

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

181. Band.

## Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe; von Dr. *Edm. ter Meer*.

(Eingelaufen den 14. Januar 1876.)

Die Einwirkung von Brom auf die Nitrolsäuren  $R-C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$  unterwarf ich einer Untersuchung in der Hoffnung, die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff aufzuheben und die NOHgruppe durch Brom zu ersetzen. Als Reactionsproduct war vor allem Dibromnitroäthan zu erwarten.

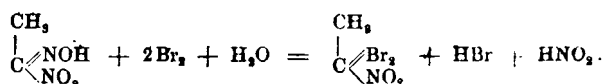
Zunächst wurde die Aethylnitrolsäure, als die am leichtesten zu beschaffende, in Angriff genommen. Sie wurde dargestellt nach der von V. Meyer \*) angegebenen Weise. Gute Ausbeute erhielt ich stets bei folgendem Verfahren: Portionen von circa 6 Gramm Nitroäthan wurden gelöst in der nöthigen Menge stark verdünnter Natronlauge, mit einem Ueberschufs Kaliumnitritlösung versetzt und stark angesäuert, so dafs sich salpetrige Säure entwickelt. Ist die Lösung hiermit gesättigt, so versetzt man mit Alkali im Ueberschufs, säuert die rothbraune Lösung wieder an, macht alkalisch und wiederholt diefs drei bis vier mal. Durch mehrfache

\*) Diese Annalen 175, 93; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1492.

Extraction mit Aether erhält man die Aethylnitrosäure fast chemisch rein, und zwar aus 25 Grm. Nitroäthan etwa 23 Grm., also etwa 71 pC. von der theoretischen Ausbeute; eine Ausbeute, die bei der großen Zersetzlichkeit des Körpers gewiss als eine gute bezeichnet werden muß.

10 Grm. Aethylnitrosäure wurden in mäßig warmem Wasser gelöst, mit viel kaltem Wasser verdünnt, durch Einwerfen von Eisstückchen gekühlt und allmähig mit 50 Grm. Brom unter Kühlen versetzt. Die Flüssigkeit wird grün. Man übersättigt sie alsdann mit Kalilauge unter Vermeidung von Erwärmung. Es scheidet sich eine reichliche Menge eines grügefärbten Oeles aus, welches nach anhaltendem starkem Schütteln mit Kalilauge farblos wird. Das Oel besitzt den charakteristischen scharfen, heftig zu Thränen reizenden Geruch der Bromnitrokörper. Es wurde abgeschieden und mit Wasserdämpfen destillirt, da es sich beim Destilliren für sich theilweise unter Bromabspaltung zersetzte. Brombestimmungen ergaben 62,18 pC. und 62,44 pC. Brom, während Dibromnitroäthan 68,7 pC. verlangt. Stickstoff wurde 6,6 pC. statt 6,0 pC. gefunden. Es war mithin eine bromärmere und stickstoffreichere Verbindung vorhanden, die sich beim Destilliren zersetzte. In der Hoffnung, letztere zu entfernen, unterwarf ich das Oel der fractionirten Destillation, aber stets zersetzte sich das zuerst Uebergehende. Anfangs war die Destillationstemperatur im Mittel 182 bis 190°, später sank sie auf 170 bis 175°. Die höchst siedenden Fractionen explodirten. Brombestimmungen des bei 171° übergehenden Oeles ergaben nach dem Schütteln mit Kalilauge 60,5 pC. und 60,0 pC. Brom. Da es mir auch auf diese Weise nicht gelingen wollte, das wahrscheinlich vorhandene Dibromnitroäthan zu isoliren, so mußte ich suchen, es durch seine Reactionen nachzuweisen, und wurde es durch die Ueberführung in Aethylnitrosäure mittelst Hydroxylamin nach der von V. Meyer und

J. Locher \*) angegebenen Methode leicht als solches erkannt. Die Bildungsweise des Dibromnitroäthans aus Aethylnitrolsäure könnte etwa durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :



Die Reaction erfordert jedoch statt 2 Moleculen 3 Molecul Brom, von denen also wohl eines zur Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure verwandt wird.

Beim Schütteln des Bromproductes aus Aethylnitrolsäure mit Kalilauge färbte sich letztere stets intensiv gelb; es wurde also ein Körper extrahirt, und da wässriges Kali auf Dibromnitroäthan ohne Einfluss ist, so hoffte ich letzteres durch Kali rein zu erhalten und gleichzeitig den beigemengten Körper zu isoliren. Ich wendete zu dem Zweck wenig, jedoch äußerst concentrirte Kalilauge an; sie färbte sich beim heftigen Schütteln intensiv gelb und schied bald schöne gelbe Nadeln nebst Bromkalium aus. Um das zurückgebliebene Dibromnitroäthan zu entfernen, versetzte ich mit Alkohol. Plötzlich entstand jedoch eine äußerst heftige Reaction, die Flüssigkeit erwärmte sich stark und beim Erkalten war die Menge des gelben Salzes sowie des Bromkaliums bedeutend vermehrt; fast sämtliches Oel war verschwunden. Nach Zusatz von viel Alkohol wurde abfiltrirt, das Krystallgemisch mit Alkohol und Aether gut ausgewaschen und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser (das gelbe Salz ist schwerer löslich als das Bromkalium) jenes isolirt und der Analyse unterworfen. Die Verbindung ist bromfrei.

0,1906 Grm. Substanz ergaben 0,1045  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,04684 \text{ K} = 24,58 \text{ pC.}$

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1139.

0,1491 Grm. Substanz ergaben bei 726 MM. Barometerstand und einer Temperatur von 17,5° 24,5 CC. N = 18,11 pC.

0,2724 Grm. Substanz ergaben 0,1546 CO<sub>2</sub> = 0,0421 C = 15,45 pC.  
0,0552 H<sub>2</sub>O = 0,0061 H = 2,24 pC.

Die Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{---K} \\ \text{---NO}_2 \\ \text{---NO}_2 \end{array} \end{array}$  verlangt 24,68 pC. K, 17,72 pC. N, 15,19 pC. C  
und 1,90 pC. H.

Die gelben Krystalle zeigen also scharf die Zusammensetzung des Dinitroäthankaliums.

Bei der folgenden Darstellung desselben wendete ich direct alkoholisches Kali an. Das mit Wasserdämpfen destillirte Bromproduct aus Aethylnitrolsäure wurde im 5- bis 6fachen Volumen Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt. Bald schieden sich prachtvolle Krystalle fast ohne Erwärmen aus; nach einiger Zeit aber stieg die Temperatur bedeutend, sogar bis zum Sieden und beim Erkalten war die Quantität des Dinitroäthankaliums und des Bromkaliums wieder beträchtlich vermehrt. Das Dinitroäthankalium wurde wie früher gereinigt.

0,1832 Grm. Substanz ergab 0,1007 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,04514 K = 24,64 pC.

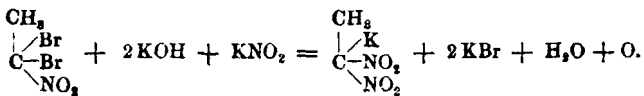
Die Reaction verläuft in zwei Phasen; zunächst wird die noch unbekannte Beimengung des Bromproductes entbromt, und zwar sogar durch wässriges Kali, sodann erst das Dibromnitroäthan.

Reines Dibromnitroäthan wurde in Alkohol gelöst und allmählig mit alkoholischem Kali versetzt. Hierbei erwärmte sich das Gemisch und beim Erkalten schied sich Dinitroäthankalium aus, wie die Analyse bestätigt:

0,1108 Grm. Substanz ergab 0,0611 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,02788 K = 24,72 pC.

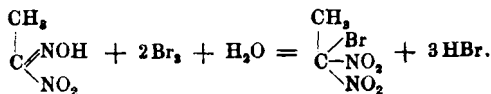
Offenbar muß hier ein Theil des Dibromids unter Abspaltung von Kaliumnitrit zersetzt werden, um einem anderen Theil das Material zur Nitrirung zu liefern. Ich überzeugte mich auch leicht, daß Dibromnitroäthan, alkoholisches Kali und Kaliumnitrit größere Mengen und leichter Dinitroäthan-

kalium zu bilden im Stande waren. Die Reaction muß verlaufen nach der Gleichung :

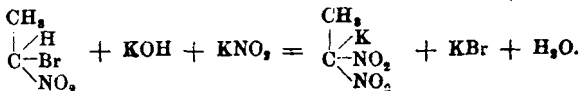


Der Sauerstoff wird wohl zur Oxydation des vorhandenen Alkohols verbraucht werden.

Da der zweite Körper in dem Bromproduct der Nitrosäure sehr leicht und schon mit wässerigem Kali in Dinitroäthanalium übergeht, so ist anzunehmen, daß er schon die beiden Nitrogruppen enthält. Er ist wohl zweifellos Monobromdinitroäthan, mit dem er in seinen Eigenschaften, wie weiter unten gezeigt, genau übereinstimmt \*). Man kann es sich auf folgende Weise gebildet denken :



Da bei der Darstellung des Dinitroäthanaliums aus Dibromnitroäthan Sauerstoff auftreten muß, so lag der Gedanke nahe, Monobromnitroäthan als Ausgangsmaterial zu wählen; es müßte glatt mit Kali und Kaliumnitrit in Dinitroäthanalium verwandelt werden nach der Gleichung :



Der Versuch bestätigte vollkommen diese Ansicht.

Das Monobromnitroäthan wurde nach der Methode von Tscherniak \*\*) durch Eintragen von Nitroäthanaliumlösung

\*) Siehe Seite 15.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 918.

in die berechnete Menge Brom dargestellt und durch Fractionirung vom gleichzeitig gebildeten Dibromid getrennt. Das zwischen 143 und 150° übergehende Product wurde verarbeitet; aus 25 Grm. Nitroäthan erhielt ich etwa 30 Grm. der gewünschten Bromverbindung, also etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Ausbeute.

Zur Darstellung des Dinitroäthankaliums löste ich diese 30 Grm. in der doppelten Quantität Alkohol und vermischte die Lösung durch Schütteln mit 17 Grm. Kaliumnitrit gelöst in seinem gleichen Gewicht Wasser. Nach und nach wurden alsdann 66 Grm. einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 5 Theilen Alkohol unter Köhlen eingetragen. Ohne erhebliche Erwärmung (sie kann völlig vermieden werden) scheiden sich reichliche Mengen von Bromkalium und Dinitroäthankalium in schönen Krystallen aus. Nach ein- bis zweistündigem Stehen filtrirt man dieselben ab und wäscht sie gut mit Alkohol und Aether aus. Es ist nicht rathsam, das Dinitroäthankalium durch Umkrystallisiren vom Bromkalium zu trennen, da es sich mehrfach beim Lösen in heißem Wasser durch Anwesenheit irgend einer Verunreinigung zersetzte, vielmehr empfiehlt es sich, das Dinitroäthan durch verdünnte Schwefelsäure als Oel abzuscheiden und, da es etwas in Wasser löslich ist, durch Aether zu extrahiren. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Trocknen über Chlorcalcium ist das so gebildete Dinitroäthan ein farbloses, stark lichtbrechendes, in Wasser schwer lösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, von schwach alkoholischem Geruch und eigenthümlich süßem Geschmack. Es siedet constant bei 185 bis 186° (corrigirt, beobachtet 180 bis 181°) und ist bei -17° noch flüssig. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Sein spec. Gewicht beträgt bei 23,5° 1,3503 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Das Dinitroäthan ist eine ziemlich starke Säure und verdrängt, wenn

auch nicht sehr leicht, Kohlensäure. Blaues Lackmuspapier wird geröthet.

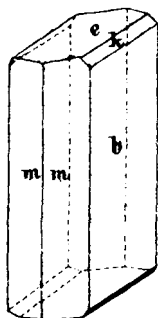
*Salze des Dinitroäthans.*

Das Dinitroäthan bildet wohlcharakterisirte Salze. Besonders durch Schönheit ausgezeichnet ist das *Dinitroäthan-kalium*. Man erhält es in Krystallen durch Versetzen einer Lösung von Dinitroäthan in Alkohol mit der entsprechenden Menge alkoholischem Kali. Es ist so gleich rein nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether :

0,1148 Grm. Substanz ergab  $0,0865 \text{ K}_2\text{SO}_4 = 0,02846 \text{ K} = 24,70 \text{ pC.}$

Es bildet Krystalle von reingelber Farbe mit starkem Glanz, die jedoch an der Luft trübe werden und sich röthen. Im Dunkeln verschwindet auffallender Weise die rothe Farbe wieder. Es ist ausgezeichnet durch seine große Krystallirfähigkeit. Beim raschen Erkalten scheidet es sich aus wässriger heißer Lösung in rhombischen oder sechseckigen kleinen Tafeln oder in oft sehr langen Nadeln aus, beim langsamen Erkalten und beim Verdunsten in 3 bis 4 MM. starken Prismen oder Tafeln.

Nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Azruni in Strafsburg krystallisirt das Kalisalz monoklinisch.



„Vorkommende Flächen :  $m = \infty P$ ,  $b = \infty P \infty$ ,  $c = OP$ ,  $K = P \infty$ .

Krystalle lang gezogen in der Richtung der Verticalaxe; sehr vollkommen spaltbar nach  $c = OP$ .

An den beobachteten Flächen sind folgende Winkel gemessen worden :

	Gemessen	Berechnet
* m : b	118° 31'	—
m : m	123° 0'	122° 58'
* K : b	134° 43'	—
K : c	135° 28'	135° 17'
K : K (oben)	90° 46'	90° 34'
* m : c	208° 11'	—

Aus den mit \* bezeichneten Werthen leitet sich das Axenverhältnifs ab :

$$a : b : c = \text{Klinodiagonale} : \text{Orthodiagonale} : \text{Verticalaxe} = 0,58124 : 1 : 0,99016$$

und die Neigung der Axen a und c  $= \beta = 110^{\circ}48'$ .

Der bedeutenden Trübe und vollkommenen Spaltbarkeit wegen liefsen die Krystalle weder die Bestimmung der Ebene der optischen Axen, noch das Schleifen zu.“

Das Dinitroäthankalium explodirt schon bei leisem Schlag oder beim Berühren mit einem schwach erwärmten Gegenstand sehr heftig, unter Bildung rother Dämpfe und hat grofse Aehnlichkeit mit dem pikrinsauren Kali. Es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. Das Salz ist in ganz absolutem Alkohol und Aether unlöslich, in Sprit schwer löslich.

Durch Versetzen von Dinitroäthan mit alkoholischem Natron erhält man das *Natronsalz* in schönen gelben Nadeln, die dem Kalisalz vollkommen ähnlich sind, jedoch viel löslicher in Wasser und Alkohol als dieses. Auf analoge Weise bildet sich das gleich aussehende *Ammoniumsalz*.

Die gelbe Lösung von Dinitroäthan in der äquivalenten Menge gesättigtem Barytwasser giebt nach dem Concentriren durch successives Behandeln mit wenig Alkohol und viel



Aether das *Barytsalz* in gelben Nadeln oder kleinen Tafeln. Auf gleiche Weise wurde das *Kalksalz* erhalten.

Wässrige Lösungen von Dinitroäthankalium werden nicht durch Kalk-, Baryt-, Strontian-, Thonerde-, Eisenoxydul-, Kobaltoxydul-Salz gefällt. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen, Bleizucker fällt einen gelben krystallinischen, Bleiessig einen gelben voluminösen Niederschlag. Kupfersulfat fällt Dinitroäthankalium hellblau, Quecksilberchlorid hellbraun. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen grauschwarzen, bald hell werdenden Niederschlag, der sich in farblose Krystalle umwandelt.

Salpetersaures Silber erzeugt in einer Lösung von reinem Dinitroäthankalium einen schönen reingelben krystallinischen Niederschlag. Versetzt man eine warme nicht zu concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit der gehörigen Quantität einer ebenfalls erwärmten verdünnten Silbernitratlösung, so krystallisirt das *Dinitroäthansilber* bald aus der dunkler gefärbten Lösung in stark glänzenden Blättchen aus. Es wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

0,1152 Grm. Substanz ergab 0,0727 AgCl = 47,51 pC. Ag.

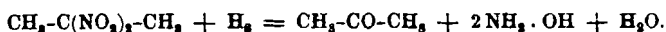
$\text{CH}_3\text{-C}(\text{NO}_2)_2\text{Ag}$  verlangt 47,58 „ Ag.

Das Salz bildet kleine gelbe, stark metallglänzende Blättchen, sie sind explosiv wie das Kalisalz, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

#### *Reduction des Dinitroäthans mittelst Zinn und Salzsäure.*

Prof. V. Meyer hat gezeigt, daß Körper, die an einem Kohlenstoffatom zwei Nitrogruppen enthalten, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht Diamine, sondern Hydroxylamin geben, während an Stelle der Stickstoffaffinitäten eine entsprechende Anzahl Sauerstoffaffinitäten tritt. Aus seinem

Dinitropropan erhielt er so reines Hydroxylamin und Aceton :



Es war daher zu erwarten, dafs bei der Reduction des Dinitroäthans,  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NO}_2)_2$ , Aldehyd und Hydroxylamin entständen.

3 Grm. Dinitroäthan wurden mit granulirtem Zinn und sehr verdünnter Salzsäure (bei Anwendung starker Salzsäure entwickeln sich rothe Dämpfe) am aufsteigenden Kühler digerirt, bis sie gelöst waren. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurden etwa  $1\frac{1}{2}$  Liter Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat riecht schwach nach Aldehyd und reagirt sauer (ohne Anwesenheit von HCl). Es wurde mit Barytwasser übersättigt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit nach dem Filtriren destillirt, bis das übergelassene Product nicht mehr nach Aldehyd riecht und alsdann die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand zeigte die Eigenschaften des Baryumacetats; er wurde in wenig Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die bekannten Krystalle des essigsäuren Silbers mit allen dessen Eigenschaften. Bei der Analyse trat durch Zufall leider ein kleiner Verlust ein.

0,1424 Grm. Substanz ergab 0,1209 AgCl = 0,0910 Ag = 63,91 pC.  
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$  verlangt 64,87 pC. Ag.

Das nach Aldehyd riechende Destillat enthielt so wenig Aldehyd, dafs derselbe nur durch seine Reactionen nachgewiesen wurde.

In die zinnhaltige Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet, dänn filtrirt und eingedampft; sie ergab einen beträchtlichen krystallinischen Rückstand, welcher aus einer

Mischung von salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak bestand. Derselbe zeigte die reducirenden Eigenschaften des Hydroxylamins, entwickelte mit Alkalién Ammoniakgeruch und gab ein Platindoppelsalz. Der Rückstand wurde daher in verdünntem Alkohol gelöst, filtrirt und mit alkoholischem Platinchlorid und Aether versetzt. Das ausgeschiedene Platindoppelsalz erwies sich als reiner Platinsalmiak.

0,1396 Grm. Substanz ergab 0,0622 Pt = 44,55 pC. Pt.  
 Platinsalmiak verlangt 44,30 pC. Pt.

Die in dem Platinsalz enthaltene Base besafs Geruch und Eigenschaften des Ammoniaks und gab mit Chloroform und alkoholischem Kali absolut keinen Carbylamingeruch.

Die vom Platinsalz abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure eine schöne, durch etwas Platinchlorid rothgefärbte anorganische Krystallmasse. Diese wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkohol versetzt und aus der Lösung mit Aether als schön weifser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher durch alle so charakteristischen Reactionen und durch eine Chlorbestimmung sich als reines salzsaures Hydroxylamin erwies :

0,1083 Grm. Substanz ergab 0,0553 Cl = 51,06 pC. Cl,  
 berechnet 51,08 pC. Cl.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ist also entstanden : in grofser Menge Hydroxylamin, Essigsäure und Ammoniak ; nebenbei geringe Quantitäten Aldehyd. Da es unmöglich ist, dafs die Essigsäure sich direct aus einem Körper der Formel :

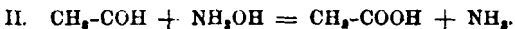
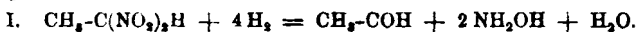


durch Wasserstoff gebildet hat, so lag die Vermuthung nahe, dafs die Reduction zunächst, wie erwartet, verlaufen, dafs sich 2 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Aldehyd gebildet habe, dafs aber letzterer bei seiner grofsen Unbeständigkeit in statu

nascendi durch 1 Molecul Hydroxylamin zu Essigsäure oxydirt wurde, unter Bildung von Ammoniak.

Der Versuch bestätigte vollkommen diese Ansicht. In eine kochende saure Lösung von absolut reinem salzsaurem Hydroxylamin, vermischt mit ein wenig (aus wässerigem Platinchlorid) frisch reducirtem Platinschwamm wurde einige Zeit ein mit Aldehyddämpfen gesättigter Kohlensäurestrom geleitet. Nach Verlauf von einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen, die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft. Der Rückstand enthielt Salmiak und es wird also der Aldehyd in der That, wie vorausgesetzt, durch Hydroxylaminsalze zu Essigsäure oxydirt. Die Gegenwart von Platinschwamm (welcher hier den im obigen Versuche vorhandenen Entstehungszustand des Aldehyds ersetzt) ist übrigens nothwendig, da (bei Anwendung fertigen Aldehyds) ohne Platin keine Einwirkung stattfand.

Die Reduction des Dinitroäthans mittelst Zinn und Salzsäure verläuft also bis auf die geringe Quantität Aldehyd, die sich der Einwirkung entzogen, nach folgenden Gleichungen :



Dafs V. Meyer aus seinem Dinitropropan :



nur Aceton und Hydroxylamin ohne Spuren von Ammoniak erhielt, erklärt sich einfach, da eben das Aceton nicht, wie Aldehyd, reducirend auf Hydroxylamin einwirkt.

#### *Reduction des Dinitroäthans mittelst Natriumamalgam.*

Natriumamalgam wirkt anders reducirend als Zinn und Salzsäure. Die gelbe Lösung von Dinitroäthankalium wird alsbald nach Einbringen eines Stückchens Natriumamalgam braunroth; läßt man letzteres im Ueberschufs einwirken, so

erhitzt sich die Flüssigkeit und wird schliesslich farblos. Da es mir darum zu thun war, den intermediären Körper zu gewinnen, so reducirte ich stets nur kleine Mengen auf einmal und dann allmähig und unter Köhlen. Die Reduction schreitet dann nicht so weit wie im ersten Fall vor, die Flüssigkeit bleibt stark rothbraun gefärbt.

14 Grm. Dinitroäthankalium wurden gelöst in 246 Grm. destillirtem Wasser. Portionen von je 10 Grm. Lösung, entsprechend etwa  $\frac{1}{2}$  Grm. Substanz, wurden nun in Kölbchen allmähig unter Köhlen mit Eis und Schütteln mit überschüssigem Amalgam reducirt; jede Operation dauerte etwa  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde. Hierauf wurde die stark alkalische Lösung von rein rothbrauner Farbe vom Quecksilber abgossen und mit verdünnter Schwefelsäure unter Köhlen angesäuert. Die Flüssigkeit ist nun schwach grünlich und scheidet feine filzartige Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser und die Mutterlaugen wurden noch mit Aether extrahirt, um noch die geringe Menge der noch in Lösung befindlichen Verbindung zu gewinnen.

Die Ausbeute ist eine höchst unbefriedigende. Aus den verarbeiteten 14 Grm. Dinitroäthankalium erhielt ich etwa  $\frac{1}{2}$  Grm. der neuen Verbindung. Sie bildet kleine gelbe Nadeln, ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Alkalien lösen sie leicht mit braunrother Farbe, Säuren scheiden sie wieder als kleine gelbe Nadeln aus. In Aether ist der Körper ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich mit gelber Farbe. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erhielt ich die Verbindung in schönen gelben, glänzenden, ziemlich grossen Nadeln. Sie verpufft beim Erwärmen in der Flamme; im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 149 bis 150° unter Zersetzung. Sie zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure, die Lösung wird farblos.

Eine Verbrennung führte zu keiner einfachen Formel, wengleich Kohlenstoff und Wasserstoff im erwarteten Verhältnifs zu einander stehen. 1 Atom C : 2 Atomen H, resp. 2 : 4, wie ein intermediärer Reduktionskörper aus  $C_7H_4N_2O_4$  erwarten läfst.

	Gefunden
C	37,46
H	6,44.

Die Verbindung war wohl noch nicht ganz rein. Die geringe noch zur Verfügung stehende Quantität wurde nochmals mit größter Sorgfalt umkrystallisirt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 39,2 pC. N.

Die Formel  $CH_3-CH \begin{array}{c} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{array} O$  verlangt 39,89 pC. N.

Es ist also wohl nicht ganz ohne Wahrscheinlichkeit, daß ein intramoleculares Azooxyäthan vorliegt.

Leider war es mir nicht möglich, aus Mangel an Zeit, mehr Material zu beschaffen, um die Frage nach der Zusammensetzung dieses schönen und interessanten Körpers zu beantworten, auch ist das Dinätroäthan noch ein zu kostbares Ausgangsproduct, um Quantitäten verarbeiten zu können, wie sie zum Studium von complicirten Reactionen erforderlich sind.

Die Frage nach der Constitution des Körpers gewinnt noch an Interesse dadurch, daß V. Meyer denselben Körper, allerdings mit gleicher Erfolglosigkeit, unter Händen hatte \*). Er erhielt ihn auch durch vorsichtig geleitete Reduction mittelst Natriumamalgam aus der Aethylnitrolsäure, jedoch gewann er nur so wenig Material, daß er das Rohproduct analysiren mußte. Seine gefundenen Zahlen weichen weit von den meinigen ab und führten ebenfalls nicht zu einer wahrscheinlichen Formel.

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 431; diese Annalen 175, 110.

*Einwirkung von Brom auf Dinitroäthan.*

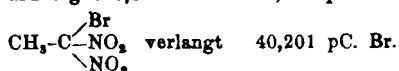
Brom wirkt sehr leicht auf Dinitroäthan in alkalischer Lösung ein. Durch Versetzen von Dinitroäthankaliumlösung mit Brom verschwindet anfangs die braune Farbe rasch, unter Abscheidung eines schweren Oeles. Es wurde bis zur bleibenden Braunfärbung Brom eingetragen, dann das überschüssige durch Sodalösung entfernt und das abgeschiedene jetzt farblose Oel mit Wasserdämpfen destillirt.

Eine Analyse ergab 47,8 pC. Brom, während das zu erwartende Monobromdinitroäthan nur 40,20 pC. Brom enthält.

Wahrscheinlich hat sich durch Einwirkung des Bromüberschusses etwas Dibromnitroäthan gebildet. Auch durch vorsichtiges Versetzen der Dinitroäthankaliumlösung mit Bromwasser bis eben noch, wenn auch nur langsam, die Bromfarbe verschwindet, entsteht ein Product, das zuviel Brom enthält. (Gefunden 42,27 pC.)

Es wurde daher eine gewogene Menge Dinitroäthankalium in Wasser gelöst und allmählig unter Schütteln mit der genau gewogenen Menge titrirten Bromwassers versetzt. Es entsteht ein vollkommen farbloses Oel, welches von der wässerigen Lösung abgeschieden, mit Wasserdämpfen destillirt, über Chlorcalcium getrocknet und analysirt wurde.

0,1889 Grm. Substanz ergab 0,0761 Br = 40,286 pC. Br.



Das Monobromdinitroäthan bildet ein farbloses, schweres, in Wasser untersinkendes Oel und ist wenig löslich in demselben. Es hat den charakteristischen scharfen, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch der Bromnitrokörper. In einer Kältemischung von  $-17^{\circ}$  erstarrte es nicht; es ist nicht destillirbar, beim Erhitzen zersetzt es sich heftig unter Bromabspaltung.

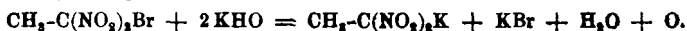
Besondere Erwähnung verdient die leichte Zersetzlich-

keit des Monobromdinitroäthans mittelst Alkali. Durch alkoholisches Kali entstehen sofort unter Erwärmen gelbe Krystalle, die aber nicht, wie zu erwarten, Dinitroalkoholkalium, sondern Dinitroäthankalium sind, wie Eigenschaften und Analyse beweisen :

0,1054 Grm. Substanz ergaben 0,0577  $K_2SO_4 = 0,0259 K = 24,57$   
pC. K.

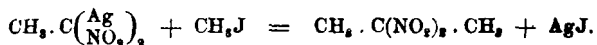
$CH_3CK(NO_2)_2$  verlangt 24,68 pC. K.

Auch durch Kochen mit wässriger Kalilauge, selbst durch kohlenaures Kali, wird Dinitroäthankalium unter Sauerstoffabspaltung gebildet :



#### *Einwirkung von Jodmethyl auf Dinitroäthansilber.*

Für die Synthese der Dinitrokörper war es wichtig, obige Reaction zu verfolgen; aus Dinitroäthan war das von V. Meyer aus Propylpseudonitrol durch Oxydation schon dargestellte Dinitropropan zu erwarten :



Jodmethyl wirkt energisch auf das Silbersalz unter Erwärmen und Jodsilberabscheidung ein. Die entstandene Flüssigkeit wurde abfiltrirt und das überschüssige Jodmethyl abgedampft. Es restirt eine erhebliche Menge eines nicht erstarrenden Oeles, selbst nicht beim Berühren mit einem Krystall von Dinitropropan. Alkoholisches und wässriges Kali geben sogleich unter Erwärmung gelbe Krystalle von großer Aehnlichkeit mit dem Dinitroäthankalium.

Durch Modification des Versuches, Verlangsamung der Einwirkung des Jodmethyls auf das Silbersalz, durch Verdünnen mit Aether, durch Anwendung absolut trockener Materialien, immer entstand das gleiche Product.

2,8 Grm. Dinitroäthansilber von schön rein gelber Farbe wurden allmählig unter Kühlen in vollkommen trockenes Jod-



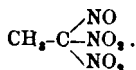
methyl eingetragen. Ich wendete einen grossen Ueberschuss desselben als Verdünnungsmittel an; stets wartete ich mit dem erneuten Eintragen, bis das vorher zugesetzte Silbersalz ganz zersetzt und der Niederschlag nur aus Jodsilber bestand. Die Reaction geht anscheinend sehr glatt. Nachdem alles Silbersalz eingetragen, verdünnte ich mit absolutem Aether und filtrirte vom Jodsilber ab. Die gelblich gefärbte Lösung wurde auf dem Wasserbade abdestillirt; es restirte eine beträchtliche Menge eines eigenthümlich riechenden gelben Oeles, welches mit wässerigem Kali gelbe Krystalle bildet, denen jedoch ein Oel mit dem erwähnten Geruch anhaftet. Es wurde gelöst in wenig Alkohol, mit Kalilauge versetzt und das rückständige Oel durch Schütteln mit Aether vom Kalisalz getrennt. Durch Krystallisation wurde letzteres gewonnen und gereinigt :

0,1115 Grm. Substanz ergab  $0,0624 \text{ K}_2\text{SO}_4 = 0,02797 \text{ K} = 25,08 \text{ pC. K.}$

Es hat sich also Dinitroäthankalium gebildet, welches 24,68 pC. K enthält.

Der oben erhaltene ätherische Auszug wurde auf dem Wasserbade destillirt; es hinterbleibt ein gelb gefärbtes Oel, welches über Chlorcalcium zum Theil zu Krystallen erstarrte. Leider war es mir wiederum aus Mangel an Material nicht möglich, die Verbindung zu reinigen und zu analysiren.

Es war zu erwarten, dafs das Dinitroäthan sich zu Kaliumnitrit und Schwefelsäure verhalte, wie das Pseudonitropropan. Während in jenem der Atomcomplex  $-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  vorkommt, hat man in diesem  $=\text{CH}(\text{NO}_2)$ ; es ist also in beiden nur 1 Kohlenstoffaffinität durch Wasserstoff ersetzt. Es könnte also ein Pseudonitrol zu erwarten sein von der Formel :



Es wurde nach der bekannten, bei der Darstellung der Nitrolsäuren und Pseudonitrole von V. Meyer angegebenen Weise verfahren. Die Reaction verlief jedoch nicht wie erwartet, vielmehr entstand nur ein wenig Aethylnitrolsäure.

Schischkoff hat aus Trinitromethan durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure Tetranitromethan erhalten. Bei ähnlicher Behandlung des Dinitroäthans beobachtete ich keine Einwirkung. Erhitzt man aber letzteres mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130 bis 150°, so entsteht eine kleine Menge weißer Krystalle, wahrscheinlich Trinitroäthan. Das Meiste ist jedoch verbrannt, wie der starke Druck beim Oeffnen der Röhre zeigt. Erhitzt man nur auf 103°, so tritt noch keine Reaction ein. Die erhaltenen Krystalle sind unlöslich in Kalilauge; mit alkoholischem Kali bilden sie sofort gelbe Krystalle, wahrscheinlich Dinitroäthankalium. Sie besitzen einen schwach alkoholischen Geruch und verflüchtigen sich an der Luft.

Kaliumnitrit scheint nicht auf Monobromdinitroäthan einzuwirken. Möglicherweise wird es gelingen, mittelst salpetrigsauren Silbers oder des in Alkohol löslichen Baryumnitrits von ihm aus zum Trinitroäthan zu gelangen.

Vielfache Versuche wurden angestellt, um zu einem Dinitromethan zu gelangen. Es wurde meist analog wie bei der Darstellung des Dinitroäthans verfahren. Die Verhältnisse wurden verschieden genommen :

1. 1 Mol.  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{Br}$ , 1 Mol.  $\text{KOH}$ , 1 Mol.  $\text{KNO}_2$ ; es sollte entstehen  $\text{CHK}(\text{NO}_2)_2$ .
2. 1 Mol.  $\text{CH}_2\text{Br}(\text{NO}_2)$ , 2 Mol.  $\text{KOH}$ , 1 Mol.  $\text{KNO}_2$  zur Bildung von  $\text{CK}_2(\text{NO}_2)_2$ .

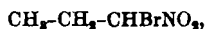
Die Reaction ist in der Methanreihe viel heftiger; sie wurde durch Kühlen, durch stärkere Verdünnung gemildert. Stets entstand neben dem reichlich ausgeschiedenen Bromkalium in der rothbraunen Lösung ein rother amorpher Körper, der jedoch nicht zum Krystallisiren zu bringen war, sich vielmehr aus Aether und anderen Lösungsmitteln als Harz abschied.

Leider ist ein Dibromnitromethan nur sehr schwierig zu isoliren, dieses würde wohl ohne Zweifel mit 1 Mol. KOH und 1 Mol. KNO<sub>3</sub> Trinitromethankalium geben.

### *Dinitropropan.*

Besseren Ertoig als in der Methanreihe erzielte ich in der Propanreihe. Hier verläuft die Einwirkung genau wie beim Nitroäthan. Zunächst stellte ich mir durch Destillation von normalem Jodpropyl mit Silbernitrit das Gemisch von Nitropropan und Salpetrigsäurepropyläther dar; aus diesem wurde durch Versetzen mit alkoholischem Natron das Natriumsalz des normalen Nitropropans gefällt, welches durch Waschen mit Alkohol und Aether rein erhalten wurde. Durch Eintragen einer wässerigen Lösung des Salzes in die berechnete Menge Brom unter Kühlen und durch Fractioniren des entstandenen Productes erhielt ich leicht erhebliche Mengen fast reinen Monobromnitropropans vom Siedepunkt 160 bis 165°.

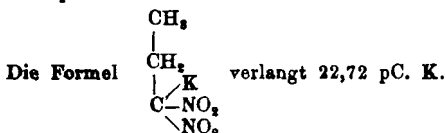
27 Grm. normales Monobromnitropropan :



vermischt mit 27 Grm. Alkohol und 28 Grm. einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit (Verhältnifs 1 : 1), wurden unter Abkühlen allmähig mit 54 Grm. alkoholischem Kali (Verhältnifs 5 : 1) versetzt. Es tritt alsbald eine Orangefärbung ein und nach Kurzem scheiden sich gelbe Krystalle und Brom-

kalium in großer Menge ab. Dieselben werden nach ein bis zwei Stunden filtrirt und mit Alkohol, Aether und hernach mit kaltem Wasser ausgewaschen. Für die Analyse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

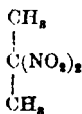
0,1975 Grm. Substanz ergab 0,0999  $K_2SO_4 = 0,044845 K = 22,71$  pC. K.



Das gebildete Salz ist  $\alpha$ -Dinitropropankalium \*). Dasselbe hat große Aehnlichkeit mit dem Dinitroäthankalium; es bildet sehr explosive, dem Kalumpikrat gleichende Krystalle, die Farbe ist etwas heller als bei der Aethanverbindung; beim raschen Umkrystallisiren erhält man es in glänzenden hellgelben Blättchen, beim langsamen Erkalten heißer Lösungen in Nadeln und stark gestreiften Säulen bis zu 2 CM. Länge von etwas dunklerer Farbe. Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer mit rein gelber, in siedendem Wasser leicht mit orangegelber Farbe. In absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Durch Eintragen des bei der Darstellung erhaltenen, nicht umkrystallisirten Dinitropropankaliums in verdünnte Schwefelsäure bereitet man das  $\alpha$ -Dinitropropan als farbloses, schwach alkoholisch riechendes, wie das Dinitroäthan schmeckendes Oel vom spec. Gewicht von 1,258 bei 22,5°. Die Siede-

\*) Ich schlage zum Unterschiede für das von Locher und mir dargestellte



den Namen  $\beta$ -Dinitropropan vor.

punktsbestimmung, zu welcher 9 Grm. des über Chlorcalcium getrockneten Oeles verwandt wurden, ergab den absolut constanten Siedepunkt  $189^{\circ}$  (corrigirt, gefunden  $182,5$ ). Es ist auffallend, daß nur eine Differenz von  $3\frac{1}{2}^{\circ}$  C. zwischen den (corrigirten) Siedepunkten des Dinitropropans und des ihm homologen Dinitroäthans besteht. Das isomere  $\beta$ -Dinitropropan von V. Meyer und Locher besitzt total verschiedene Eigenschaften; es bildet kampherartige Krystalle, die bei  $53^{\circ}$  schmelzen und bei  $185,5^{\circ}$  sieden.

Das Dinitropropan ist eine ziemlich starke Säure, röthet Lackmus und gleicht überhaupt dem Dinitroäthan. Bei  $-17^{\circ}$  ist es noch flüssig. Es löst sich in den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden.

Die Salze können dargestellt werden, wie in der Aethanreihe beschrieben. Das Barytsalz bildet schöne gelbe Nadeln. Eisenchlorid fällt aus der Lösung des Kalisalzes einen rothbraunen, Bleizucker einen krystallinischen gelben, Bleiessig einen voluminösen gelben Niederschlag. Versetzt man eine nicht zu concentrirte heisse Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschufs einer heissen Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz krystallisirt aus.

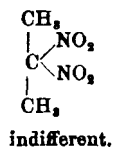
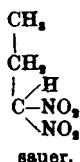
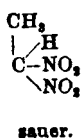
0,1696 Grm. Substanz ergab 0,1014 AgCl = 0,0763 Ag = 44,98 pC. Ag.

Die Formel  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{NO}_2)_2\text{Ag}$  verlangt 44,81 pC. Ag.

Es bildet grüngelbe Blättchen mit starkem stahlblauem Glanz; es ist explosiv und nimmt am Licht eine dunklere Farbe an.

Verschiedene Versuche zeigten, daß das  $\alpha$ -Dinitropropan sich fast ganz gleich wie das Dinitroäthan verhält. So bildet sich z. B. auch hier bei der Behandlung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure kein Pseudonitrol, sondern nur ein wenig Propylnitrolsäure.

Schließlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß im vollkommenen Einklang mit der Theorie die beiden von mir dargestellten Dinitrokörper Säuren sind, während das von V. Meyer und Locher erhaltene  $\beta$ -Dinitropropan ein ganz indifferenten Körper ist :



Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. Meyer, meinen Dank dafür auszusprechen, daß er mich stets bei allen Versuchen aufs Freundlichste mit seinem Rath unterstützte.

Zürich, Sommersemester 1875.

---