trotz der Ankündigungen von Bollina, Kostanecki und Tambor au die Bearbeitung der Spaltungsproducte des Nitrobrasilintrimethylätherdiols wieder herantrat zu einer Zeit, wo er sich wohl selbst sagen konnte, dass die Natur dieser Substanzen in unserem Laboratorium bereits aufgeklärt war.

Bern, den 25. November 1902.

700. R. Scholl und A. Schmidt: Zur Kenntniss der Dinitroäthandinitronsäure¹⁾ (*symm.* Tetranitroäthan).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. November 1902.)

Bei Versuchen zur Darstellung des Dibromnitroacetonitrils durch Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin haben Scholl und Brenneisen²⁾ das dinitroäthandinitronsaure Kalium (*symm.* Tetranitroäthankalium), $\text{KO.ON:C(NO}_2\text{).C(NO}_2\text{):NO.OK}$, aufgefunden. Aus diesem entsteht beim Uebergiessen mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure ein zersetzliches, ätherlösliches Oel, das durch Kaliumcarbonat in ein von dem ursprünglichen verschiedenes, aber gleichfalls explosives Salz verwandelt wird. Die ersten, von Hrn. von Moltschanoff ausgeführten Analysen und die Eigenschaften dieses neuen Salzes, die insbesondere auch seine Identität mit dem nitromethylenitronsauren Kalium (Dinitromethankalium), $\text{CH(NO}_2\text{):NO.OK}$, ausschliessen schienen, liessen die Vermuthung Platz greifen, dass es sich hier um ein mit dem Ersten isomeres, möglicherweise structuridentisches Salz handle. Angesichts der theoretischen Bedeutung einer solchen Thatsache haben wir das neue Salz einer erneuten, sorgfältigen Untersuchung unterworfen und festgestellt, dass es eine selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht entfernbare, beim Erhitzen dagegen sich verflüchtigende, nicht aus Wasser bestehende Beimengung enthält, nach deren Entfernung wir seine Identität mit dem nitromethylenitronsauren Kalium (Dinitromethankalium) ausser Zweifel haben stellen können.

Der hierdurch nachgewiesene Zerfall der Dinitroäthandinitronsäure bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure,

¹⁾ Nomenclatur von E. Bamberger, diese Berichte 35, 54 [1902].

²⁾ Diese Berichte 31, 642 [1898].

innert an die Spaltung der Trichloressigsäure durch Alkalien in Chloroform und kohlensaures Salz. Die neben Nitromethylennitronsäure als zweites Spaltstück zu erwartende Nitrooxymethylennitronsäure (Dinitromethylalkohol) oder Umwandlungsproducte derselben haben wir bisher nicht fassen können.

In der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des dinitroäthandinitronsauren Kaliums haben wir in einer diesem etwa gleichen Menge bromnitromethylennitronsaures Kalium (Bromdinitromethan) aufgefunden. Dieses Salz ist offenbar entstanden durch Einwirkung von Cyankalium auf das dem rohen Brompikrin beigemengte (bromdinitromethan¹⁾):

Dinitroäthandinitronsaures Kalium (symm. Tetranitroäthankalium).

Zum Umkrystallisiren des nach der Vorschrift von Scholl und Brenneisen bereiteten dinitroäthandinitronsauren Kaliums haben wir mit Vortheil verdünnten Alkohol verwendet, dem wir einige Tropfen Alilauge zugesetzt hatten. Das so gewonnene Salz ist sofort hellgelb und explodirt bei 275°. Seine wässrige Lösung reagirt neutral, sie selbstverständlich erscheint angesichts der Thatsache, dass die constitutionell nahestehende Nitromethylennitronsäure etwa 8 Mal so stark ist wie Essigsäure²⁾. Beim Kochen der wässrigen Lösung zerfällt sich das Salz unter Entbindung von Stickoxyd und Blausäure. Im Gegensatz zu dieser Zersetzlichkeit in reinem Wasser zeigt es eine grosse Beständigkeit in schwach alkalischer Lösung. Es scheidet sich bei dieser beim Erkalten nicht wie aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, sondern in kleinen, dicken, rhombischen Tafeln aus.³⁾

Spaltung der Dinitroäthandinitronsäure in Nitromethylennitronsäure (Dinitromethan).⁴⁾

Wird dinitroäthandinitronsaures Kalium im Scheidetrichter mit Aether überschichtet und unter Durchschütteln bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so gehen die freigemachte Säure bezw. ihre Umsetzungsproducte mit gelbrother Farbe in den Aether über. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung über concentrirter Schwefelsäure bleibt ein gelbrothes Oel zurück, das sich ziemlich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt und sich beim schwachen Anzünden, schon mit der Hand, unter Selbsterhitzung und starker Stickoxydentwicklung zersetzt. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, es ist also keine Mononitronsäure darin ent-

¹⁾ Scholl und Brenneisen, diese Berichte **31**, 654 [1898].

²⁾ Hantzsch und Veit, diese Berichte **32**, 624 [1899].

halten¹⁾. Beim Einleiten von Ammoniakgas in die getrocknete ätherische Lösung scheidet sich sofort ein Oel aus, beim Eintropfen von Phenylhydrazin und Benzylamin entstehen krystallinische Niederschläge, beim Schütteln der Lösung mit concentrirter Pottaschelösung fällt ein gelbes Kaliumsalz unter gleichzeitiger Rothfärbung der wässrigen Flüssigkeit aus. In dem Oele ist also eine echte Säure enthalten. Die Spaltung der Dinitroäthandinitronsaure verläuft ohne Zwischenbildung pseudoacider Formen.

Kaliumsalz. Das gelbe Kaliumsalz wird von beigemengter Pottasche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol befreit. Es bildet braungelbe, federförmige Krystalle vom Explosionspunkte 218° , der sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht verändert. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt 2 g aus 10 g dinitroäthandinitronsaurem Kalium.

0.1625 g Subst.: 0.0475 g CO_2 , 0.0100 g H_2O . — 0.2695 g Subst.: 0.0858 g CO_2 , 0.0243 g H_2O . — 0.2805 g Subst.: 0.1670 g K_2SO_4 . — 0.0865 g Subst.: 15.1 ccm N (20° , 742 mm).

$\text{C}_2\text{O}_5\text{N}_4\text{K}_2$. Ber. C 8.38, H —, N 19.58, K 27.27.

$\text{CHO}_4\text{N}_2\text{K}$. » » 8.33, » 0.69, » 19.44, » 27.08.

Gef. » 8.15, 8.49, » 0.69²⁾, 1.00, » 19.48²⁾, » 26.69²⁾.

Nach den Ergebnissen der Analyse kommen für das Salz 2 Formeln in Frage, $\text{C}_2\text{O}_5\text{N}_4\text{K}_2$ und $\text{CHO}_4\text{N}_2\text{K}$, die sich im Wesentlichen nur durch den geringen Wasserstoffgehalt der zweiten von 0.69 pCt. unterscheiden. Die Erste kommt dem dinitroäthandinitronsauren Kalium, die Zweite dem nitromethylenitronsauren Kalium zu. Der gefundene Wasserstoff spricht für die zweite Formel, er konnte aber bei der Schwierigkeit seiner Bestimmung in einer explosiven Verbindung, deren gasige Zersetzungsproducte zum grossen Theile aus säurebildenden Stickstoffoxyden bestehen, die leicht in das Chlorcalciumrohr gelangen können, nicht entscheidend sein.

Die Identität des Salzes mit dem dinitroäthandinitronsauren Kalium war durch die grosse Differenz von 57° in den Explosionspunkten ausgeschlossen. Aber auch von dem derbe, hellgelbe Prismen bildenden und bei 205° explodirenden nitromethylenitronsauren Kalium unterschied es sich durch den Explosionspunkt von 218° , ferner durch die braungelbe Farbe und die feinverzweigte federartige Form seiner Krystalle. Diese Verschiedenheiten konnten durch Umkrystallisiren nicht zum Verschwinden gebracht werden, sie verloren sich aber, sowie das Salz einmal auf $110\text{--}120^{\circ}$ erhitzt worden war, so lange noch Gewichtsabnahme erfolgte, wozu etwa 7 Stunden nöthig waren. Es verlor dabei etwa 2.7 pCt. seines Gewichtes in Gestalt

¹⁾ Vergl. Hantzsch, diese Berichte 32, 576 [1899].

²⁾ Von Hrn. von Moltschanoff analysirt.

ger in gelben Kryställchen sublimirenden Verbindung und nahm gleichzeitig die hellgelbe Farbe des nitromethylennitronsauren Kaliums an. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser trat jetzt bei 10–120° keine Gewichtsabnahme mehr ein und der Explosionspunkt stellte sich in Uebereinstimmung mit nitromethylennitronsaurem Kalium auf 205° ein. Auch im Uebrigen haben wir es nunmehr mit diesem durch Reduction von bromnitromethylennitronsaurem Kalium (Monobromdinitromethan) mit Kaliumarsenit¹⁾ zum directen Vergleich dargestellten Salze als identisch erkannt. Eine erneute Verbrennung ergab folgende Werthe:

0.1255 g Sbst.: 0.0537 g CO₂, 0.0120 g H₂O.

CH₂O₄N₂K. Ber. C 8.33, H 0.69.

Gef. » 8.65, » 0.79.

Aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes gewannen wir durch Fällen mit Silbernitrat das gelbe Silbersalz, das, durch vorichtiges Erwärmen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den von Duden (loc. cit.) angegebenen Verpuffungspunkt von 135° zeigte.

Um jeden Zweifel über die Natur des Kaliumsalzes auszuschließen, haben wir es unter den Bedingungen, unter denen dinitroäthanitronsaures Kalium in Tribromtrinitroäthan übergeht, mit Brom behandelt. Ueber die Einwirkung von Brom auf nitromethylennitronsaures Kalium haben wir keine Angaben vorgefunden. Unter den genannten Bedingungen ist dabei Monobrom- oder Dibrom-Dinitromethan oder ein Gemisch beider zu erwarten. Das Kaliumsalz wurde, in Wasser gelöst, in Eis gekühltes, mit einem grossen Ueberschuss von Brom versetztes Bromwasser eingetragen, das sich ausscheidende Oel durch schweflige Säure entfärbt, mit Aether aufgenommen und dieser verdunstet. Bei der Analyse des Oeles fanden wir einen Bromgehalt von 56.7 pCt., der zwischen dem des Monobrom- (43.2 pCt.) und Dibrom-Dinitromethans (60.6 pCt.), aber näher bei Letzterem liegt. Es war unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar. Im Vacuum erhielten wir als einzige Hauptfraction eine bei 86° (Temperatur des Bades 130°, Barom. 23 mm) übergehende Substanz, die sich als reines Dibromdinitromethan erwies.

0.5540 g Sbst.: 0.0960 g CO₂, 0.0100 g H₂O. — 0.3015 g Sbst.: 0.4270 g AgBr.

CO₂N₂Br₂. Ber. C 4.55, H — , Br 60.60.

Gef. » 4.73, » 0.20, » 60.45.

Aus diesem entstand mit Kalilauge nach den Angaben von Lönngren²⁾ bromnitromethylennitronsaures Kalium.

¹⁾ Duden, diese Berichte 26, 3004 [1893].

²⁾ Diese Berichte 16, 51 [1883].

0.3085 g Sbst.: 0.1205 g K_2SO_4 .

CO_4N_2BrK . Ber. Br 17.54. Gef. Br 17.55.

Nach alledem kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das dinitroäthandinitronsaurem Kalium entstehende neue Salz identisch mit nitromethylennitronsaurem Kalium. Die oben erwähnten Niederschläge mit Phenylhydrazin und Benzylamin stellen die zugehörigen Salze dar und gaben dem entsprechende Analysenwerthe.

Phenylhydrazinsalz¹⁾. 0.077 g Sbst.: 17.9 ccm N (23°, 748 mm).

$C_7H_{10}O_4N_4$. Ber. N 26.17. Gef. N 26.1.

Benzylaminsalz. 0.1475 g Sbst.: 26.2 ccm N (23°, 748 mm).

$C_8H_{11}O_4N_3$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.9.

Bromnitromethylennitronsaures Kalium (Bromdinitromethankalium) als Nebenproduct der Darstellung des dinitroäthandinitronsauren Kalium aus Cyankalium und rohem Brompikrin.

Der zur Darstellung des dinitroäthandinitronsauren Kaliums verwandte Alkohol, in welchem bei weiterem Zusatz von Cyankalium oder Kaliumnitrit kein Niederschlag mehr entsteht, giebt beim Zureiben mit festem Aetzkali eine starke, violetterthe, nach einiger Zeit verschwindende Färbung, und starken Geruch nach Acetaldehyd. Die Erscheinung beruht vielleicht auf dem Vorhandensein nitrolsäureartiger Nebenproducte. Er ist zur Vornahme derselben Reaction nicht ohne Weiteres verwendbar. Für die Wiederbenutzung haben wir ihn längere Zeit über gebranntem Kalk stehen lassen und nach dem Filtriren abdestillirt. Aus dem nur noch wenig Alkohol enthaltenden Destillationsrückstande schieden sich beim Erkalten neben reichlichen Mengen von Bromkalium Krystalle aus, etwa in derselben Menge wie das aus demselben Alkoholvolumen gewonnene dinitroäthandinitronsaure Kalium, die als bromnitromethylennitronsaures Kalium erkannt wurden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurde das Salz vollkommen rein erhalten²⁾.

0.1955 g Sbst.: 0.0760 g K_2SO_4 .

CO_4N_2BrK . Ber. K 17.54. Gef. K 17.52.

Den Verpuffungspunkt fanden wir etwas höher als er in der Litteratur angegeben ist, nämlich bei 165°, und konnten diese Beob-

¹⁾ Von Hrn. von Moltschanoff analysirt. Scholl und Brenneisen haben (l. c. 648) angegeben, dass dieses Salz weiss sei und den Schmp. 150° habe. Es ist aber, wie schon Duden (diese Berichte 26, 3007 [1893]) angiebt, gelb und schmilzt bei 101°. Die frühere Beobachtung war offenbar durch beigemengtes Phenylhydrazinsulfat veranlasst.

²⁾ Die von Scholl und Brenneisen (diese Berichte 31, 653 [1898]) angegebene Zersetzlichkeit konnten wir beim Umkrystallisiren aus Wasser nicht bestätigen.

chung auch an einem Präparate bestätigen, das wir aus Tribromnitroäthan und Kalilauge¹⁾ bereitet und durch Umkrystallisiren gereinigt hatten.

Die Mutterlauge vom Destillationsrückstande des Alkohols, aus der das bromnitromethylennitronsaure Kalium auskrystallisirt war, schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein braunes, schweres Oel ab, das mit Aether gesammelt und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum fractionirt wurde. Oberhalb 50° trat eine an der Selbstzersetzung der Flüssigkeit erkennbare Zersetzung ein, nach deren Abgang eine Hauptfraction bei 76–78° (Bad 100°, Barom. 15 mm) erhalten wurde, die aus reinem Dibromdinitromethan bestand und dementsprechend durch Kalilauge in das leicht zu identificirende bromnitromethylennitronsaure Kalium verwandeln liess. Das Dibromdinitromethan verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der beim Destilliren erfolgten Selbstzersetzung des aus seinem Kaliumsalze beim Ansäuern entstandenen Monobromdinitromethans.

Das nach der Hauptfraction bei 110° (Bad 140–145°, Barom. 15 mm) übergehende, sehr geringfügige Destillat erstarrte im Kühlrohr zu Krystallen. Nach dem Abpressen auf Thon und Umkrystallisiren in kochend siedendem Ligroin wurden farblose biegsame Nadeln erhalten, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirten. Sie waren stickstoffhaltig, aber bromfrei und schmolzen bei 45°. Ihre geringe Menge machte eine weitere Untersuchung nicht möglich.

701. Eug. Bamberger:

Ueber die Oxydation des Aethylamins.

(Eingegangen am 27. November 1902.)

Die in dieser und in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen Versuche bilden die Fortsetzung einer gemeinsam mit Th. Scheut veröffentlichten Studie²⁾ über die Oxydation des Benzylamins. Die früher ausgesprochene Vermuthung³⁾, dass die Umwandlung dieser Base in Benzaldoxim, Benzhydroxamsäure, Phenylnitromethan etc. das beste Beispiel einer allgemein für Aminbasen vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ gültigen Oxydationsreaction sei, ist an den einfachsten Vertretern derartigen Amine, am Methylamin und Aethylamin, geprüft und richtig

¹⁾ Scholl und Brenneisen, loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 34, 2262 [1901].

³⁾ Ibid. 2265.