidt entsteht dieselbe aus *Capron* und Salpetersäure, Dessaigne †) erhielt sie durch anhaltendes Kochen von *Baldriansäure* mit Salpetersäure.

Nitrocaprin- und *Nitrocaprylsäure* erhielt Wirz ††) durch Einwirkung von Salpetersäure auf die fetten Säuren des Cocosnufsöls.

Wie man sieht ist schon eine nicht unbeträchtliche Zahl nitrirter Fettsäuren bekannt; allein keine derselben ist auch nur einigermaßen genügend untersucht. Die Chemiker, welche sich mit der Untersuchung derselben beschäftigt haben, verliessen den Gegenstand alsbald wegen der Unmöglichkeit, sich für die Untersuchung genügende Mengen von Nitrosäuren zu verschaffen †††). So ist denn keine derselben durch Reduction in eine Amidosäure übergeführt worden und somit also die wichtigste Frage in Bezug auf ihre Constitution, ob nämlich in ihnen der Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff verbunden ist, oder ob sie Salpetrigäther von Oxysäuren sind, noch unentschieden. Nur das Allgemeine hat sich namentlich aus der Arbeit von E. Schmidt ergeben, dafs aus den kohlenstoffreicheren Ketonen der Fettreihe durch Behandlung mit Sal-

*) Diese Annalen **161**, 205.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5, 600.

***) Diese Annalen **75**, 256.

†) Daselbst **79**, 374.

††) Daselbst **104**, 289.

†††) Vgl. hierüber besonders die vorher citirte Arbeit von E. Schmidt.

petersäure die bei der Oxydation zu erwartende Fettsäure und die um ein Kohlenstoffatom ärmere *Nitrofettsäure* entsteht.

Weiteren Nitrofettkörpern begegnen wir in der *Harnsäuregruppe*. Die *Dilitursäure* Baeyer's (*Nitromalonylharnstoff*) giebt reducirt *Uramil* (*Amidomalonylharnstoff*) und ist somit sicher eine Nitroverbindung. Die Existenz der *Nitrohydrilsäure* ist von Baeyer bezweifelt worden. Das *Nitroguanin* ist zu wenig bekannt, als dafs man über seine Constitution eine Vorstellung haben könnte. Ein Gleiches gilt von den merkwürdigen Verbindungen, die Frankland *) durch Einwirkung von Stickoxyd auf *Zinkmethyl* und *Zinkäthyl* erhalten hat, und die er als *Binittromethylsäure* und *Binittroäthylsäure* bezeichnete.

Endlich existiren noch Angaben über Nitrirung von Kohlenwasserstoffen in der Fettreihe. Bouis **) erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Caprylen (Octylen) *Nitro*- und *Dinitrocaprylen*, die aber auch nicht näher untersucht oder zu Amidverbindungen reducirt worden sind. Ob diefs wirkliche Nitroverbindungen sind, läfst sich also nicht entscheiden, ist aber zweifelhaft, da Kekulé ***) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Aethylen eine Stickstoffverbindung erhielt, von der er nachwies, dafs dieselbe *keine* wahre Nitroverbindung sei, sondern bei der Reduction Ammoniak und Aethylenglycol giebt.

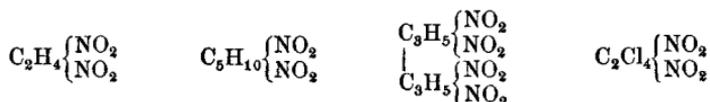
Aufser den genannten Körpern, von denen doch einige mit grofser Wahrscheinlichkeit als Nitroverbindungen zu betrachten sind, existiren nun, auch abgesehen von den gewöhnlichen Salpetrigäthern, noch einige andere Substanzen, welche die Gruppe NO_2 enthalten, nämlich die durch *Addition*

*) Diese Annalen **99**, 342.

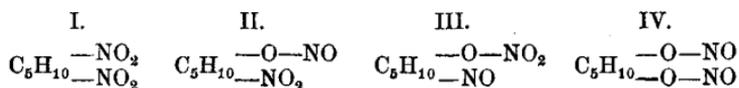
) Ann. chim. phys. [3] **44, 118.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 329.

von *Untersalpetersäure* an *ungesättigte Verbindungen* entstehenden Körper. Hier ist zu erwähnen das *Aethylen-dinitroxyd* von Semenoff *), das *Amylendinitroxyd* von Guthrie **), das *Diallyltetranitroxyd* von Henry ***) und das *Tetrachloräthylen-dinitroxyd* von Kolbe †). Diese Verbindungen wurden durch Anlagerung von *Untersalpetersäure* an *Aethylen*, *Amylen*, *Diallyl* und an den *Chlorkohlenstoff* C₂Cl₄ erhalten und haben die Zusammensetzung :



Ueber die Constitution dieser interessanten Verbindungen kann man *a priori* keine sichere Ansicht haben; es schien mir daher sehr wichtig; die Auffassung Henry's und Kolbe's, welche dieselben als *Nitroverbindungen* betrachten (a. a. O.), durch das Experiment zu prüfen, um so mehr, als sich aus der Constitution dieser Substanzen wichtige Schlüsse auf die Lagerung der Atome in der *Untersalpetersäure* ergeben mußten. Ich richtete mein Augenmerk dabei auf die *Amylen-Verbindung*, da diese am leichtesten in gröfserer Menge darzustellen ist. Diese Verbindung kann, nach den dermalen über Atomgruppierung geltenden Ansichten, folgende Constitutionsformeln haben :



Welche von diesen Formeln der Verbindung in Wirklichkeit zukommt, mußte sich durch einen *Reductionsversuch*

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1864, 480.

) Diese Annalen **119, 83.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 279.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 327. Die unvollständige Notiz von K. Hoch über Nitrochlorkohlenstoffe (J. f. pr. Chem. 1872, S. 95) habe ich in dieser Zusammenstellung nicht weiter berücksichtigt.

ergeben. Verbindung I. muß bei der Reduction *Amylendiamin*, $C_5H_{10}\begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$, geben, II. und III. sollten *Ammoniak* neben einem *Oxyamylamin* (entsprechend dem von Wurtz aus Glycolchlorhydrin und Ammoniak erhaltenen Oxyäthylamin) liefern; wenn aber die Formel IV. die richtige war, so mußte der ganze Stickstoffgehalt als *Ammoniak* austreten, daneben war die Bildung von Amylenglycol zu erwarten.

1) *Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Amylendinitroxyd. Constitution der Untersalpetersäure und Salpetersäure.*

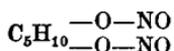
Das *Amylendinitroxyd* wird leicht erhalten, wenn man, genau nach Guthrie's Vorschrift, Untersalpetersäure (aus salpetersaurem Blei) auf in einer Kältemischung befindliches *Amylen* einwirken läßt. Das *Amylen* erstarrt hierbei zu einer weissen, von grünem Oel durchtränkten Krystallmasse, welche durch Waschen mit Alkohol leicht rein erhalten wird. Die schönen glänzenden, in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslichen Krystalle zeigten alle von Guthrie (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften.

Während die Verbindung in Salzsäure völlig unlöslich ist, wird sie leicht unter lebhafter aber regelmässiger Reaction gelöst, wenn man zu den mit Salzsäure übergossenen Krystallen *granulirtes Zinn* bringt und erwärmt. Sobald alles gelöst, ist die Verbindung vollständig reducirt, die Flüssigkeit ist dabei farblos und wasserhell geblieben. Wendet man grössere Mengen Substanz auf einmal an, so muß man vorsichtig und in sehr geräumigen Kolben arbeiten, da sonst die Reaction leicht stürmisch wird und rothe Dämpfe entweichen, wobei sich Oeltropfen abscheiden, was bei ruhigem Verlauf niemals der Fall ist. Die vom Zinn abgegossene Lösung wurde mit Kali alkalisch gemacht, wobei intensiver Ammoniakgeruch

auftrat. Es wurde nun destillirt so lange noch alkalische Dämpfe übergangen und die Dämpfe in Salzsäure aufgefangen. Die vorgelegte Säure lieferte zur Trockne verdampft *reinen Salmiak*, aus welchem durch sorgfältige Extraction mit Alkohol u. s. w. *kein Salz einer organischen Base* erhalten wurde. Es wäre nun {noch denkbar, dafs sich eine mit Wasserdämpfen *nicht* flüchtige organische Base gebildet habe, die so der Beobachtung entgehen konnte. Es wurde daher eine andere Portion Amylendinitroxyd in gleicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt, mit Kali übersättigt und die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Dieses hinterliefs beim Verdunsten nur eine Spur Harz, welche sich mit *Kalium* geglüht *vollkommen frei von Stickstoff* erwies. Endlich wurde noch die wässerige Lösung, von welcher der Aether abgehoben war, mit Baryhydrat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Auch der Rückstand des alkoholischen Auszuges gab beim Glühen mit Kalium nur minimale, kaum erkennbare Reaction auf Stickstoff, welche sich als ein schwach grünblauer Schimmer überhaupt erst bei mehrfacher sorgfältiger Wiederholung des Versuches bemerken liefs.

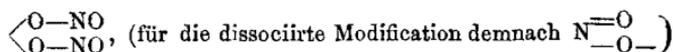
Diese Versuche beweisen, dafs das *Amylendinitroxyd* bei der Reduction nur *Ammoniak* und *keine organische Base* liefert. Die organische Verbindung, welche gleichzeitig entsteht, habe ich noch nicht rein abgeschieden, doch ist wohl wahrscheinlich, dafs dieselbe *Amylenglycol* ist. Ich denke indefs diefs noch experimentell zu prüfen.

Man darf hiernach wohl als sicher annehmen, dafs dem *Amylendinitroxyd* die Formel IV., nämlich :

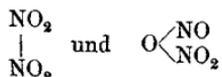


zukommt, d. h. es ist *salpetrigsaures Amylenglycol*, und die oben angeführten, analog dargestellten Substanzen werden

jedenfalls eine entsprechende Constitution haben. Für die *Untersalpetersäure* selbst ergibt sich (für die condensirte Modification N_2O_4) mit Wahrscheinlichkeit die Constitutionsformel :

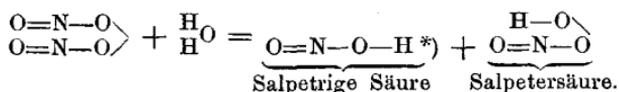


während die übrigen, auch wohl vorgeschlagenen Formeln :



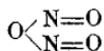
die Bildung jener organischen Additionsproducte vom Standpunkte der eben für das Amylendinitroxyd abgeleiteten Formel nicht in einfacher Weise zu erklären vermögen.

Von Interesse sind diese Ergebnisse noch für die Beurtheilung der Constitution der *Salpetersäure*; denn da die *Untersalpetersäure* mit Basen glatt in *salpeter-* und *salpetrigsaures* Salz zerfällt, so ist hiernach die *Salpetersäure* als $N \begin{array}{l} =O \\ -O-O-H \end{array}$ aufzufassen :

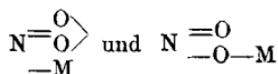


Somit ist man also nicht zu der unwahrscheinlichen Annahme gezwungen, daß ein Körper von der leichten Vergasbarkeit der Salpetersäure 5-werthigen Stickstoff enthalte.

*) Daß die *salpetrige Säure* die obige Formel, oder daß wenigstens ihr Anhydrid die Formel :



besitzt, ergibt sich daraus, daß sie bei Einwirkung auf Alkohole Nitrite ($R-O-NO$) und keine Nitroverbindungen liefert; die Constitution der *salpetrigsauren Salze* läßt sich dagegen vorläufig noch nicht beurtheilen und dürften wohl wahrscheinlich isomere Reihen der Formel :



existenzfähig sein.

Diese Formel der Salpetersäure erklärt die Bildung der aromatischen Nitroverbindungen allerdings weniger ungezwungen, als die Formel $N \begin{smallmatrix} =O_2 \\ -O-H \end{smallmatrix}$; ob indefs hieraus ein Schluss gegen dieselbe gezogen werden darf, wird sich erst beurtheilen lassen, wenn man *entweder aromatische Salpetrigäther* dargestellt haben, *oder* den Beweis geliefert haben wird, dafs solche überhaupt nicht existiren.

Die Ansicht von Henry und Kolbe, dafs durch Anlagerung von Untersalpetersäure *Nitroverbindungen* in der Fettreihe erhalten werden können, ist somit zum mindesten höchst unwahrscheinlich gemacht. Wollte man daher solche Körper darstellen und untersuchen, so mußte man eine neue Methode zur Gewinnung derselben aufsuchen, und zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe verschiedenartiger Versuche unternommen. Bevor ich aber auf die Beschreibung derselben eingehe, seien mir einige Bemerkungen über die den Nitroverbindungen isomeren *Salpetrigsäureäther* gestattet.

2) *Specificsches Volum der Salpetrigäther.*

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs in den Salpetrigsäureäthern, als deren Typus ich hier das *Aethylnitrit* herausgreifen will, der Stickstoff *nicht* direct, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zusammenhängt, wie es die Formel C_2H_5-O-NO ausdrückt. Diese Thatsache ist durch das Verhalten desselben bei der Reduction bewiesen, wobei sich Alkohol und Ammoniak bilden. Es folgt hieraus, dafs in den Salpetrigäthern das Alkoholradical unmittelbar mit *Sauerstoff* verbunden ist, wie die genannte Formel ausdrückt, da sonst die Bildung von Alkohol nicht zu erklären und statt dessen die der Aminbase, oder bei etwa eintretender Spaltung der Kohlenwasserstoff (C_2H_6) zu erwarten wäre. Doch widerspricht dies durchaus den vorliegenden Versuchen.

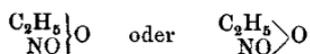
Durch Schwefelammonium reducirt liefert das Aethylnitrit nach E. Kopp *) glatt Alkohol und Ammoniak; desgleichen erhielt Geuther **) bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure bei 0° sehr große Mengen von Ammoniak; dem daraus bereiteten Salmiak, den er in reichlicher Quantität darstellte, konnte er durch Alkohol eine Spur Salz einer organischen Base entziehen; er erhielt aber hiervon so wenig, daß er dasselbe nicht rein erhalten konnte. Geuther vermuthet, daß sich hierbei etwas *Aethylamin* gebildet habe; nachgewiesen ist dieß nicht, denn der von Geuther gefundene Platingehalt steht in der Mitte zwischen dem des Platinsalmiaks und des Platinäthylaminchlorids. Allein sollte auch seine Vermuthung richtig sein, so ist doch ein in so kleiner Menge auftretendes Nebenproduct für die Beurtheilung der Constitution des Aethylnitrits irrelevant, zumal auch das Amylnitrit bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure (Guthrie ***) nur Ammoniak und Amylalkohol giebt, während das in dieser Abhandlung zu beschreibende Nitroäthan bei der Reduction ganz glatt Aethylamin liefert. (Uebrigens könnte man sich die Bildung einer Spur Aethylamin in Geuther's Versuch durch die Annahme erklären, das von ihm angewandte Aethylnitrit habe eine kleine Menge Aethylnitrat enthalten; da letzterer Körper, wie bekannt, durch Ammoniak in Aethylamin übergeführt wird, so könnte das Aethylamin entstanden sein, als Geuther das Reactionsproduct zur Gewinnung des gebildeten Ammoniaks mit Alkali destillirte, wobei also freies Ammoniak auf etwa vorhandene Spuren von Aethylnitrat in der angenommenen Weise wirken konnte.) Auf alle Fälle wird man als wesentliche Producte der Reduction

*) Gmelin, org. Chem. **1**, 765.

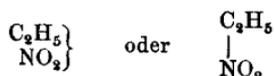
) Diese Annalen **107, 218.

***) Daselbst **111**, 82.

des Aethylnitrits nur Ammoniak und Alkohol betrachten. Während sonach die *chemischen* Thatsachen dem Aethylnitrit die Formel C_2H_5-O-NO zuweisen, ist auf Grund *physikalischer* Beobachtungen schon vor Jahren (1856) eine andere Ansicht ausgesprochen worden. Im Verlaufe seiner bewunderungswürdigen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung hat H. Kopp auch die *specifischen Volumina* einiger Salpetrigsäureäther bestimmt *); aus den Beobachtungen folgert er (S. 34) : „Die s. g. salpetrigsauren Aetherarten sind nach dem, was für die Bestimmung ihrer spec. Volume vorliegt, allerdings auf den Typus *Wasserstoff* und nicht auf den Typus *Wasser* zu beziehen.“ Im Sinne der heutigen Schreibweise können die hervorgehobenen Gegensätze „Typus Wasserstoff“ und „Typus Wasser“ für den vorliegenden Fall aber wohl kaum anders gedeutet werden, als dafs, nach Kopp's Ansicht, dem Aethylnitrit *nicht* die Formel :



sondern vielmehr die Formel :



zukomme. Zu diesem Resultat gelangte Kopp durch die folgende Schlufsfolgerung. Wie bekannt, ergab sich nach Kopp's Untersuchungen für eine grofse Anzahl von Verbindungen das spec. Vol. von C = 11 und von H = 5,5; fügt man hierzu die Annahme, das spec. Vol. von NO_2 sei = 33, so ergeben sich für die spec. Volume der Salpetrigäther folgende, mit der Beobachtung gut übereinstimmende Zahlen :

*) Diese Annalen **100**, 29.

	Berechnet	Gefunden
Salpetrigsaures Methyl	60,5	61,6
„ Aethyl	82,5	(79,2) 83,3 - 83,5 - 84,6
„ Amyl	148,5	148,4
Untersalpetersäure (NO ₂)	33	31,7 - 33,4.

Auch die spec. Volume einiger Salpeteräther gaben für Theorie und Versuch gute Harmonie. Ich glaube nun, daß man die Resultate dieser Untersuchungen Kopp's über die spec. Volume noch in einer anderen Weise interpretiren kann, als es damals von dem berühmten Forscher geschehen ist, und daß sich die erhaltenen Versuchsergebnisse *eben so gut* mit der Annahme vereinigen lassen, daß die Salpetrigäther Verbindungen des *Wassertypus*, also *Aetherarten* in gewöhnlichem Sinne seien. Macht man nämlich die Annahme, das spec. Volum von NO sei = 25,2 und adoptirt alle übrigen von Kopp festgestellten Zahlen, nämlich für C 11, für H 5,5 und für extraradicalen O 7,8 *), so erhält man genau dieselben theoretischen Zahlen für die spec. Volume, und zwar würde natürlich dann umgekehrt anzunehmen sein, daß die Verbindungen auf den *Wassertypus* zu beziehen seien, wie es die chemischen Thatsachen fordern; z. B. für Aethylnitrit

$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{O}$ berechnete sich das spec. Volum :

	C ₂	22
	H ₅	27,5
Extraradicales	O	7,8
	NO	25,2
		82,5

*) Die den heutigen Vorstellungen noch nicht angepaßten Begriffe des extra- und intraradicalen Sauerstoffs kann man für derartige Betrachtungen wohl so präcisiren, daß man als „extraradical“ den Sauerstoff der Hydroxylgruppe, der Salze und der Aetherarten, als „intraradical“ den der Ketone, Aldehyde und organischen Säureradicalen, mit einem Wort den beiderseitig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff bezeichnet. *Vielleicht* darf man allgemeiner als *extraradical* den an zwei, als *intraradical* den an ein Atom gebundenen Sauerstoff bezeichnen.

also genau die nämliche Zahl, welche Kopp berechnet hat; desgleichen ergeben sich für die übrigen Nitrite :

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{O}$	60,5
$\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{O}$	148,5
und für NO_2	33

also genau die auch von Kopp berechneten Zahlen; und dieß ist ganz natürlich und selbstverständlich; denn die Zahl 25,2, die ich für das spec. Vol. von NO angenommen habe, ist eben nichts anderes als 33 — 7,8, d. h. als das spec. Vol. von NO₂ minus spec. Vol. von 1 extraradicalem O *). So läßt sich also das spec. Vol. dieser Nitrite eben so gut mit der Annahme vereinigen, daß dieselben dem *Wassertypus* angehören, und ich glaube daher, daß für derartige Verbindungen die Bestimmung des spec. Volums zur Ermittlung der Constitution nicht ausreicht, namentlich so lange wir nicht die spec. Volume einer Anzahl wahrer Nitroverbindungen kennen, um aus ihnen die Raumerfüllungen der beiden isomeren Gruppen —O—NO und —NO₂ bestimmen und mit einander vergleichen zu können. Auch ist ja bis jetzt der Begriff „extraradicaler“ und „intradicaler“ Sauerstoff streng nur für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haltende Verbindungen definirbar. Wie es sich in dieser Hinsicht mit an Stickstoff gebundenen Sauerstoff verhält, läßt sich noch nicht bestimmen; ist z. B. der beiderseitig an Stickstoff gebundene Sauerstoff der Gruppe N=O in Bezug auf das spec. Volum ganz gleich wie der Sauerstoff der Aldehyde, Ketone und *organischen Säureradicalen* zu behandeln? Dieß wäre gewiß

*) Man würde dann wohl die dissociirte Untersalpetersäure NO₂ als $\text{N}=\text{O}$
 —O— schreiben müssen, was mit dem oben aus der Constitution des Amylendinitroxyds Abgeleiteten übereinstimmt.

nicht ohne Weiteres anzunehmen. Gegen die obige Ableitung, daß die beobachteten spec. Volume der Nitrite sich eben so gut mit der Annahme des Wassertypus wie des Wasserstofftypus vereinigen lassen, könnte man aber eines einwenden: Kopp hat auch das spec. Volum einer wirklichen Nitroverbindung, nämlich des *Nitrobenzols* bestimmt und mit der Theorie ziemlich gut übereinstimmend gefunden. Da nun

diese Verbindung *sicher* die Formel $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\}$ oder $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\}$ hat, so

sollte man erwarten, daß wenn die Salpetrigäther dem Wassertyp angehören und dieser ein besonderes spec. Volum bedingt, das Nitrobenzol ein anderes spec. Volum haben werde, als es sich nach den für die Salpetrigäther geltenden Regeln berechnet. Doch scheint mir dieser Einwand nicht eben schwerwiegend; denn selbst abgesehen davon, daß ja die Atom-complexe: $-\text{O}-\text{NO}$ und $-\text{NO}_2$ das nämliche spec. Volum haben können, liegen Gründe vor, welche gerade die mit dem Nitrobenzol ausgeführte Untersuchung als weniger entscheidend erscheinen lassen, wie die mit den übrigen von Kopp untersuchten Verbindungen: 1) ist das beim Nitrobenzol erhaltene Resultat weniger mit der Theorie übereinstimmend, als die übrigen (berechnet 126,5, gefunden 122,6 bis 124,9); 2) wandte Kopp für die Untersuchung ein Nitrobenzol an, dessen Siedepunkt er bei 218° liegend annimmt (den corrigirten Siedepunkt fand er bei 219 bis 220° , direct beobachtet war 214 bis 215° bei 729,4 MM.). Man weiß aber heute, daß reines Nitrobenzol sehr bedeutend niedriger, nämlich bei 205° , siedet (der Siedepunkt des flüssigen (1,2) Nitrotoluols liegt bei 222 bis 223°); es scheint daher nicht unmöglich, daß das von Kopp untersuchte Nitrobenzol nicht unbeträchtliche Mengen von höher siedender Substanz enthalten habe, so daß die Untersuchung desselben auf sein spec. Volum, als

des einzigen bisher untersuchten *wirklichen* Nitrokörpers, nicht von so großem Werthe ist, wie die übrigen spec. Volumbestimmungen Kopp's, und eine sichere Beurtheilung der spec. Volume der *Nitroverbindungen* vor der Hand noch nicht thunlich erscheint.

Nach alle dem glaube ich, dafs man die Ergebnisse der spec. Volumbestimmung der Salpetrigäther heute nicht mehr als Argumente betrachten kann, welche die aus chemischen Thatsachen abgeleitete Constitutionsformel derselben zweifelhaft machen können; vielmehr kann man nicht einmal behaupten, dafs *physikalisches* und *chemisches* Verhalten dieser Körper schlecht mit einander harmoniren. Spruchreif wird die Frage jedenfalls nicht eher, als bis die spec. Volume einer Anzahl von Nitroverbindungen ermittelt sein werden *).

Später haben noch Mendelejeff **) und v. Richter ***) ihre Ansicht über die Constitution der Salpetrigäther ausgesprochen und dieselben für die wahren Nitroverbindungen der Fettreihe erklärt. Beide Chemiker äußerten sich hierüber, bevor das Nitroäthan und seine Homologen bekannt waren, und die Gründe, die sie anführen, finden durch die inzwischen erfolgte Entdeckung dieser Körper ihre Erledigung.

3) *Versuche zur Einführung von Stickstoff-Sauerstoff-radicalen in Fettkörper.*

Um N- und O-haltige Radicale durch Vermittelung des Stickstoffs, also analog den Nitroverbindungen der aromatischen

*) Wie mir Herr Kopp freundlichst mittheilte, ist auch Er heute nicht der Ansicht, dafs die spec. Volume der Salpetrigäther gegen die jetzt üblichen Constitutionsformeln des Nitroäthans und des Aethylnitrits sprechen.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 990.

***) Dasselbst **4**, 467.

Reihe, an Reste aus der Gruppe der Fettkörper anzulagern, richtete ich zunächst mein Augenmerk auf das Stickoxyd, weil dieß vermöge seiner ungesättigten Natur ($\text{N}=\text{O}$) am ehesten fähig schien, sich an organische Reste zu lagern; doch habe ich in dieser Richtung nur negative Resultate erhalten. *Zimmtsäure* wird von durch Kalilauge gewaschenem Stickoxyd nicht angegriffen, eben so wenig wirkt reines Stickoxydgas auf *Amylen*. Um bei letzterem Körper höhere Temperaturen anwenden zu können, benutzte ich dann eine gesättigte Auflösung von Stickoxyd in wässriger Eisenvitriollösung und operirte in zugeschmolzenen Röhren; doch fand bei gelindem Erhitzen keine Reaction statt, bei hoher Temperatur trat zwar Einwirkung ein, allein in ganz anderem Sinne als erwartet war; es bildete sich ein äußerst unangenehm (mercaptanartig) riechendes Oel, welches *schwefelhaltig* war, dagegen *keinen Stickstoff* enthielt. Es war also die Schwefelsäure des Eisenvitriols reducirt und zur Wirkung gekommen.

Ein günstigerer Erfolg schien sich Anfangs bei Anwendung von salpetriger Säure zu zeigen. Läßt man auf Amylen einen Strom salpetriger Säure einwirken (aus arseniger Säure und Salpetersäure), so findet sehr lebhaftere Reaction und Erwärmung statt, so daß man, will man nicht sehr viel Amylen verlieren, eine kräftig wirkende Kältemischung anwenden muß. Das Product der Reaction ist ein *in Wasser untersinkendes*, tief grün gefärbtes Oel, welches vielleicht identisch ist mit dem grünen Oel, das Guthrie durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Amylen erhielt. Eine sichere Reinigung des Oels ist mir so wenig wie Guthrie bei dem von ihm erhaltenen gelungen. Dasselbe verliert seine grüne Farbe selbst nicht beim Waschen mit Natronlauge. Mit Wasserdämpfen ist es leicht und vollständig destillirbar und geht hierbei mit derselben grünen Farbe über. Für sich ist

es nicht destillirbar, zersetzt sich vielmehr beim Erwärmen unter lebhafter spontaner Erhitzung und reichlicher Gasentwicklung. Aber weder hierbei noch bei der Destillation mit Wasserdämpfen treten jemals rothe Dämpfe auf, so dafs sich die Substanz wesentlich anders verhält, als das von Kekulé *) durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Aethylen erhaltene stickstoffhaltige Oel $C_2H_4N_2O_5$. Mit Natronlauge gewaschen, mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium getrocknet blieb es anfangs immer noch grün, wurde aber längere Zeit aufbewahrt hellgelb.

Die Analyse des (nicht mit Wasser destillirten) Productes gab 43,16 C, 7,08 H, 13,75 N.

Nach der Destillation mit Wasser wurde gefunden :

	I.	II.
C	45,5	45,7
H	7,2	7,2
N	13,6	13,4.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut für eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{28}N_4O_8$ für die durch Destillation mit Wasser gereinigte Substanz :

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	45,9	45,6
H	7,1	7,2
N	14,3	13,5.

Natürlich ist auf diese Uebereinstimmung nur geringer Werth zu legen, denn es ist keine Garantie vorhanden, dafs man es mit einer einheitlichen Substanz zu thun hatte; und da Guthrie in dem von ihm erhaltenen Oel die Anwesenheit einer gewissen Menge von Amylnitrat nachgewiesen und *dieses* also sicher ein Gemenge war; so scheint, bei der Aehnlichkeit der von mir erhaltenen und Guthrie's Substanz, ein Gleiches auch bei der meinigen nicht unwahrscheinlich.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 329.

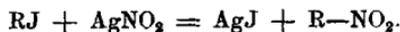
Um einen Einblick in die Constitution, wenigstens die Art der Bindung des Stickstoffs in dem Oel zu erhalten, wurde dasselbe reducirt. Hierbei entstand neben viel Ammoniak eine flüchtige Base von intensivem, an Amylamin erinnernden Geruch, die sich aus der concentrirten Lösung ihres salzsauren Salzes als gelbe Oeltröpfchen abscheiden liefs. Da weder ihr äußerst zerfließliches Chlorhydrat, noch ein Gold- oder Platinsalz krystallisirt erhalten werden konnte, von der Base überhaupt nur wenig und diefs sehr schwer frei von Ammoniak zu erhalten war, so wurde die Untersuchung aufgegeben.

Uebrigens scheint die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Verbindungen mit doppelter Bindung allgemeiner zu sein; so wirkt dieselbe auf Eugensäuremethylether (Dimethoxy-

allylbenzol) $C_6H_5 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CH_2-CH=CH_2 \end{cases}$ unter lebhafter Erhitzung

ein; die entstehenden Producte sind aber nicht derart, dafs sie zur weiteren Untersuchung einladen.

Nach all' diesen vergeblichen Versuchen, Fettkörper zu nitriren, gelang es mir endlich, eine Reaction aufzufinden, welche das erstrebte Ziel in sehr befriedigender Art erreichte. Dieselbe besteht in der Einwirkung von *salpetrigsaurem Silber* auf *Jodüre*, und ihr Verlauf entspricht der Gleichung :



Diese Reaction hat sich bisher als eine ziemlich allgemeine erwiesen; denn ich habe bis jetzt mit ihrer Hülfe die Mononitroderivate des Aethans, Methans, Propans (zwei Modificationen) und Pentans dargestellt. Mehrfach nitrirte Verbindungen habe ich bis jetzt mit ihrer Hülfe noch nicht erhalten. Ich lasse nun die Beschreibung von Darstellung,

Eigenschaften, Umsetzungen und Derivaten der bisher erhaltenen nitrirten Kohlenwasserstoffe folgen.

II. Nitrirte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

4) Nitroäthan. Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigsaures Silber.

Jodäthyl, auf trockenes salpetrigsaures Silber *) gegossen, geräth sogleich in lebhaftes Kochen; gleichwohl habe ich zur Vollendung der Reaction jedesmal die Mischung noch einige Stunden im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Das gebildete Product ward im Oelbade abdestillirt und sodann durch Rectification gereinigt. Die Reinigung bietet keinerlei Schwierigkeiten; wird das Product mit eingesenktem Thermometer destillirt, so geht zuerst eine flüchtige, stark jodhaltige Flüssigkeit über, von der nachher die Rede sein soll; alsbald aber steigt das Thermometer über 100° und das nunmehr übergehende Product braucht nur noch ein- bis zweimal rectificirt zu werden, um völlig constant bei 111 bis 113° zu sieden. Das Product erwies sich vollkommen jodfrei, ergab dagegen bei der Kaliumprobe einen beträchtlichen Stickstoffgehalt; seine Zusammensetzung ist, wie nach seiner Bildungsweise zu erwarten war: $C_2H_5NO_2$, es ist also isomer mit dem salpetrigsauren Aethyl, von welchem es sich indessen durch einen um 96° C. höher liegenden Siedepunkt unterscheidet. Ich bezeichne diese Verbindung, welche man sich ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge rein verschaffen kann, als

*) Silber und Jod können bei diesen Versuchen nicht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei Anwendung von Bleinitrit gelang die Reaction nicht. Bromäthyl, Chloressigäther, Aethylenbromid wirken beim Kochen noch nicht auf Silbernitrit ein.

Nitroäthan und werde zeigen, daß dieser Name in der That dem Verhalten der Substanz durchaus entspricht.

0,2660 Grm. Substanz gaben 0,3154 CO_2 und 0,1656 H_2O .

0,2910 Grm. gaben 46,9 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 14°C . und 746,4 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	32,00	32,33
H_5	5	6,67	6,91
N	14	18,67	18,61
O_2	32	42,66	—
	75	100,00.	

Die Stickstoffbestimmung des Nitroäthans sowie der nachher zu beschreibenden Nitroverbindungen erfordert einige Vorsicht; nur bei Anwendung einer sehr langen Schicht Kupfer und folglich auch einer aufsergewöhnlich langen Verbrennungsröhre und bei langsam geleiteter Verbrennung wird das Stickgas frei von Stickoxyd erhalten.

Das Nitroäthan bildet eine vollkommen farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehm ätherartigem, eigenthümlichem Geruche. Mit Wasser ist es nicht mischbar und sinkt in demselben langsam unter. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0582 bei 13°C . (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Es siedet vollkommen unzer setzt, wie erwähnt, bei 111 bis 113°C . (uncorrigirt). In einem Apparate, bei welchem sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Siedegefäß befand, wurde der Siedepunkt bei 737,1 MM. Barometerstand zu 113 bis 114°C . beobachtet. Der Dampf des Nitroäthans, selbst weit über den Siedepunkt erhitzt, detonirt nicht. Er ist entzündlich und verbrennt mit fahler Flamme.

Die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ und die Moleculargröße wurden durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt, welche, im Hofmann'schen Apparate im Wasserdampfströme genommen, ergab :

Barometerstand 762 MM.
 Kalte Quecksilbersäule 110 MM.
 Quecksilbersäule im Dampf 454 MM.
 Zimmertemperatur 15° C.
 Dampftemperatur 100° C.
 Gewicht der Substanz 0,0432 Grm.
 Volum des Dampfes 66,4 CC.

Hieraus ergibt sich für die Dampfdichte :

Berechnet für $H = 1$	Gefunden
37,5	36,9.

Bei der Darstellung des Nitroäthans auf die angegebene Art bildet sich stets eine beträchtliche Menge von gewöhnlichem *Salpetrigsäureäther*. Derselbe entweicht bei seinem niederen Siedepunkt ($+ 16^{\circ}$ C.) zum Theil als im Kühler sich nicht condensirendes Gas, welches in mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestülpten Reagensgläsern aufgefangen und an seinen charakteristischen Eigenschaften, dem Geruche, der leichten Entzündlichkeit, der intensiven fahlen Flamme, mit der es verbrennt u. s. w., erkannt wurde. Ein anderer Theil des Aethylnitrits bleibt in der Flüssigkeit gelöst und ist in der oben erwähnten jodhaltigen flüchtigen Flüssigkeit enthalten.

Um das Aethylnitrit in sicherer Weise nachzuweisen, verband ich in einem Versuche das Ende des aufsteigenden Kühlers mit einem absteigenden und mit Eiswasser gekühlten Rohr, das in eine mit Eis gekühlte Vorlage mündete. Der Salpetrigäther konnte so leicht in beträchtlicher Menge flüssig gesammelt werden. Da derselbe eine merkliche Menge Jodäthyl mitgerissen hatte, so kann es nicht Wunder nehmen, daß der Siedepunkt nicht ganz constant und etwas zu hoch, nämlich bei 18 bis 21° statt bei 16° gefunden wurde.

Es ist mir bei den oft wiederholten Darstellungen des Nitroäthans nicht gelungen, das ganze Jodäthyl in die Reaction zu ziehen, sondern stets war das bei der Rectification zuerst

übergehende Product stark jodhaltig. Gleichviel ob ich die Mischung von Jodäthyl und Silbernitrit Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzte, ob ich einen Ueberschufs von Silbernitrit anwandte und diefs langsam in kleinen Portionen in das (von selbst ins Sieden gerathende) Jodäthyl eintrug, immer blieb etwa $\frac{1}{5}$ des Jodäthyls und selbst noch gröfsere Mengen unangegriffen.

In meiner vorläufigen Publication über das Nitroäthan (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 402) gab ich an, bei der Darstellung desselben die Abscheidung von Krystallen beobachtet zu haben, die ich für eine organische Verbindung hielt, die ich aber, da ich zu wenig davon erhielt, nicht untersuchen konnte. Ich habe diese Krystalle seither gesammelt und habe gefunden, dafs dieselben nichts anderes sind als Salpeter, der dem angewandten Silbernitrit von seiner Darstellung her (aus AgNO_3 und KNO_2) noch anhaftete.

Die flüchtige Flüssigkeit, welche bei der Rectification des Productes auftritt, ist ihren Eigenschaften nach wohl nichts anderes als eine Mischung von salpetrigsaurem Aethyl mit dem unangegriffenen Jodäthyl; sie enthält Stickstoff und Jod und riecht sowohl nach Jodäthyl als nach salpetrigsaurem Aethyl; sie beginnt bei der leisesten Erwärmung zu sieden und es entweicht zuerst Aethylnitrit; der Siedepunkt steigt ohne constant zu werden von 30 bis über 80°, um sich dann schnell zum Siedepunkt des Nitroäthans zu erheben und hier völlig constant zu bleiben. Da sich das Jodäthyl und Aethylnitrit durch Fractioniren nicht trennen liefsen, so vermuthete ich einen Augenblick, die Flüssigkeit sei eine Verbindung der beiden; doch macht es das Fehlen eines constanten Siedepunkts viel wahrscheinlicher, dafs sie nur eine mechanische Absorption von Aethylnitrit in Jodäthyl ist.

Ich habe im Verlaufe dieser Untersuchungen fast ein Kilogramm Nitroäthan in gröfseren und kleineren Partieen

dargestellt, und daher über die zweckmässigste Darstellung dieses Körpers einige Erfahrungen gewonnen. Hierbei hat es sich zunächst gezeigt, daß die Ausbeute und Reinigung eine ganz gleiche ist, ob man kleine (100 Grm.) oder grössere Mengen (4 Pfund) salpetrigsaures Silber auf einmal anwendet. Um daher die Methode, welche ich als die geeignetste gefunden, etwas genauer anzugeben, will ich eine in etwas grösserem Mafsstabe ausgeführte Darstellung beschreiben *), bei welcher ich von Herrn Dr. Wurster wesentlich unterstützt worden bin.

Um grössere Mengen Silbernitrit darzustellen fanden wir es sehr zweckmässig, concentrirte Lösungen von Silbernitrat (2400 Grm.) und Kaliumnitrit (1500 Grm.) *lauwarm* mit einander zu vermischen und alsdann erkalten zu lassen; der Niederschlag wird dann viel leichter und schneller auswaschbar; das Auswaschen gelingt mit der Bunsen'schen Pumpe sehr schnell, das erhaltene Silbernitrit wird dann im Wasserbade getrocknet. 2090 Grm. so dargestelltes Silbernitrit wurden in einen geräumigen Rundkolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Vermittelt der einen Durchbohrung ist er mit einem grossen und weiten aufwärts gerichteten Kühler verbunden, durch die andere geht ein Scheidetrichter, welcher zur Aufnahme des Jodäthyls dient. Es wurden nun 1700 Grm. Jodäthyl allmählig zufließen gelassen, und zwar *ganz ohne den Kolben zu bewegen* (was wir für die allmähliche Durchdringung des Nitrits sehr zweckmässig fanden); das Jodür wurde *ohne äufsere Kühlung* in solchen Intervallen zugelassen, daß die Flüssigkeit fortdauernd

*) Nach dieser Methode wird gegenwärtig in der unter der bewährten Leitung des Herrn Dr. G. Krämer stehenden chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin das Nitroäthan fabrikmässig dargestellt.

lebhaft kochte, aber doch nicht allzurasch, um ein Uebersteigen der Flüssigkeit durch den Kühler zu vermeiden, was bei dem stürmischen Verlauf der Reaction sonst zu befürchten. Nachdem alles Jodäthyl zugegeben war, wurde der Kolben noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Verfährt man so, und unterläßt namentlich das früher von mir empfohlene Umschütteln des Kolbens, so bleibt die so lästige Bildung von compacten Klumpen Silbernitrit aus und ist eine Vermischung des Nitrits mit Sand, welches die Wiedergewinnung des Silbers so außerordentlich erschwert (da der Sand beim Schmelzen des Jodsilbers mit Soda ein Ueberschäumen durch CO_2 -Entwicklung fast unvermeidlich macht) alsdann ganz überflüssig. Der Inhalt des Kolbens wurde darauf zuerst im Wasserbade abdestillirt und das Destillat zurückgestellt; darauf wurde das gebildete Product im Oelbade abdestillirt, so lange noch etwas überging. Dießs Destillat lieferte bei der Rectification 266 Grm. noch etwas jodhaltiges, bei 108 bis 114° siedendes Nitroäthan. Nun wurde der Rückstand, eine zusammengesinterte graue Masse von Jodsilber und unangegriffenem Silbernitrit, fein gepulvert und in gleicher Weise das zuerst im Wasserbade Abdestillirte darauf gegossen, wobei wieder lebhafte Erwärmung eintrat. Auf diese Art wurden nochmals 75 Grm. Nitroäthan von 108 bis 114° Siedepunkt erhalten. Um aus den so dargestellten 341 Grm. *fast* reinen Nitroäthans *völlig* reines zu erhalten, kochte man das Product so lange mit etwa 10 Grm. AgNO_2 am aufsteigenden Kühler, bis es jodfrei war, und rectificirte es nochmals bis zum Siedepunkt 111 bis 113° C., wobei die Quantität sich noch etwas, aber nicht allzusehr verringert. So erhält man, gleichviel ob man mit großen oder kleinen Mengen arbeitet, immer fast genau 50 pC. der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint daher, daß bei der Reaction nahezu gleiche Mengen von Aethylnitrit und Nitroäthan entstehen.

5) *Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf das Nitroäthan.*

Wenn die Anschauung, die ich mir von der Constitution des Nitroäthans gebildet hatte, richtig war, so mußte dasselbe bei der Reduction Amidoäthan (Aethylamin) liefern; der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Bei der Ausführung desselben empfiehlt es sich, die sogleich zu erwähnenden Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, da man dann das Aethylamin sofort völlig rein erhält, während dasselbe, wenn man die Reaction zu stürmisch verlaufen läßt, mit geringen Mengen von Zersetzungsproducten verunreinigt ist.

Das Nitroäthan wird in einem Kolben mit einem Ueberschusse von Eisenfeilspähnen versetzt, darauf Essigsäure und einige Tropfen Wasser hinzugefügt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, erwärmt man aber, so tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit in stürmisches Sieden geräth, wenn man nicht kühlt. Man taucht deshalb, sobald sich der Beginn der Reaction zeigt, den Kolben in kaltes Wasser und läßt die Reaction sich so langsam vollenden, daß die Flüssigkeit niemals siedet. Verfährt man in dieser Weise, so erhält man durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalilauge und Auffangen der Dämpfe in verdünnter Salzsäure ohne weitere Reinigung sogleich vollkommen reines salzsaures *Aethylamin*. Die Reaction verläuft äußerst glatt und liefert eine vortreffliche Ausbeute an Aethylamin; ihr Verlauf entspricht vollkommen der Reduction von Nitrobenzol zu Anilin. Das salzsaure Salz, auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, erstarrt beim Erkalten über Schwefelsäure zu einer prachtvollen, an der Luft äußerst zerfließlichen Krystallmasse, in welcher sich zuweilen mehr als zolllange, mehrere Millimeter dicke prismatische Krystalle abscheiden. Die Krystalle lösen sich leicht und vollständig in kaltem absolutem Alkohol, die wässerige Lösung derselben, mit Kali übersättigt, entwickelt

stark ammoniakalisch riechende, sehr brennbare Dämpfe von reinem Aethylamin. Für diesen Versuch muß man, wenn man sogleich chemisch reines Aethylamin erhalten will, auch absolut reines Nitroäthan anwenden. Nimmt man das von 108 bis 114° siedende Product, so bildet sich in Folge des Gehalts an Aethylnitrit eine kleine Menge Ammoniak, das man durch Behandeln des Chlorhydrats mit Alkohol entdeckt; bei Anwendung des reinen Nitroäthans entsteht indeß *keine Spur* Ammoniak.

Das Platinsalz wurde in schönen goldgelben perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die ohne weitere Reinigung analysirt wurden, und welche vollkommen den Habitus des Aethylaminplatinchlorids besaßen. Die Analyse ergab :

0,2130 Grm. gaben 0,0829 Platin.

0,3637 Grm. gaben 0,1318 CO₂ und 0,1120 H₂O.

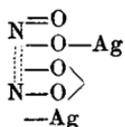
	Berechnet		Gefunden
C ₄	48	9,55	9,87
H ₁₆	16	3,18	3,41
Pt	197,4	39,29	38,92
Cl ₆	213	42,39	—
N ₂	28	5,59	—
	502,4	100,00.	

Diese Reaction beweist, daß das Nitroäthan in seiner Constitution den aromatischen Nitroverbindungen entspricht, und seine Isomerie mit dem Salpétrigäther muß demnach durch die schon oben gebrauchten Formeln ausgedrückt werden :



In Bezug auf die Constitution des Nitroäthans wie der Nitroverbindungen überhaupt bleibt noch die Frage, ob in ihnen der Stickstoff drei- oder fünfwerthig anzunehmen ist; ich lasse diese Frage, als zur Zeit noch nicht spruchreif, unerörtert.

Aus der Bildung des Nitroäthans einen Schlufs auf die Constitution des salpetrigen Silbers ziehen zu wollen ist nicht wohl möglich, da sich, wie ich gezeigt habe, beide isomere Aethyl-derivate gleichzeitig bilden; man könnte vielleicht vermuthen, dafs im Molecul des Silbernitrils mehrere Gruppen NO_2Ag mit einander verbunden wären, von denen die eine die Structur $\text{O}_2\text{N}-$, die andere $\text{ON}-\text{O}-$ besäße; eine Vorstellung, die, unter Annahme von 5-werthigem Stickstoff wenigstens, nicht unmöglich ist und die z. B. durch folgende Formel ausgedrückt werden könnte :



Doch halte ich dieselbe keineswegs, namentlich da wir nichts über die Moleculargröfse des Salzes wissen, für irgendwie bewiesen und führe sie nur an, um darauf hinzuweisen, dafs die gleichzeitige Bildung beider Isomeren erklärbar ist, ohne intramoleculare Umlagerung anzunehmen, welche die That-sachen umschreibt, anstatt sie zu erklären. Auch gewinnt eine solche Annahme jedenfalls dadurch nicht gerade an Wahrscheinlichkeit, dafs, wie nachher ausgeführt werden wird, aus Jodmethyl und Silbernitrit *nur* Nitromethan, dagegen kein Methylnitrit entsteht.

6) *Einwirkung der Alkalien auf Nitroäthan.*

In Kalilauge löst sich das Nitroäthan unter freiwilliger Erwärmung auf; dasselbe ist hier nicht mechanisch gelöst, denn obwohl es mit Wasserdämpfen äußerst flüchtig ist, läfst es sich durch Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung nicht entfernen. Uebersättigt man indessen mit verdünnter Schwefelsäure, so wird das Oel mit unveränderten Eigenschaften wieder abgeschieden.

Da der gewöhnliche Salpetrigäther durch Erhitzen mit Alkalien in salpetrige Säure und Alkohol zerfällt, so schien mir die Anstellung des entsprechenden Versuches mit Nitroäthan von Interesse, und ich erhitze daher die Lösung desselben in starker wässriger Kalilauge einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Die Verbindung wird hierbei völlig zersetzt, allein nicht in glatter Weise. Es bilden sich reichliche Mengen von Ammoniak, während die alkalische Lösung *salpetrige Säure* enthielt, die durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und an dem bräunlichen Dampfe, dem Geruche sowie den Reactionen mit Eisenvitriol, Jodkalium und Kaliumpermanganatlösung leicht erkannt wurde. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen eines pfeffermünzartig riechenden Oels; ob Alkohol gebildet wird, konnte ich nicht mit voller Sicherheit nachweisen, da ich denselben auf keine Weise ganz von dem ebenfalls in Wasser ziemlich löslichen und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oele trennen konnte.

7) Metallderivate des Nitroäthans.

Die Nitroverbindungen der Fettreihe unterscheiden sich in Bezug auf ihre Constitution in einem Punkte wesentlich von denen der aromatischen Reihe: sie enthalten Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome, während eine derartige Nähe von H und NO₂ bei den aromatischen Verbindungen naturgemäfs unmöglich ist; demgemäfs ist selbst in den höchst nitrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen kein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar, wie etwa im Nitroform oder der Knallsäure. In der Fettreihe genügt dagegen bereits der Eintritt *einer* Nitrogruppe, um einem Kohlenwasserstoff das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure beizulegen.

Wie schon mitgetheilt löst sich das Nitroäthan in Kalilauge auf und wird durch Säuren unverändert wieder abge-

schieden. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Substanz stimmt im Siedepunkt, der bei 112° gefunden wurde, und allen Eigenschaften völlig mit der ursprünglichen Substanz überein. Auch Ammoniak löst die Substanz, allein, wie es scheint, unter tieferer Zersetzung. Es ist indessen außerordentlich leicht, die Metallderivate des Nitroäthans rein darzustellen, und zwar kann dies auf zweierlei Art geschehen: entweder man behandelt das mit trockenem Benzol verdünnte Nitroäthan mit Natriumscheiben, welche sich unter stürmischer Gasentwicklung in ein weißes Pulver verwandeln, das man nur mit Aether auszuwaschen braucht, um es völlig rein zu erhalten; oder man versetzt das Nitroäthan mit alkoholischer Natronlauge, wobei es sogleich unter Erwärmung zu einer weißen Salzmasse erstarrt, welche auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet wird. Die letztere Darstellungsmethode erlaubt, das Natriumnitroäthan ohne die mindeste Schwierigkeit und in jeder Menge darzustellen und ist gleichzeitig eine empfindliche Reaction auf das Nitroäthan, da die Natriumverbindung in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist und das Nitroäthan daher selbst in sehr kleinen Mengen noch mit alkoholischer Natronlauge einen Niederschlag giebt. Das Natron darf nicht durch Kali ersetzt werden, selbst concentrirte alkoholische Kalilauge giebt mit Nitroäthan keinen Niederschlag, eben so wenig alkoholisches Ammoniak.

Die Zusammensetzung des im Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages entspricht der Formel $C_2H_4NaNO_2$; es ist also ein Wasserstoffatom des Nitroäthans durch Natrium ersetzt:

0,3996 Grm. Substanz gaben mit HCl eingedampft und schwach
geglüht 0,2411 NaCl.

0,0922 Grm. gaben 0,0547 NaCl.

0,1348 Grm. gaben 0,0813 NaCl.

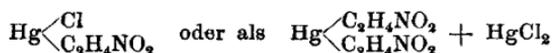
	Berechnet		Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
$C_2H_4NO_2$	74	76,29	—	—	—
Na	23	23,71	23,72	23,42	23,66
	97	100,00.			

Analyse I. und II. wurden mit der mittelst *Natrium*, III. mit der mittelst alkoholischer Natronlauge dargestellten Substanz ausgeführt.

Das Salz bildet ein weißes, leichtes, anscheinend amorphes Pulver, welches beim Erhitzen wie Schiefsbaumwolle verpufft. Es explodirt indessen erst in ziemlich hoher Temperatur. Erhitzt man es in einem engen Reagensrohr in der Flamme, so zersetzt es sich mit einem pistolenschufsartigen Knall. Für sich längere Zeit aufbewahrt zersetzt es sich allmählig unter Bräunung, doch läßt es sich immerhin wochenlang unzersetzt erhalten. In Wasser ist das Salz außerordentlich leicht löslich und an feuchter Luft zerfließt es rasch. Säuren scheiden aus der Lösung Nitroäthan ab. In Alkohol *) ist das Salz, wie erwähnt, sehr schwer löslich, in vielem Alkohol löst es sich auf und scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in Aggregaten von wenig charakteristischer Form ab, die an der Luft alsbald zerfließen.

*) Die Schwerlöslichkeit der Natriumsalze der nitrirten Kohlenwasserstoffe, welche bewirkt, daß dieselben mit alkoholischer Natronlauge sofort erstarren, ist für die Darstellung dieser Körper sehr verwerthbar; denn beim Rectificiren der aus $AgNO_3$ und Jodüren erhaltenen Nitrokörper erhält man stets Mittelfractionen, die aus Gemengen des Nitrokörpers mit dem isomeren Salpetrigsäureäther oder auch etwas unzersetztem Jodür bestehen. Aus diesen Mittelfractionen kann man natürlich, da sie durch das Rectificiren schon sehr klein gemacht sind, den Nitrokörper nicht durch Destillation rein darstellen. Dieselben sind aber keineswegs verloren, sondern man kann das gesuchte Product aus ihnen leicht durch Fällung mit alkoholischer Natronlauge gewinnen, wobei die Nebenproducte in die alkoholische Lösung übergehen, während die Nitroverbindung als in Alkohol schwerlösliche Natriumverbindung ohne Weiteres rein erhalten wird.

Die wässrige Lösung des Natriumnitroäthans wird durch Chlorbaryum und essigsäures Blei nicht gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen misfärbig grauen, salpetersaures Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der aber schon nach wenigen Momenten dunkelbraun und alsbald durch Silberabscheidung völlig schwarz wird, so dafs wir von der Analyse absehen mufsten. Kupfervitriol erzeugt eine tief grüne, Eisenchlorid eine blutrothe Lösung. Ein auferordentlich schönes und beständiges Doppelsalz wird mit Quecksilberchlorid erhalten. Setzt man Sublimatlösung zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitroäthan, so trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welcher mit kaltem Wasser, worin die Krystalle nur wenig löslich sind, ausgewaschen wird. Diese Substanz besitzt die Formel $\text{HgClC}_2\text{H}_4\text{NO}_2$, und ist daher entweder als :



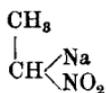
aufzufassen.

0,2833 Grm. Substanz gaben 0,2129 HgS, 0,1182 AgCl und 0,0075 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2$	74	23,91	—
Hg	200	64,62	64,77
Cl	35,5	11,47	11,18
	309,5	100,00.	

In vielem Wasser löst sich die Verbindung und die Lösung scheidet auf Zusatz von Säuren Nitroäthan ab.

Was die Constitution des Natriumnitroäthans betrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Nitrogruppe und das Natriumatom sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, wie die Formel :



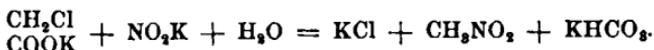
ausdrückt. Diese Ansicht soll nachher durch das Verhalten der gebromten Derivate noch direct bewiesen werden.

Die Darstellung eines *Azoäthans* aus Nitroäthan ist mir bisher nicht gelungen. Als ich eine Lösung von Nitroäthan in Kalilauge mit der erforderlichen Menge Natriumamalgam behandelte, wurde auffallenderweise, nachdem das Amalgam zergangen war, durch Säure *unverändertes* Nitroäthan abgeschieden; ich will indessen bemerken, dafs sich beim Ansäuern ein äußerst stechender, zu Thränen reizender Geruch bemerklich machte, den ich schon öfter beim Arbeiten mit Nitroäthan beobachtet habe, über dessen Ursache ich indessen bisher im Unklaren bin. Auch in alkoholischer Lösung liefs sich Nitroäthan durch Natriumamalgam nicht in *Azoäthan* umwandeln.

Mit Schwefelkalium liefert Nitroäthan ein mercaptanartig riechendes Oel.

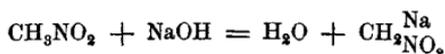
8) Nitromethan.

Unmittelbar nachdem ich die ersten Mittheilungen über das *Nitroäthan* und das nachher zu beschreibende *Nitropentan* veröffentlicht hatte, habe ich auch das *nitrirte Grubengas* durch Einwirkung von Jodmethyl auf salpetrigsaures Silber dargestellt; doch habe ich diesen Körper nur wenig untersucht, denn wenige Wochen nach dem Erscheinen jener ersten Mittheilungen erfuhr ich durch eine mir seitens des Herrn Kolbe freundlichst übersandte Zuschrift, dafs dieser das dem *Nitroäthan* homologe *Nitromethan* (er bezeichnet es als Nitrocarbol) ebenfalls und unabhängig von meinen Arbeiten erhalten habe, und zwar durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf chloressigsaures Kali in concentrirter siedender wässriger Lösung nach der Gleichung :



Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Reaction zwischen Silbernitrit und Jodmethyl, die ich ohne Kenntnifs von den Arbeiten Kolbe's zu haben bereits ausgeführt hatte, festzustellen, das Nitromethan durch die Analyse seines Natriumsalzes als solches zu charakterisiren, und endlich durch Vergleichung des nach Kolbe's und nach meiner Methode bereiteten Productes die Identität beider festzustellen.

Salpetrigsaures Silber wirkt auf *Jodmethyl* mit noch größerer Heftigkeit ein, als auf Jodäthyl, und das so entstehende Nitromethan ist ein in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes Oel, welches bei circa 99° siedet und sich dem Nitroäthan sehr ähnlich verhält. Kolbe giebt den Siedepunkt des Nitromethans zu 101° an; auch ich habe für das nach seiner Methode bereitete Product den Siedepunkt ganz constant bei 101° gefunden, und halte seine Angabe für die richtigere, da das von mir dargestellte Nitromethan noch nicht ganz constant siedete. Bei der *absoluten* Uebereinstimmung der nachher zu beschreibenden sehr charakteristischen Reactionen ist an der Identität durchaus nicht zu zweifeln. Es zeigt ebenfalls das Verhalten einer schwachen Säure; mit alkoholischer Natronlauge erstarrt es unter Erwärmung zu einem aus feinen durchsichtigen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die Natriumverbindung hat die Formel CH_2NaNO_2 , doch enthält dieselbe frisch bereitet 1 Mol. Krystallalkohol; bei wiederholten Darstellungen dieses Körpers (durch Fällen von Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge) fiel es mir nämlich auf, dafs die Ausbeute jedesmal größer war, als die durch die nachstehende Bildungsgleichung angedeutete :



und dieß legte die Vermuthung nahe, dafs sich hierbei zunächst eine Alkoholverbindung $\text{CH}_2\overset{\text{Na}}{\text{NO}_2} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ bilde, die

erst bei längerem Liegen über Schwefelsäure in die alkoholfreie Verbindung $\text{CH}_2\overset{\text{Na}}{\text{NO}_2}$ übergehe.

Diese Vermuthung wurde denn auch durch den Versuch bestätigt. Analysen, die mit nur kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneter Substanz angestellt wurden, führten zwar nicht genau, doch annähernd zu der Formel der obigen Alkoholverbindung; eine weitere Bestätigung der Annahme von Krystallalkohol in der ursprünglich durch Fällung erhaltenen Substanz liefert die Einwirkung von Chloracetyl auf dieselbe, wobei ein unverkennbarer Geruch nach Essigäther auftritt. Ich muß übrigens bemerken, daß dies der einzige bisher von mir beobachtete Fall einer Alkoholbindung durch die Natriumverbindung eines nitrirten Kohlenwasserstoffes ist, und daß ich weder beim Natriumnitroäthan noch den Natriumverbindungen der nachher zu beschreibenden isomeren Nitropropane eine ähnliche Erscheinung beobachtet habe.

Die Analyse der durch längeres Liegen über Schwefelsäure von Krystallalkohol befreiten Verbindung ergab :

0,1219 Grm. Substanz gaben 0,0862 NaCl.

	Berechnet		Gefunden
CH_2NO_2	60	72,29	—
Na	23	27,71	27,72
	83	100,00.	

Das Natriumnitromethan gleicht der Aethanverbindung, ist aber weit weniger beständig. Für sich aufbewahrt bräunt es sich viel eher als Natriumnitroäthan; an der Luft zersetzt es sich, rasch beim Erwärmen, aber weniger heftig als die Aethanverbindung, auch ist es weniger hygroskopisch als diese; seine *concentrirte* wässrige Lösung zersetzt sich *nach einigen Minuten plötzlich von selbst* unter starker *spontaner* Erhitzung. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter hef-

tiger Reaction, die sich einmal (bei größeren Mengen) zur Entflammung und Explosion steigerte.

In Wasser gelöst giebt das Natriumnitromethan mit *Metallsalzen* sehr charakteristische Fällungen: Bleiacetat giebt einen weissen, Quecksilberchlorid einen hellgelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag, salpetersaures Silber eine gelbe, fast momentan sich schwärzende Fällung, Eisenchlorid einen dunkelbraunrothen, Kupfervitriol einen schönen blattgrünen Niederschlag. Bis in die kleinsten Details genau dieselben Reactionen giebt die Natriumverbindung des nach Kolbe's Verfahren bereiteten Nitromethans.

Wird Nitromethan mit alkoholischem *Kali* versetzt, so geräth die Mischung ins Sieden und scheidet eine schwarzbraune Masse ab.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf salpetrigsaures Silber verläuft übrigens insofern anders, als die von Jodäthyl, als hier nicht eine gewisse Menge Jodmethyl unzersetzt bleibt, sondern das Product ohne Weiteres fast völlig jodfrei ist; auch die Bildung von gewöhnlichem Methylnitrit (Siedepunkt -12°) haben wir in diesem Falle nicht beobachtet, vielmehr war die Ausbeute an Rohproduct, von welchem kein Tropfen unter 80° überging, fast 90 pC. der theoretischen.

Unter den Metallderivaten des Nitromethans beansprucht die Quecksilberoxydverbindung, welche man durch Fällen der Natriumverbindung mit Sublimatlösung als gelbes Pulver erhält, wegen ihrer ungeheuer *explosiven* Eigenschaften ein gewisses Interesse, so dafs leider bei der Entdeckung derselben ein Unfall zu beklagen war *). Im feuchten Zustande ist dieselbe gefahrlos zu behandeln, sie kann sogar ohne Veränderung mit Wasser gekocht werden; trocken explodirt sie aber schon

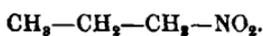
*) Vgl. V. Meyer und A. Rilliet, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1030.

beim Umrühren mit einem Glasstabe mit furchtbarer Gewalt. Um die Explosivität derselben etwas näher kennen zu lernen stellte ich einen vergleichenden Versuch mit pikrinsaurem Kali an. Eine Quantität von nach der Schätzung circa zwei Milligrammen Kaliumpikrat, auf einem Platindeckel mit der Flamme erhitzt, zersetzte sich unter einem zischenden Geräusch; die nämliche Menge Quecksilbernitromethan, in gleicher Weise erhitzt, erzeugte einen Knall wie ein Pistolenschuss, während der Platindeckel von dem Dreieck, auf dem er lag, etwa einen Meter hoch in die Luft geschleudert wurde. Die Explosivität dieser Verbindung, welche an und für sich nicht überraschen würde, gewinnt etwas Auffallendes, weil das *Quecksilbernitroäthan* durchaus nicht explosiv ist; der Grund dieser Verschiedenheit beruht wahrscheinlich in der Zusammensetzung; denn während die (krystallisirende) Aethylverbindung die Formel $\text{Hg} \begin{array}{l} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{---} \text{Cl} \end{array}$ hat, also ein Doppelsalz ist bei welchem das *Quecksilberchlorid* gewissermaßen als Verdünnungsmittel wirkt, ist die pulverige amorphe Methylverbindung vermuthlich nach der Formel $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2$ zusammengesetzt; eine Analyse derselben habe ich indess nicht ausgeführt.

9) Normales Nitropropan.

Normales Jodpropyl (dasselbe entstammte der vortrefflichen C. A. F. Kahlbaum'schen Fabrik für Alkoholpräparate) zu trockenem salpetrigsaurem Silber (etwas mehr als die theoretische Menge) gegossen, wirkt auf dasselbe unter lebhafter Erwärmung ein. Ich fand es zweckmäfsig, das fein gepulverte Silbernitrit mit seinem gleichen Volumen Sand zu mengen, da hierdurch das Zusammenballen zu grossen Stücken, welches sonst leicht eintritt, erschwert wird.

Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufgerichteten Kühler erwärmt, das Reactionsproduct im Oelbade abdestillirt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Hierbei zeigt sich das beim Nitroäthan Beobachtete wieder bestätigt, nämlich die gleichzeitige Bildung von Salpetrigsäurepropyläther neben dem als Hauptproduct auftretenden Nitrokörper. Das Product beginnt bei circa 50 bis 60° zu sieden (bei dieser Temperatur geht ein leichtes, genau wie Salpetrigsäureäthyläther riechendes Oel über, das unzweifelhaft Salpetrigsäurepropyläther ist und das ich nicht näher untersuchte); das Thermometer steigt nun stetig und rasch über 100° und das nunmehr Uebergehende, bei weitem die grösste Menge des Ganzen, destillirt nach ein Paar Rectificationen zwischen wenigen Graden. Die so erhaltene Substanz ist normales Nitropropan :



Das Nitropropan löst sich eben so wie das hernach zu beschreibende Pseudonitropropan nicht so leicht von ganz constantem Siedepunkte erhalten, wie das Nitroäthan. In meinen vorläufigen Publicationen habe ich die Siedepunkte der beiden Nitropropane zu 122 bis 127° und zu 112 bis 117° angegeben; ich habe seither die Verbindungen von neuem rectificirt und bin dazu gelangt, dieselben schärfer, nämlich bis zu Temperaturintervallen von 2 und 3° zu bestimmen.

Die Analyse des normalen Nitropropan ergab :

0,1940 Grm. gaben 0,2830 CO₂ und 0,1436 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₃	36	40,4	39,74
H ₇	7	7,8	8,22
NO ₂	46	51,8	—
	89	100,0.	

Das normale Nitropropan bildet ein farbloses durchsichtiges, leicht bewegliches Oel, welches mit Wasser nicht misch-

bar und nur so wenig schwerer als dieses ist, daß die Tropfen desselben, in Wasser gebracht, erst nach längerem Hin- und Herschwenken zu Boden sinken. Der Siedepunkt liegt bei 125 bis 127° C., also circa 14° höher als der des Nitroäthans (111 bis 113°).

In seinem Verhalten gleicht es dem Nitroäthan außerordentlich; sein Geruch ist ätherartig, doch von dem des Nitroäthans deutlich zu unterscheiden. In wässriger Kalilauge löst es sich, wie Nitroäthan, unter Erwärmung; mit *alkoholischer Natronlauge* versetzt *erstarrt* das Nitropropan desgleichen augenblicklich unter Erwärmung zu einer weißen Salzmasse, mit *alkoholischer Kalilauge* erwärmt es sich, giebt indessen, wie Nitroäthan und -methan, keinen Niederschlag.

Die Natriumverbindung, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bildet ein weißes Pulver, das beim Erhitzen wie die Aethanverbindung verpufft. Ihre Zusammensetzung ist, wie zu erwarten war,



0,1602 Grm. gaben 0,0835 NaCl.

	Berechnet		Gefunden
	88	79,2	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2$	88	79,2	—
Na	23	20,8	20,4
	111	100,0	

Die Natriumverbindung in Wasser gelöst giebt wie die entsprechenden Verbindungen des Aethans und Methans sehr charakteristische Fällungen mit schweren Metallsalzen; Silbernitrat erzeugt einen weißen, allmählig hellbraun werdenden, Quecksilberchlorid einen weißen krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen, Bleizucker einen weißen Niederschlag; Chlorbaryum giebt keine Reaction, Eisenchlorid eine tief blutrothe, Kupfervitriol eine schön grüne Lösung.

Diese Reactionen erlauben, ganz abgesehen von dem verschiedenen Siedepunkt, das Nitropropan scharf sowohl vom Nitromethan als Nitroäthan zu unterscheiden.

10) Pseudonitropropan.

Nach den Angaben von Linnemann, nach welchen die normalen Radicale der Fettreihe so leicht in isomere übergehen, welche methylreicher sind, schien es nicht unmöglich, daß das im vorigen Abschnitte beschriebene Nitropropan, das aus normalem Jodpropyl dargestellt war, kein normales sei, sondern daß sich dasselbe im Entstehungszustande (ähnlich den Butylacetaten nach Linnemann) in das dem Pseudopropylalkohol entsprechende Isomere :



umgewandelt habe. Der einfachste Weg zur Untersuchung dieser Frage bestand in der Darstellung des Pseudonitropropan aus Pseudopropyljodür und salpetrigsaurem Silber. Der Versuch zeigte, daß hierbei ein durchaus verschiedenes, niedriger siedendes Isomeres erhalten wird. Es ist demnach die vorhin beschriebene Verbindung normales, die jetzt zu beschreibende Pseudonitropropan, und es finden bei der Bildung dieses Körpers *durchaus keine* Umlagerungen statt.

Die Einwirkung des Pseudopropyljodürs auf salpetrigsaures Silber ist schon einmal untersucht worden. Im Jahre 1869 liefs Herr Silva, mit einer Untersuchung über Pseudopropylverbindungen beschäftigt, beide Körper auf einander einwirken, in der Absicht, den Salpetrigsäureisopropyläther darzustellen, und beschreibt denselben als ein leichtes, auf Wasser schwimmendes, salpetrig riechendes Oel vom Siedepunkt 45° C. Nach meinen Erfahrungen über die Natur dieser Reaction konnte ich über den Grund dieser seltsamen Angaben nicht in Zweifel sein; wie beim Aethan, Propan (und Pentan) bildet sich auch hier eine gewisse Menge des Salpetrigsäureäthers,

welcher sehr wohl bei 45° C. sieden mag; der bei der Reaction gebildete Nitrokörper aber, welcher natürlich weit über 100° sieden muß, wurde von Herrn Silva übersehen, da er offenbar nicht vermuthete, dafs das im Kolben befindliche Jod-silber nach beendigter Destillation im Wasserbade noch eine organische Substanz enthalte.

Jodpseudopropyl und salpétrigsaures Silber wirken unter Erwärmung auf einander ein (das Silbersalz wurde auch hier mit Sand gemengt). Zur Beendigung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufwärts gerichteten Kühler erwärmt und sodann im Wasserbade destillirt; hierbei ging ein leichtes Oel über, welches im Wesentlichen die von Silva angegebenen Eigenschaften besafs. Als im Wasserbade nichts mehr überging, wurde die Destillation im Oelbade fortgesetzt, wobei ein von dem ersten Product völlig verschiedenes Oel überdestillirte. Das so erhaltene Product, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, bildet ein farbloses wasserhelles Liquidum, welches bei 115 bis 118° C. siedet. Dasselbe besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem normalen Nitropropan, von welchem es sich indessen durch den um 10° niedriger liegenden Siedepunkt unterscheidet, ist wie dieses nur wenig schwerer als Wasser, und ergab bei der Verbrennung die nämlichen wie die beim normalen Nitropropan gefundenen Zahlen.

0,2279 Grm. Substanz gaben 0,3337 CO₂ und 0,1689 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₃	36	40,4	39,92
H ₇	7	7,8	8,20
NO ₂	46	51,8	—
	89	100,0.	

Mit alkoholischer Natronlauge versetzt erstarrt dasselbe ebenfalls zu einer weissen Masse, welche mit Alkohol ge-

waschen und über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse das für die Formel $C_3H_6\overset{Na}{NO_2}$ berechnete Resultat ergab.

0,1665 Grm. Substanz gaben 0,0832 NaCl.

0,0267 Grm. gaben 0,0135 NaCl.

	Berechnet		Gefunden	
	$C_3H_6NO_2$	88	79,2	—
Na	23	20,8	19,6	21,2
	111	100,0		

Von der isomeren Natriumverbindung des normalen Nitropropane unterscheidet es sich durch seine gröfsere Löslichkeit in Alkohol und namentlich im Wasser, welche bewirkt, dafs dasselbe an der Luft sehr leicht zerfließt. Im Uebrigen gleicht es derselben, indem es beim Erhitzen wie diese verpufft und in Wasser gelöst mit den schweren Metallsalzen folgende Reactionen giebt :

$AgNO_3$ giebt einen hellgelben, sich sehr schnell schwärzenden Niederschlag, Fe_2Cl_6 eine blutrothe, $CuSO_4$ eine grüngefärbte Lösung, Quecksilberchlorid giebt einen weifsen krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag. Bleizucker und Chlorbaryum geben keinen Niederschlag. Als charakteristischer Unterschied der isomeren Nitropropane ist daher anzuführen, dafs die Natriumverbindung des normalen durch Bleizucker gefällt, die des Pseudo- durch dasselbe Reagens nicht gefällt wird. Dieser Unterschied tritt aber nur bei den frisch bereiteten Natriumverbindungen hervor; denn das Natriumpseudonitropropan ist so zersetzbar, dafs es selbst in verschlossenen Gefäfsen nach einiger Zeit theilweise in kohlen-saures Natron übergeht und dann natürlich mit Bleizucker ebenfalls einen weifsen Niederschlag (von Bleicarbonat) giebt. Mit alkoholischer Kalilauge giebt das Pseudonitropropan wie die übrigen Nitroverbindungen keinen Niederschlag, erwärmt sich aber damit lebhaft.

Die vier vorstehend beschriebenen Nitrokohlenwasserstoffe, das Nitroäthan, -Methan, -Propan und -Pseudopropan besitzen das Gemeinsame, daß sie durch alkoholische Natronlauge gefällt werden, während das nachher zu beschreibende Nitropentan keinerlei Metallverbindungen giebt. Die mit den Natriumverbindungen erhaltenen Niederschläge sind so charakteristisch, daß sie als sicherste Merkmale der einzelnen Nitrokörper zu betrachten sind. Ich stelle dieselben daher im Folgenden übersichtlich zusammen :

	Quecksilberchlorid	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Eisenchlorid	Chlorbaryum	Kupfervitriol	Bleizucker	Salpetersaures Silber
Natriumnitromethan	Hellgelber Niederschlag (explosiv)	Schwarzflockiger Niederschlag	Dunkelbraunrother Niederschlag	Kein Niederschlag	Blattgrüner Niederschlag	Weißer Niederschlag	Gelbe Fällung, fast momentan sich schwärzend
Natriumnitroäthan	Weißer krystallinischer Niederschlag	Milchfarbig grauer Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Weißer Niederschlag, bald sich bräunend
Natriumnitropropan (Normal)	Weißer krystallinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Weißer Niederschlag	Weißer Niederschlag, allmählich sich bräunend
Natriumnitropropan (Pseudo)	Weißer krystallinischer Niederschlag	Schwarzflockiger Niederschlag	Blutrothe Lösung	Kein Niederschlag	Tiefgrüne Lösung	Kein Niederschlag	Hellgelber Niederschlag, schnell sich schwärzend

11) Nitropentan.

Trockenes salpetrigsäures Silber wurde mit der äquivalenten Menge Jodamyl übergossen; die Reaction, welche unter lebhafter Erwärmung von selbst eintritt, wurde durch längeres Kochen am aufsteigenden Kühler im Oelbade beendet; während der Reaction entweicht etwas Stickoxyd. Der Inhalt des Kolbens wurde abdestillirt, und ich erhielt so ein leichtes, auf Wasser schwimmendes Oel, das den Geruch der Amylverbindungen besafs. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 96 pC. der theoretischen Menge, wenn man voraussetzt, dafs die Reaction nach der gewöhnlichen Gleichung verlaufen war. Während das Nitroäthan ohne die mindesten Schwierigkeiten völlig constant, die beiden Nitropropane nach mehreren Rectificationen zwischen wenigen Graden siedend erhalten werden, ist die Reindarstellung des Nitropentans eine geradezu trostlose Arbeit; obwohl der Salpetrigsäureamyläther, von welchem hierbei auch eine gewisse Menge entsteht, bei 95°, das Nitropentan circa 60° höher siedet, steigt das Thermometer stetig und langsam, selbst bei tagelang fortgesetzter fractionirter Destillation, und erst nach etwa 80 Destillationen, bei denen ich von Herrn Dr. Stüber mit unermüdlicher Ausdauer unterstützt wurde, wurde bei weitem die grösste Fraction bei 150 bis 160° erhalten. Dabei verschwanden indessen die Mittelfractionen keineswegs und selbst über 160° ging eine nicht ganz unbeträchtliche Menge über. Von ganz constantem Siedepunkt konnte die Substanz überhaupt nicht erhalten werden. Diefs Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, dafs sich bei der Einwirkung das Alkoholradical isomerisirt, wie diefs Linnemann bei der Einwirkung der Jodüre auf Silberacetat beobachtet hat, und dafs ein Gemenge isomerer Nitropentane vorlag. Dafs eine Umlagerung stattgefunden scheint auch daraus hervorzugehen, dafs das erhaltene Nitropentan keinerlei Metall-

derivate zu bilden im Stande ist, überhaupt in Alkalien unlöslich ist; hiernach scheint es, als sei es eine tertiäre Verbindung und enthalte die Gruppe $C(NO_2)$ in Verbindung mit drei Kohlenstoffatomen (also keinen Wasserstoff mit der Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom), obwohl doch das angewandte Jodamyl primäres war.

Das Nitropentan wurde aus der Fraction 150 bis 160° durch Rectification (über Silbernitrit zur Entfernung einer Spur Jodamyl), Waschen mit verdünnter Natronlauge und nochmalige Fractionirung erhalten; es bildet ein farbloses, nach Amylverbindungen riechendes Oel, das auf Wasser schwimmt. Den Siedepunkt kann ich, wie aus dem oben Gesagten ersichtlich, nicht scharf angeben; Fractionen vom Siedepunkt 148 bis 153 und 156 bis 160 ergaben Zahlen, die ziemlich gut zu der Formel $C_5H_{11}NO_2$ passen.

- I. (Fraction 156 bis 160°.) 0,2664 Grm. gaben 0,5040 CO_2 und 0,2311 H_2O .
- II. (Die nämliche Fraction.) 0,1359 Grm. gaben 0,2579 CO_2 und 0,1184 H_2O .
- III. (Fraction 148 bis 153°.) 0,1714 Grm. gaben 0,3201 CO_2 und 0,1494 H_2O .
- IV. (Dieselbe Fraction.) 0,2169 Grm. gaben 20,5 CC. feuchten Stickstoff bei 13° C. und 752 MM. Druck.
- V. (Neu dargestellte Fraction 148 bis 153°.) 0,2023 Grm. gaben 20,8 CC. feuchten Stickstoff bei 10,9° C. und 741,3 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_5	60	51,28	51,59	51,75	50,93	—	—
H_{11}	11	9,40	9,63	9,68	9,68	—	—
N	14	11,96	—	—	—	11,05	11,95
O_2	32	27,36	—	—	—	—	—
	117	100,00.					

Eisen und Essigsäure wirken auf die Verbindung beim gelinden Erwärmen heftig ein und die mit Kali übersättigte

Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach flüchtigen Ammoniakbasen.

Mit starker wässeriger Kalilauge zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt verschwand das Oel bis auf eine kleine Menge; diese bestand wahrscheinlich aus unangegriffener Substanz, insofern dieselbe bei der Probe mit Kalium einen beträchtlichen Stickstoffgehalt ergab. Die unbedeutende Oelschicht wurde abgehoben und die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; hierbei schied sich ein schweres hellgelbes Oel ab, das sich am Boden des Gefäßes ansammelt, sich in Alkalien löst und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt wird. Die angesäuerte Kalilösung, von dem schweren Oele abgehoben, schied aus Jodkaliumlösung Jod ab und entfärbte Kaliumpermanganatlösung, dieselbe scheint also salpetrige Säure zu enthalten.

In Bezug auf die specifischen Gewichte der bisher dargestellten Nitrokohlenwasserstoffe der Grubengasreihe möchte ich darauf aufmerksam machen, dafs das schwerste das Nitromethan ist, hierauf folgt das Nitroäthan, während die specifischen Gewichte der Nitropropane das des Wassers nur um ein Minimum übersteigen, Nitropentan aber auf Wasser schwimmt. Die specifischen Gewichte nehmen also in umgekehrtem Sinne wie die Moleculargewichte ab.

Ich habe bis jetzt noch keine andere als die genannten Jodüre durch Silbernitrit in Nitroverbindungen umwandeln können. Mit Jodessigäther konnte ich keine glatte Reaction erzielen; Aethylenjodid wirkt in ätherischer Lösung lebhaft ein und liefert ein jod- und stickstoffhaltiges Oel, welches auch durch wiederholte Behandlung mit AgNO_3 seinen Jodgehalt nicht verringerte. Da dasselbe wohl ohne Zweifel

$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} J \\ NO_2 \end{matrix} \right.$ ist, sich aber schwer reinigen läßt, da es sich leicht unter Jodabscheidung zersetzt, so hoffte ich eine günstigeren Erfolg unter Anwendung von Chlorjodäthylen $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ J \end{matrix} \right.$ erwarten zu können; denn da $AgNO_2$ auf Chlorüre (wie Chlor-essigäther u. s. w.) nicht einwirkt, so war hier die Bildung von $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix} \right.$ zu erwarten. In der That wirkt Chlorjodäthylen (den Siedepunkt desselben fand ich bei 137 bis 138°) auf salpetrigsaures Silber ein und liefert ein stechend riechendes, Chlor, Jod und Stickstoff enthaltendes Oel, aus welchem, da es zwischen mehr als 100 Graden völlig inconstant siedete, keine reine Verbindung erhalten werden konnte. Die Untersuchung der Reaction zwischen *Methylenjodid* und salpetrigsaurem Silber ist noch nicht abgeschlossen.

Im Anschlusse an die Beschreibung der Einwirkung von *Silbernitrit* auf *Jodüre* möchte ich noch ein Paar Versuche, die ich mit anderen Silbersalzen angestellt habe, mittheilen. Es ist nun mehrfach nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung der Jodüre auf Silbersalze in manchen Fällen nicht die gewöhnlichen Aether, sondern neue isomere Verbindungen entstehen. (Vgl. Carbylamine.) Es schien daher von Interesse, die Einwirkung von Jodüren auf andere Silbersalze kennen zu lernen und aus diesem Grunde wurden einige Versuche in dieser Richtung begonnen.

12) *Einwirkung von Jodäthyl auf salpetersaures Silber.*

Giefst man Jodäthyl auf trockenes fein gepulvertes Silbernitrat, so findet lebhaftere Erwärmung statt. Um die Reaction zu vollenden wurde die Mischung noch eine Stunde im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt. Das vom Jodsilber durch Destillation getrennte Product wurde mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Nachdem etwas Jodäthyl über-

gegangen war destillirte das Product bis zum letzten Tropfen bei 83 bis 86° C.; auch alle andere Eigenschaften, der Geruch und namentlich die bei geringer Ueberhitzung der Dämpfe eintretende Explosion charakterisirte den Körper als *gewöhnliches salpetersaures Aethyl*.

13) Jodäthyl und Rhodansilber.

Diese beiden Verbindungen wirken, trocken gemengt, nicht merklich auf einander, wohl aber beim Kochen, noch besser beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150 bis 200°. Es entstand in reichlicher Menge ein Oel, das nach der Rectification vom ersten bis letzten Tropfen bei 141 bis 142° überging, und das dem Rhodanäthyl in dem charakteristischen Geruch und allen Eigenschaften völlig glich. Aethylsenföl war nicht die kleinste Spur gebildet worden. Da die Lehrbücher für Rhodanäthyl den Siedepunkt 146° angeben, so wurde zur Vergleichung Rhodanäthyl nach der gewöhnlichen Methode (durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalk mit Rhodanammonium) bereitet. Dasselbe besaß den Siedepunkt 141 bis 142° und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers. Wasser kochte in demselben Apparate bei 99° C.

Da die Erwartung, auf diesem Wege Senföl zu erhalten, sich nicht erfüllte, so wurde versucht, durch Erhitzen von Rhodanäthyl in zugeschmolzenen Röhren Senföl zu erhalten, ähnlich wie Weith das Phenylcarbylamin durch Erhitzen in Benzonnitril überführte. Rhodanäthyl wird aber, selbst weit über 250° erhitzt, nicht wesentlich verändert, oberhalb 300° findet Verkohlung statt.

III. Derivate des Nitroäthans.

Ausgehend von den Metallderivaten des Nitroäthans und Methans habe ich vielfach versucht, Synthesen kohlenstoff-

reicherer Nitrokörper (Säuren, Ketone, Kohlenwasserstoffe) zu erhalten, bisher aber noch keinen entscheidenden Erfolg erzielen können. Doch ist es gelungen, zwei Bromverbindungen des Nitroäthans zu isoliren.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so tritt sogleich Entfärbung ein und es scheidet sich ein schweres öliges Jodsubstitutionsproduct ab. Die außerordentliche Zersetzbarkeit dieses Körpers, welcher selbst im Dunkeln allmähig, am Lichte fast momentan Jod ausscheidet, veranlafste mich, statt dessen die Untersuchung der entsprechenden Bromverbindung aufzunehmen; diese erhält man mit der größten Leichtigkeit, wenn man eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan oder bequemer das mit der äquivalenten Menge wässriger Kalilauge vermischte Nitroäthan tropfenweise mit Brom versetzt. Jeder Tropfen verschwindet unter Zischen, man fügt unter Abkühlung mit Wasser so lange Brom hinzu, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt. Hierbei scheidet sich ein sehr schweres Oel ab, das man durch Schütteln mit einigen Tropfen verdünnter Kalilösung entfärbt, mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet.

Die Ausbeute an Bromproduct beträgt fast das Doppelte des angewandten Nitroäthans. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen, und da sich Anfangs kein constanter Siedepunkt zeigte, systematisch fractionirt.

Dieser Körper, ein nach Chlorpikrin riechendes Oel, dessen Geruch heftig zu Thränen reizt (die Fractionirung desselben ist eine äußerst belästigende Arbeit), destillirt zwischen 100 und 160° und wird durch anhaltende fractionirte Destillation in zwei Fractionen gespalten; die eine, von circa 100 bis 120° siedend, ist hauptsächlich unangegriffenes Nitroäthan; die zweite, um 150° siedend, wurde bei verschiedenen Operationen in verschiedenen Temperaturgrenzen aufgefangen, nämlich bei 140

bis 160°, 145 bis 155°, 152 bis 157°; ein wirklich constanter Siedepunkt wollte sich nicht zeigen. Brombestimmungen, mit diesen Fractionen ausgeführt, ergaben :

60,1 60,0 60,5 pC. Brom,

während *Monobromnitroäthan* 51,9, *Dibromnitroäthan* 68,66 pC. Brom verlangt.

Hiernach konnte es kaum zweifelhaft sein, dafs die höher siedenden Fractionen ein Gemisch von *Mono-* und *Dibromnitroäthan* seien, welche sich durch fractionirte Destillation nicht völlig von einander scheiden lassen. Wir haben nun, wie wir unten zeigen wollen, gefunden, dafs es leicht ist, das *Dibromnitroäthan* ohne Weiteres absolut rein aus diesem Gemische abzuscheiden; für die Reindarstellung des *Monobromnitroäthans* aber bleibt nur der in diesem Falle sehr zeitraubende und beschwerliche Weg, die fractionirte Destillation der Substanz bis zum Zustande möglicher Reinheit fortzusetzen.

14) *Monobromnitroäthan.*

Dasselbe wird aus der bei 140 bis 160° siedenden Fraction durch Destillation abgetrennt; es bildet ein *sehr schweres, äufserst stechend riechendes Oel*, das bei 145 bis 148° ohne Zersetzung siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der

Formel $C_2H_4\overset{Br}{NO_2}$.

0,2505 Grm. Substanz gaben 0,1448 CO₂ und 0,0730 H₂O.

0,1370 Grm. gaben 11,4 CC. feuchten Stickstoff bei 16,9° C. und 721,7 MM. Druck.

0,2143 Grm. gaben 0,2643 AgBr und 0,0011 Ag.

0,1908 Grm. gaben 0,2371 AgBr und 0,0011 Ag.

	Berechnet		Gefunden			
C ₂	24	15,58	15,76	—	—	—
H ₄	4	2,60	3,23	—	—	—
N	14	9,10	—	9,16	—	—
Br	80	51,94	—	—	52,81	53,18
O ₂	32	20,78	—	—	—	—
	154	100,00.				

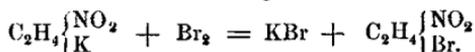
Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung fast reines Monobromnitroäthan, doch zeigt der etwas zu hohe Bromgehalt, daß derselben noch immer etwas der bromreicheren Verbindung anhaftet, welche völlig zu entfernen nicht gelang.

Das *Monobromnitroäthan* enthält wie das *Nitroäthan* selbst H und die NO_2 -Gruppe an demselben Kohlenstoffatom und besitzt demnach saure Eigenschaften; in starkem wässerigem Kali oder Ammoniak löst es sich unter Erhitzung auf, mit concentrirter Natronlauge giebt es sogleich eine krystallinische Verbindung, die aber in Wasser oder Alkohol so leicht löslich ist, daß sie nicht von Natronlauge befreit werden konnte. Mit alkoholischem Ammoniak erstarrt es zu einem Brei glänzender Krystallblättchen. Alle die so erzeugten Salze enthalten aber schon Brommetall beigemischt, was auf weitergehende Zersetzung deutet; demzufolge läßt sich das Monobromnitroäthan auch nicht durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren reinigen. Versetzt man die kalische Lösung desselben mit Schwefelsäure, so scheidet sich das Oel wieder ab (unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit), allein demselben ist nun etwas von einem anderen Körper (Nitroalkohol?) beigemengt; der Siedepunkt des abgeschiedenen und getrockneten Oels ist weniger constant und die letzten Antheile zersetzen sich bei der Destillation unter gelinder Verpuffung und Entwicklung von schwarzen rufsenden Dämpfen.

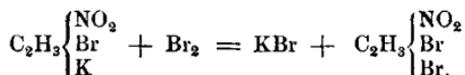
Leider wollte es nicht gelingen, das Bromatom dieser Verbindung durch OH zu ersetzen. Kalihydrat liefert, wie erwähnt, mit dem Oel Krystalle, die aber hauptsächlich die Kaliumverbindung des Bromnitroäthans sind; läßt man höhere Temperatur einwirken so tritt tiefer gehende Zersetzung unter Bildung von Ammoniak ein; essigsäures Kali wirkt in der Kälte nicht ein, bei gelindem Erwärmen aber findet stürmische, mit totaler Zersetzung und reichlicher Ammoniakent-

wicklung endende Reaction statt. Ein ähnlicher Verlauf trat bei dem Versuche ein, Bromnitroäthan durch Behandlung mit Natriumäthylat in Nitroäther überzuführen. Als ich, um das Bromnitroäthan in Dinitrobutan umzuwandeln, dasselbe trocken mit *molecularem Silber* erhitze, trat eine heftige Reaction ein, bei welcher sonderbarer Weise der grösste Theil des Bromnitroäthans in *Nitroäthan* umgewandelt wurde, während gleichzeitig höher und inconstant siedende, nicht zu reinigende Producte entstanden.

Was die Bildung des Bromnitroäthans anbelangt, so erfolgt dieselbe nach der Gleichung :



Man muß sich, da das Bromnitroäthan selbst saure Eigenschaften hat und sich also mit Kali verbindet, hüten, einen Ueberschufs von Kali anzuwenden, da sonst das Monobromnitroäthan sogleich in Dibromnitroäthan übergeht, nach der Gleichung :

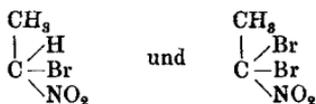


Uebrigens läßt es sich bei noch so vorsichtigem Arbeiten nicht vermeiden, dafs bei der Darstellung des Bromnitroäthans eine gewisse Menge Dibromnitroäthan entsteht und eine entsprechende Menge Nitroäthan unangegriffen bleibt, was wohl darin seinen Grund hat, dafs ein Theil des Bromnitroäthans das Nitroäthan aus seiner Kaliumverbindung abscheidet (indem es selbst Bromnitroäthankalium bildet) und dasselbe so der substituierenden Wirkung des Broms entzieht.

15) *Dibromnitroäthan.*

Diese Verbindung, welche in den oben erwähnten höher siedenden Fractionen enthalten ist, konnte aus diesen durch Rectification nicht abgeschieden werden. Die folgende Betrachtung führte endlich zu einem Wege der Reindarstellung.

Drückt man die Constitution des Mono- und Dibromnitroäthans durch folgende Formeln aus :



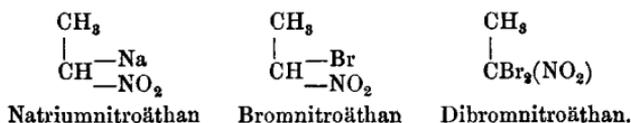
so sieht man, dafs das Dibromnitroäthan, trotzdem es reicher an negativen Gruppen ist, vermuthlich keine sauren Eigenschaften besitzen wird, weil sich kein Wasserstoffatom an dem mit NO_2 verbundenen Kohlenstoffatom befindet. Diese Verschiedenheit wurde durch den Versuch bestätigt. Schüttelt man die höher siedenden Fractionen mit Kalilauge, so löst sich ein grofser Theil (Monobromverbindung) unter starker Erhitzung (die Lösung erstarrt bei grofser Concentration zu Krystallen), während ein schweres Oel ungelöst bleibt, das selbst von der concentrirtesten Kalilauge nicht verändert wird. Diefs ist chemisch reines *Dibromnitroäthan*. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet bildet es ein wasserhelles, sehr bewegliches, mit Wasser nicht mischbares schweres Oel von dem nämlichen stechenden Geruche wie die Monobromverbindung, welches vom ersten bis letzten Tropfen bei 162 bis 164° (corrigirt) siedet.

0,1334 Grm. gaben 0,2125 AgBr und 0,0008 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	73	31,34	—
Br_2	160	68,66	68,21
	233	100,00.	

Die Thatsache, dafs das Dibromnitroäthan, obwohl es reicher an negativen Gruppen ist, als die Monobromverbindung, dennoch absolut keine sauren Eigenschaften besitzt, während die Monoverbindung solche entschieden zeigt, scheint mir von nicht geringem theoretischem Interesse zu sein. Dieselbe kann kaum anders erklärt werden, als dadurch, dafs nur ein solches Wasserstoffatom der Nitrokörper, welches an demselben Kohlenstoffatom

steht wie die Nitrogruppe, durch Metalle vertretbar ist, und begründet daher die folgenden Constitutionsformeln :



Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitroäthan.

Das Nitroäthan durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure weiter zu nitriren, ist noch nicht gelungen. Dagegen hat die Einwirkung von Schwefelsäure allein mein Interesse längere Zeit in Anspruch genommen. Es entstehen hierbei mindestens drei verschiedene Säuren, von denen ich zwei im reinen Zustand erhalten und analysirt habe; auch ist es mir gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die eine oder die andere vorzugsweise entsteht, und in diesem Sinne sollen die erhaltenen Resultate im Folgenden beschrieben werden.

16) *Einwirkung von rauchender Schwefelsäure.*

Nitroäthan wurde unter Abkühlung in rauchender Schwefelsäure gelöst. Wird die vollkommen homogene Mischung, welche sich ohne jede Gasentwicklung gebildet hatte, ganz gelinde erwärmt, so tritt eine äußerst stürmische, von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaction ein, nach deren Beendigung die Flüssigkeit vorsichtig in Wasser gegossen und mit Baryumcarbonat neutralisirt wird.

Die vom Baryumsulfat heifs filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine reichliche Krystallisation atlasglänzender Blättchen ab, die Mutterlauge liefert noch mehr davon. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird das Salz leicht rein erhalten und erwies sich als das Baryumsalz der *Aethylen-disulfosäure*.

0,2385 Grm. gaben nach Carius' Methode oxydirt 0,3523 BaSO₄.

0,3185 Grm. gaben mit H₂SO₄ eingedampft und geglüht 0,2315 BaSO₄.

	Berechnet		Gefunden
C ₂ H ₄ O ₆	124	38,15	—
S ₂	64	19,70	20,29
Ba	137	42,15	42,70
	325	100,00.	

Das leicht lösliche Bleisalz bildet schuppenförmige Krystalle, in denen (lufttrocken) 2 Mol. H₂O gefunden wurden. (Husemann fand 1½ H₂O.)

0,5024 Grm. verloren 0,0430 Wasser (bei 120° C.).

	Berechnet		Gefunden
C ₂ H ₄ S ₂ O ₆ Pb	395	91,65	—
2 H ₂ O	36	8,35	8,55
	431	100,00.	

Auch das Silber- und Ammoniumsalz wurden krystallisirt erhalten. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure erstarrte über Schwefelsäure zu mehr als zolllangen, fast fingerdicken, äußerst zerfließlichen Prismen, die bei 92° schmolzen, während Husemann den Schmelzpunkt bei 94° beobachtete.

17) Einwirkung von englischer Schwefelsäure.

Nitroäthan löst sich leicht in englischer Schwefelsäure auf*) und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Hat man keinen großen Ueberschufs von Schwefelsäure angewandt, so tritt namentlich bei größeren Mengen Nitroäthan nach einiger Zeit von selbst eine stürmische Reaction ein, bei welcher ein großer Theil des Materials und Productes verloren geht. Diefs läßt sich aber vermeiden, wenn man einen sehr großen Ueberschufs von Schwefelsäure (etwa das 15-fache Gewicht) an-

*) Enthält das Nitroäthan noch Spuren von Jod, so ist die Lösung intensiv roth, bei reinem Nitroäthan farblos. Diefs Verhalten kann zur Prüfung der Reinheit benutzt werden.

wendet (webei dieser gewissermaßen als Verdünnungsmittel der Mischung wirkt) und in kleinen Portionen arbeitet. Von selbst tritt dann gar keine Reaction ein; dieselbe vollzieht sich aber glatt und ohne jede Bräunung, wenn man die Mischung vorsichtig einige Minuten im Sieden erhält. Man bereitet nunmehr, wie gewöhnlich, das Baryumsalz durch Neutralisation mit reinstem Barythydrat (auch die angewandte Schwefelsäure war chemisch rein); das Baryumsalz läßt sich nun fast bis zur Trockne eindampfen, ohne dafs sich etwas ausscheidet, es ist also keine Spur Aethylendisulfosäure entstanden. Das Salz wurde aus der concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt. Ich fand in demselben keinen Stickstoff, dagegen Schwefel, und zweifelte daher Anfangs nicht, es mit einer Sulfosäure zu thun zu haben; durch Fällung mit salpetersaurem Silber wurde das Silbersalz bereitet, welches ebenfalls Schwefel enthielt, aber eine so frappante Aehnlichkeit mit *essigsäurem Silber* zeigte, dafs an der Identität kaum gezweifelt werden konnte. In der That war es nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser *schwefelfrei* und erwies sich bei der Analyse als Silberacetat.

0,1849 Grm. gaben 0,1186 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C_2H_3O_2$	59	35,33	—
Ag	108	64,67	64,14
	167	100,00.	

Auch das durch Alkohol gefällte, noch etwas schwefelhaltige Baryumsalz wurde analysirt und ergab 53,1 pC. Baryum, während essigsaurer Baryt 53,7 pC. enthält. (0,1619 Grm. gaben 0,1462 $BaSO_4$.)

Die darin vorhandene Schwefelmenge war zu klein, um quantitativ bestimmt zu werden.

Die Identität mit Essigsäure wurde überdiefs durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid und durch die Kakodylreaction nachgewiesen.

Das Product der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Nitroäthan ist also *Essigsäure*. Die Schwefelsäure verdrängt die Nitrogruppe aus dem Molecul, und diese sowohl, wie die Schwefelsäure selbst wirken oxydirend auf den Rest

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array},$$

welcher so in Essigsäure übergeht. Doch beweist der

in den rohen Salzen gefundene geringe Schwefelgehalt, dafs sich gleichzeitig ein wenig einer Sulfosäure bildet.

Die Mutterlauge, aus welcher der essigsäure Baryt mit Alkohol gefällt ist, liefert eingedampft ein firnifsartiges *stickstoffhaltiges* Barytsalz in kleiner Menge, welches vielleicht die gesuchte Nitroäthansulfosäure enthält. Größere Mengen davon entstehen, wenn man chemisch reine rauchende Schwefelsäure unter *fortdauernder Abkühlung* einen oder mehrere Tage auf Nitroäthan wirken läfst. Hierbei findet, wie gesagt, keine äußerlich bemerkbare Reaction, noch Gasentwicklung statt; dennoch werden ebenfalls merkliche Mengen Essigsäure daneben gebildet. Die Untersuchung des dabei entstehenden firnifsartigen Barytsalzes beschäftigt mich noch. Sollte meine Vermuthung, dafs hierbei die Säure $\text{C}_2\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}\right.$ entsteht, sich bestätigen, so würde durch Reduction der entstehenden Säure vermuthlich *Taurin* zu erhalten sein. Ich setze die Untersuchung der nitrirten Derivate der Fettreihe fort, welche noch vielerlei nicht uninteressante Resultate zu geben verspricht und denke über die gewonnenen Resultate alsdann Weiteres zu berichten.
