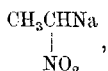


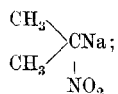
Mittheilungen aus dem Kent chemical Laboratory der
University of Chicago, U. S. A.

Ueber die Constitution der Salze der Nitroparaffine;
von *J. U. Nef*¹⁾.

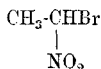
Victor Meyer, der Entdecker der Nitrofettkörper, hat bekanntlich gezeigt, dass die primären und secundären Nitroparaffine sich von den entsprechenden tertiären Verbindungen, sowie von den aromatischen Nitrokörpern, namentlich dadurch unterscheiden, dass dieselben saure Natur besitzen. Er versucht diese bemerkenswerthe Eigenschaft durch die Annahme zu erklären, dass die Nitrogruppe auf die mit ihr an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome einen acidificirenden Einfluss ausübte. Er giebt deshalb²⁾ dem Natriumnitroäthan die Formel



dem secundären Nitropropan-Natrium die Formel,



diese Ansicht schien ihre Bestätigung zu finden in dem Verhalten dieser Salze gegen Brom, durch welches dieselben in Bromnitroäthan³⁾,



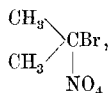
eine starke Säure, bezw. neutrales Bromnitropropan⁴⁾,

¹⁾ Der American Academy of Arts and Sciences in der Sitzung vom 9. Mai 1894 vorgelegt.

²⁾ Diese Annalen **171**, 28, 48.

³⁾ Tscherniak, Diese Annalen **180**, 126.

⁴⁾ Tscherniak, Diese Annalen **180**, 112.



übergeführt werden.

Ich habe schon früher gezeigt⁵⁾, dass der hieraus auf die Constitution der Salze gezogene Schluss nicht gerechtfertigt ist, sowie auch meine Bedenken gegen die Annahme, dass ein direct mit Kohlenstoff verbundenes Wasserstoffatom saure Eigenschaften annehmen könne, wenn ein oder mehrere negative Gruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, ausführlich erörtert⁶⁾.

Dass diese Hypothese sich nicht mehr halten lässt in vielen Fällen, wo man sie früher angenommen hat, ist klar, denn es kann jetzt als mit aller Schärfe experimentell bewiesen betrachtet werden⁷⁾, dass Natracetessigäther resp. Natriummalonsäureäther die Constitution



besitzen, und nicht wie früher angenommen,



Aus diesen Gründen war es beinahe selbstverständlich, dass in den Salzen der Nitroparaffine das Metall nicht direct an Kohlenstoff sondern an Sauerstoff gebunden ist, und die folgenden Versuche liefern hierfür den experimentellen Beweis.

I. Zersetzung der Salze der Nitroparaffine durch Säuren.

Es ist sehr wohl möglich⁸⁾, dass bei der Bildung der Natriumsalze zunächst die Additionsproducte,



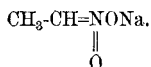
⁵⁾ American chemical Journ. **13**, 427.

⁶⁾ Diese Annalen **270**, 330.

⁷⁾ Diese Annalen **258**, 261; **266**, 52; **276**, 200; **277**, 59.

⁸⁾ Diese Annalen **270**, 322—331.

entstehen; diese können dann in zweiter Linie Wasser resp. Alkohol abspalten unter Bildung von Natrium-Nitroäthan,



Diese Reaction wäre ganz analog der Entstehung von Natriummalonsäureäther aus Malonsäureäther und Natriumäthylat⁹⁾. Der einzige Unterschied ist der, dass Natriummalonsäureäther sofort von Wasser unter Bildung von Malonsäureäther und Natronlauge zersetzt wird¹⁰⁾, während Natriumnitroäthan sich ohne Zersetzung in Wasser auflöst.

Für eine solche Ansicht der Salzbildung spricht schon die Thatsache, dass viele Nitroparaffine von höherem Molekulargewicht, die wie das Nitroäthan saure Eigenschaften besitzen sollten, sich nur sehr schwer und nur bei anhaltendem Schütteln in ganz concentrirter Natronlauge auflösen¹¹⁾, d. h. sie besitzen sehr schwach saure Eigenschaften und wurden deshalb längere Zeit für neutral gehalten¹²⁾ — eine Thatsache die, wie Victor Meyer selbst hervorhebt¹³⁾, sehr auffallend ist.

Findet aber eine Salzbildung durch Anlagerung von Natronlauge und nachherige Abspaltung von Wasser statt, so ist diese Erscheinung leicht verständlich; die niederen Nitroalkane sind etwas in Wasser löslich und daher leicht angreifbar, während die höheren unlöslich sind.

Da nach dieser Auffassung die Salze der Nitroparaffine nicht entsprechend den freien Nitrokörpern constituirt sind, so scheint es, namentlich weil die Salze sich unzersetzt in Wasser auflösen, keineswegs selbstverständlich, dass aus den

⁹⁾ Diese Annalen **266**, 67; **276**, 244.

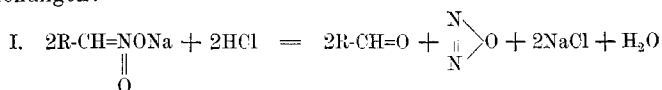
¹⁰⁾ Diese Annalen **266**, 113.

¹¹⁾ Diese Annalen **175**, 135, 144. Züblin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2083. Konowalow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, Ref. 108.

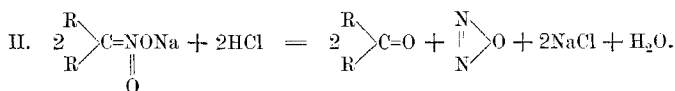
¹²⁾ V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 203. Vergl. auch diese Annalen **171**, 44.

¹³⁾ V. Meyer, Lehrbuch, S. 255.

Salzen die freien Nitrokörper wieder vollständig sich abscheiden lassen. Die erste Aufgabe war deshalb dies experimentell zu prüfen, und dabei hat sich herausgestellt, dass es unter keiner Bedingung gelingt, die Salze glatt in die entsprechenden Nitroalkyle zurückzuführen. Setzt man die kalte wässrige Lösung eines Nitroparaffinnatriumsalzes zu kalter verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so erhält man keine Spur des Nitroparaffins, sondern es tritt, mehr oder weniger glatt, Spaltung ein, in Stickoxydul, das wohl aus HO-N=NOH durch Wasserabspaltung entsteht, und Aldehyd bezw. Keton nach den Gleichungen:



Natriumsalz eines primären
Nitrokörpers



Natriumsalz eines secundären
Nitrokörpers.

Diese neue sehr bemerkenswerthe Spaltung der Nitroparaffinsalze, die immer stattfindet wie man auch den Versuch ausführen möge, ist von Victor Meyer und von Allen die mit diesen Körpern gearbeitet haben, ganz und gar übersehen worden. V. Meyer bemerkt wiederholt, dass man aus einem Nitroparaffinsalz oder aus der Lösung eines Nitrokörpers in ätzendem Alkali das freie Nitroparaffin wieder zurückgewinnen kann, was nur bis zu einem gewissen Grade (siehe unten) richtig ist. Es tritt immer Spaltung nach einer der obigen Gleichungen ein, und diese Thatsache beweist an und für sich, dass die Nitroparaffinsalze nicht entsprechend den freien Nitroalkylen constituirt sein können; denn wäre z. B. Nitroäthannatrium $\text{CH}_3\text{-CHNa-NO}_2$, so müsste es beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure glatt in $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$ übergehen, genau wie Natriumacetat in Essigsäure.

Spaltung von Natriumnitroäthan durch Säuren. Nitroäthannatrium erhält man am besten durch Zusatz von alkoholischem Natriumäthylat¹⁴⁾ (ein Molekül) zu einer alkoholischen Lösung von Nitroäthan. Das Salz wird abfiltrirt, mit Alkohol gut gewaschen, auf Thontellern und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. 30 g Nitroäthan gaben regelmässig 33 g Natriumsalz. Eine vollständige Analyse auszuführen gelingt nicht, da die Substanz beim Erhitzen mit Kupferoxyd explodirt. Eine Natriumbestimmung ergab:

0,3035 g gaben 0,2225 g Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NaNO}_2$	
Na	23,70	23,74

Setzt man rasch eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan (1:10) zu kalter verdünnter Schwefelsäure (1:5), indem man auf 1 g Salz etwa 15 bis 20 ccm Säure anwendet, so tritt unter Grünfärbung und bedeutender Erwärmung Spaltung in Acetaldehyd und Stickoxydul ein; man erhält keine Spur von Nitroäthan. Der Versuch wurde auf folgende Weise quantitativ ausgeführt: 15 bis 20 ccm verdünnte Schwefelsäure wurden in ein Siedekölbchen gebracht, welches einerseits mit einem Tropftrichter und einem Kohlensäureapparat, andererseits mit einem Schiff'schen Azotometer verbunden war. Die Luft wurde zunächst durch Kohlendioxyd, das über glühendes Kupfer geleitet war, aus dem Apparate ausgetrieben, darauf liess man durch den Tropftrichter schnell die wässrige Nitroäthannatriumlösung zufließen und spülte mit Wasser nach. Das Kölbchen wird darauf zum Kochen erhitzt und alles Stickoxydul durch Kohlensäure in den Schiff'schen Azotometer hinübergetrieben. Entstandener Aldehyd wird durch die im Azotometer vorhandene Aetzkalilösung (1:2, mit Stickoxydul vor dem Versuch gesättigt) absorbiert.

¹⁴⁾ Diese Annalen **171**, 29.

0,7 g gaben 77 ccm N_2O bei 15° und 754 mm Druck, entsprechend 89,4 pC. der berechneten Menge.

1,0 g gab 105 ccm N_2O bei 16° und 748 mm Druck, entsprechend 84,6 pC. der berechneten Menge.

Das Stickoxydul wurde durch seine Reactionen nachgewiesen, sowie auch durch Ueberleitung des erhaltenen Gases über glühendes Kupfer, wobei es das gleiche Volumen Stickstoff lieferte.

Zur quantitativen Bestimmung des entstehenden Aldehyds wurde derselbe Apparat benutzt, nur wurde das Siedekölbchen statt mit einem Azotometer mit einem Kühler und gut gekühlter Vorlage, die Wasser enthielt, verbunden. Die Mischung wurde etwa zur Hälfte abdestillirt, das Destillat, welches sehr schwach sauer reagirte, zur Entfernung von Spuren von Essigsäure mit gepulvertem kohlensaurem Kalk stehen gelassen und darauf nochmals zur Hälfte überdestillirt. Das so erhaltene neutrale Destillat wurde dann mit überschüssigem Silberoxyd im Einschmelzrohre vier Stunden lang auf 100° erhitzt¹⁵⁾, das gebildete Silberacetat mit Wasser ausgekocht und die Menge desselben durch Eindampfen der wässrigen Lösung bestimmt.

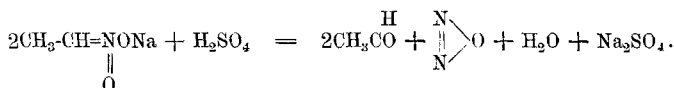
1,5 g Natriumnitroäthan gaben 1,8 Silberacetat oder 69,7 pC. der theoretisch möglichen Menge.

0,3552 g des erhaltenen Silberacetats, aus Wasser umkrystallisirt und bei 80° — 90° getrocknet, gaben 0,2297 Silber.

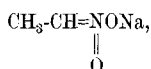
	Berechnet für	Gefunden
	$CH_3-COOAg$	
Ag	64,67	64,67

Es hat sich also Nitroäthannatrium, bei der Behandlung mit Säuren, zum grossen Theile zersetzt nach der Gleichung:

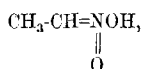
¹⁵⁾ Ein Vorversuch mit reinem Aldehyd zeigte, dass sich diese Methode sehr wohl zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds eignet. 1 g Acetaldehyd (Siedep. 23°), 20 ccm Wasser und 8,3 g Ag_2O im Einschmelzrohre auf 100° eine Stunde lang erhitzt, gaben 3,1 g Silberacetat, entsprechend 81,7 pC. der theoretischen Menge. Es waren beim Oeffnen des Rohres noch Spuren Aldehyd vorhanden.



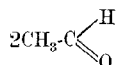
Die Menge des erhaltenen Aldehyds (69,7 pC. der berechneten) ist jedenfalls etwas geringer als die wirklich entstandene Menge, da bei obiger quantitativer Bestimmung durch die vielen Operationen ein geringer Verlust von Aldehyd kaum zu vermeiden ist, als Nebenproducte bei der Reaction wurden Salpetrigsäure, Essigsäure und schwefelsaures Hydroxylamin qualitativ nachgewiesen. Man erhält ganz analoge Resultate, wenn man verdünnte Salzsäure anstatt Schwefelsäure bei der Spaltung anwendet. Die folgende Erklärung dieser merkwürdigen Spaltung des Nitroäthannatriums ist auf Grund später in dieser Abhandlung mitgeteilter Thatsachen als die wahrscheinlichste zu betrachten. Bei Zusatz von Natriumnitroäthan,



zu einer verdünnten Säure, entsteht zunächst das Product



welches ein starkes Oxydationsmittel sein muss, und deshalb hier, wie in analogen Fällen weiter unten bewiesen wird, eine intramolekulare Oxydation zu



bewirkt, während der Stickstoff in



übergeht.

V. Meyer giebt an¹⁶⁾, dass bei Zusatz von Säuren sich aus Natriumnitroäthan, sowie auch aus einer Lösung von Nitroäthan in Aetzkali, wieder Nitroäthan bilde. Später theilt er

¹⁶⁾ Diese Annalen **171**, 27—30; vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 514—516.

mit¹⁷⁾, dass Säuren niemals die ganze Menge Nitroäthan aus einer Lösung desselben in Kalilauge ausscheiden; es bilde sich hierbei immer etwas Aethylnitrolsäure; eine Spaltung in Acetaldehyd und Lachgas scheint er hierbei nie beobachtet zu haben, obwohl diese immer eintritt, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

20 g Nitroäthan wurden unter tüchtigem Umschütteln in einer Lösung von 20 g Aetzkali ($1\frac{1}{3}$ Molekül) in 300 ccm Wasser aufgelöst; es war noch deutlich Geruch nach Nitroäthan vorhanden. Zu dieser Lösung wurde sehr langsam unter Kühlung mit Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt. Sobald die Flüssigkeit sauer reagiert, ist sie grünlich gefärbt, und man beobachtet eine Gasentwicklung (N_2O) sowie auch starken Geruch nach Aldehyd. Da sich kein Nitroäthan ausschied, wurde dreimal mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und dann sehr sorgfältig fractioniert. Der Vorlauf roch stark nach Acetaldehyd. Es wurden 7,2 g Oel vom Siedep. $112-118^\circ$ erhalten, welches nochmals destilliert 5,2 g vom Siedep. $112-116^\circ$ gab. Dieses Oel roch zwar nach Aldehyd, bestand aber jedenfalls der Hauptmenge nach aus Nitroäthan, da es bei der Behandlung mit Natriumnitrit 5 g Aethylnitrolsäure lieferte. Ein ganz ähnliches Resultat wird erhalten, wenn man Natriumnitroäthan (mittelst Natriumäthylat dargestellt) in Wasser löst und sehr langsam mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuert. Es gelingt auch Spuren von Nitroäthan zurückzugewinnen, wenn man eine wässrige Nitroäthannatriumlösung sehr langsam zu mit Eis gekühlter verdünnter Schwefelsäure hinzusetzt. Die Hauptreaction ist hier aber Spaltung in Acetaldehyd und Lachgas.

Spaltung von Nitroäthanquecksilberchlorid durch Säuren. Nitroäthanquecksilberchlorid wurde durch Zusatz von Sublimatlösung (ein Molekül) zu einer wässrigen Nitroäthannatriumlösung dargestellt. Da V. Meyer nur eine Chlor- und Quecksilber-

¹⁷⁾ Diese Annalen **175**, 88—90.

bestimmung des Salzes ausführte¹⁸⁾, wurde dasselbe nach 24 stündigem Trocknen im Vacuum analysirt.

0,6849 g gaben 0,1949 CO₂ und 0,0821 H₂O.

	Berechnet für C ₂ H ₄ NO ₂ HgCl	Gefunden
C	7,75	7,76
H	1,30	1,34

Betreffs der Eigenschaften dieser Substanz konnten die früheren Angaben bis auf einen Punkt bestätigt werden. V. Meyer giebt an¹⁸⁾, dass Säuren daraus wieder Nitroäthan freimachen. Es ist mir aber bis jetzt auf keine Weise gelungen, aus dem Salze auch nur eine Spur von Nitroäthan wieder zurückzugewinnen. Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken in der Kälte auf das Salz nur sehr langsam ein unter Bildung von Acetaldehyd und Stickoxydul; verdünnte Salzsäure dagegen zerlegt dasselbe sehr lebhaft unter Wärmeentwicklung, Grünfärbung und ziemlich glatter Bildung von Aldehyd und Stickoxydul. Eine grössere Menge Quecksilbersalz, in Wasser suspendirt, wurde in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt; durch theilweise Destillation der Flüssigkeit wurde ein neutrales Oel erhalten, das stark nach geschwefeltem Aldehyd roch, aber keine Spur von Nitroäthan, dessen Gegenwart man sehr leicht durch Ueberführung in Aethylnitrosäure erkennen kann, enthielt. Um die Zersetzung des Nitroäthanquecksilberchlorids durch verdünnte Salzsäure quantitativ zu verfolgen, benutzte ich denselben Apparat wie oben beim Natriumnitroäthan.

Man bringt das Quecksilbersalz in das Siedekölbehen, setzt 10—15 ccm Wasser und nach Austreibung der Luft verdünnte Salzsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Bei der Aldehydbestimmung wurde das Destillat zur Entfernung von Salzsäure mit gepulvertem kohlensaurem Kalk stehen gelassen und darauf abdestillirt.

¹⁸⁾ Diese Annalen **171**, 31.

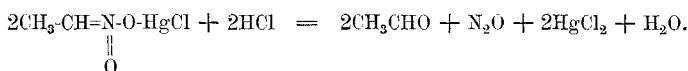
1 g gab 39 ccm Stickoxydulgas bei 23° und 748 mm Druck, entsprechend 98,0 pC. der berechneten Menge.

1 g gab 38 ccm Stickoxydulgas bei 22° und 748 mm Druck, entsprechend 95,6 pC. der berechneten Menge.

4,5 g gaben 1,77 Silberacetat, d. h. 72,9 pC. der berechneten Menge.
0,3831 g des erhaltenen Silberacetats, aus Wasser umkrystallisirt, gaben 0,2468 Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	CH ₃ -COOAg	
Ag	64,67	64,42

Somit wird Nitroäthanquecksilberchlorid der Hauptsache nach entsprechend der folgenden Gleichung zersetzt:



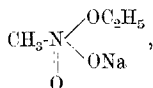
Als Nebenproducte bei dieser Reaction entstehen salpetrige Säure und salzsaures Hydroxylamin (0,4 rohes Salz aus 10 g).

Spaltung von Natriumnitromethan durch Säuren. Natriumnitromethan wird am besten ganz so dargestellt, wie oben für das Nitroäthansalz angegeben ist. Aus 30 g Nitromethan wurden so regelmässig 45—50 g Natriumsalz erhalten, welches, wie V. Meyer gezeigt hat, zunächst das Alkoholat, CH₂NaNO₂ + C₂H₆O darstellt; dasselbe verliert beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure langsam den Alkohol, aber nie vollständig. Eine Analyse des 14 Stunden im Exsiccator aufbewahrten Salzes ergab:

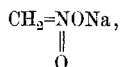
0,2500 g gaben 0,1791 Na₂SO₄.

	Berechnet für		Gefunden
	CH ₂ NaNO ₂	CH ₂ NaNO ₂ + C ₂ H ₆ O	
Na	27,71	17,83	23,21

Die Constitution des Alkoholates ist sehr wahrscheinlich



entsprechend einer Anlagerung von Natriumäthylat an die Nitrogruppe. Das völlig alkoholfreie Natriumsalz,

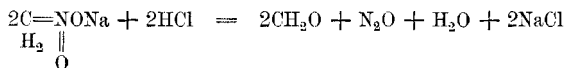


welches man am besten beim Behandeln von Nitromethan in ätherischer Lösung mit Natrium erhält, ist eine sehr unbeständige und merkwürdige Substanz, welche überhaupt nur unter grosser Spannung zu existiren scheint. Bei Zusatz von wenig Wasser zu dem Salze tritt spontane Zersetzung unter bedeutender Erwärmung, zuweilen Explosion ein¹⁹⁾. Beim freiwilligen Verdunsten einer wässrigen Lösung des Salzes entstehen Natriumcarbonat, Natriumnitrit, nebst anderen Producten. Das Alkoholat des Natriumnitromethans ist viel beständiger als das alkoholfreie Salz, verhält sich aber sonst ganz gleich. Setzt man eine wässrige Lösung des Salzes zu verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so tritt, *ohne Bildung einer Spur von Nitromethan*, Spaltung in Stickoxydul, Formaldehyd, salpetrige Säure, Kohlensäure und Hydroxylamin ein.

Die Menge des hierbei entstehenden Stickoxyduls ist sehr gering, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht:

- 2 g Natriumsalz, mittelst Natriumäthylat dargestellt und längere Zeit im Vacuum aufbewahrt, gaben 20 ccm Stickoxydul bei 20° und 752 mm Druck, entsprechend 7,44 pC. der für CH_2NaNO_2 berechneten Menge.
- 3 g Natriumsalz, mittelst Natriumäthylat dargestellt und sofort angewendet, gaben 26 ccm Stickoxydul bei 22° und 748 mm Druck, entsprechend 7,48 pC. der für $\text{CH}_2\text{NaNO}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ berechneten Menge.

Nitromethan-Natrium wird sohin durch Säuren zwar auch wie die Nitroäthansalze nach der Gleichung:

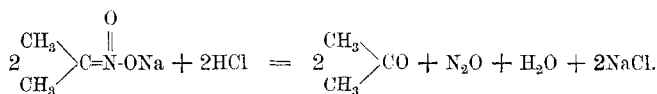


gespalten, aber nur in ganz untergeordneter Menge. Der Grund hierfür ist auch vollkommen klar und wird weiter unten auseinandergesetzt.

¹⁹⁾ Diese Annalen **174**, 34.

Es ist möglich, aber nur unter ganz bestimmten Bedingungen und nur zum kleinen Theil, Nitromethan wieder aus dem Natriumsalz zu regeneriren²⁰⁾; in allen Fällen tritt erhebliche Spaltung ein, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht. 10 g Natriumnitromethan, mittelst Alkoholat dargestellt und zehn Stunden im Vacuum aufbewahrt, wurden unter Zugabe von Eisstücken in Wasser aufgelöst und langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Sobald die Flüssigkeit sauer reagirt, tritt Geruch nach Formaldehyd auf, es ist salpetrige Säure vorhanden und man beobachtet eine geringe Gasentwicklung (N_2O, CO_2). 20 ccm der Lösung²¹⁾ wurden abdestillirt (bis kein Geruch von Nitromethan im Rückstande bemerkbar war). Das Destillat, mit Aether extrahirt und sorgfältig fractionirt, gab 1,9 g Nitromethan vom Siedep. 99—101°. Ein ganz ähnliches Resultat erhält man mit einer Lösung von Nitromethan in Kalilauge oder Natronlauge.

Spaltung des secundären Nitropropan-Natriums durch Säuren. Secundäres Nitropropan wurde nach den Angaben von V. Meyer²²⁾ dargestellt. Die Ausbeute ist sehr gering. Das Natriumsalz wurde mit alkoholischem Natriumäthylat dargestellt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Behandlung einer wässrigen Lösung des Salzes mit verdünnten Säuren tritt hier, analog wie bei den Nitroäthansalzen, ziemlich glatte Spaltung in Aceton und Stickoxydul ein:



0,7 g Natriumsalz, in Wasser gelöst und im obigen Apparat in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure eingetragen, gaben, unter Grünfärbung der Lösung, 51 ccm Stickoxydul bei 21° und 754 mm Druck, entsprechend 66,52 pC. der berechneten Menge.

²⁰⁾ Es konnten keine Angaben über diesen Punkt gefunden werden.

²¹⁾ Preibisch, Journ. f. pract. Chem. [2] **8**, 311.

²²⁾ Diese Annalen **171**, 40.

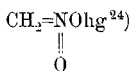
Aceton wurde auf folgende Weise nachgewiesen: 1,9 g secundäres Nitropropan-Natrium, in Wasser aufgelöst, liess man in 15 ccm verdünnte Schwefelsäure einfliessen; die bläulich-grüne Lösung wurde theilweise abdestillirt, das Destillat von etwas fester Substanz abfiltrirt, mit gepulvertem kohlensaurem Kalk neutralisirt und nochmals zur Hälfte abdestillirt. Die so erhaltene wässrige Lösung, welche deutlich nach Aceton roch, wurde darauf mit einer Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,34 g Aetznatron in 2,5 ccm Wasser behandelt. Nach einstündigem Stehen wurde dreimal mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdunsten des Aethers 0,35 g Rückstand erhalten, welcher aus Ligroin (Siedep. 40 bis 60°) umkrystallisirt, bei 62—63° schmolz und sich als reines Acetoxim erwies.

II. Synthese von Knallquecksilber aus Natriumnitromethan.

Mit Ausnahme von Nitroäthanquecksilberchlorid ist bis jetzt kein Schwermetallsalz eines einfachen Nitrokörpers erhalten und analysirt worden. Victor Meyer und Rilliet erhielten aus Natriumnitromethan und Quecksilberchlorid ein gelbes, sehr explosives Quecksilbersalz, welches sie als Quecksilbernitromethan, $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2$, ansahen, aber seiner gefährlichen Eigenschaften wegen²³⁾ nicht weiter untersucht noch analysirt haben.

Ich habe dieses Salz genauer untersucht; es ist überhaupt kein Nitromethansalz, denn es enthält keinen Wasserstoff.

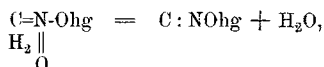
Setzt man rasch eine wässrige Lösung von Nitromethan-Natrium zu einer Sublimatlösung, oder umgekehrt, so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag, der sehr bald sich gelb färbt und höchst wahrscheinlich aus Quecksilbernitromethan,



²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1030; vergl. auch diese Annalen **171**, 35.

²⁴⁾ hg bedeutet ein halbes Atom zweierwerthiges Quecksilber.

besteht. Dieses Salz besteht aber nur einige Augenblicke, durch intramolekulare Oxydation verliert es sofort Wasser, um gemäss der Gleichung:



überzugehen in C=N-Ohg, und dieses ist nichts anderes als *Knallquecksilber*. Da durch die folgende Abhandlung die Natur des Knallquecksilbers als C=N-Ohg mit aller Schärfe experimentell bewiesen ist, so folgt gleichzeitig aus dieser Synthese, dass die Nitromethansalze nach der allgemeinen Formel



constituirt sein müssen.

Man setzt rasch eine wässrige Lösung von Natriumnitromethan (10 g) zu einer kalten Sublimatlösung (16 g). Nach 15 Minuten langem Stehen wurde die Lösung (etwa 300 bis 500 ccm) zum Sieden erhitzt und rasch heiss von dem gelben Niederschlag abfiltrirt; die gelbe, unlösliche Substanz wurde einmal mit heissem Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich ein weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag ab; um denselben von Spuren von Quecksilber zu befreien, wurde er in verdünntem Cyankalium aufgelöst und mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt²⁵⁾. Man erhält so ganz reines Knallquecksilber, vollkommen identisch mit dem auf gewöhnlichem Wege dargestellten Körper. Die Ausbeute beträgt 1 bis 1,6 g reine Substanz aus 10 g Natriumnitromethan.

0,2221 g, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von wenig KClO₂ aufgelöst und mit H₂S gefällt, gaben 0,1815 HgS.

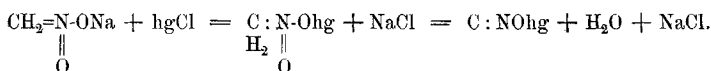
0,4005 g mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,1248 CO₂ und 0,0074 H₂O.

0,1968 g " " " " 17,5 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

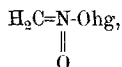
²⁵⁾ Steiner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 787.

	Berechnet für HgO ₂ N ₂ C ₂	Gefunden
Hg	70,42	70,45
C	8,45	8,49
H	—	0,20
N	9,86	10,18

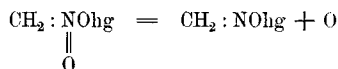
Bei der Bildung von Knallquecksilber aus Nitromethan-Natrium findet somit folgende einfache Reaction statt:



Das in erster Linie entstehende Nitromethanquecksilber als energisches Oxydationsmittel wirkt zunächst auf sich selbst ein, durch intramolekulare Oxydation, wie schon erwähnt, Wasser und Knallquecksilber bildend. Da aber das Knallquecksilber in Folge der Gegenwart des zweiwerthigen Kohlenstoffatoms eine enorme Reactionsfähigkeit besitzt (siehe die nachfolgende Abhandlung), so nimmt es im status nascendi Sauerstoff auf unter Bildung an Kohlendioxydoxim-Quecksilber, während das Oxydationsmittel, das Quecksilbernitromethan,

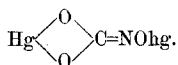


durch Abgabe von Sauerstoff in Quecksilberformoxim, $\text{H}_2\text{C}=\text{N-Ohg}$,



übergeht.

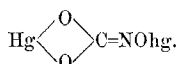
Diese Erklärung genügt vollkommen, alle Producte, die bei der Einwirkung von Nitromethan-Natrium auf Quecksilberchlorid entstehen, in ein klares Licht zu stellen. Das gelbe, von V. Meyer und Rilliet erhaltene Salz²⁶⁾ ist höchst wahrscheinlich basisches Quecksilber-Kohlendioxydoxim,



²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1030; verg. auch diese Annalen **171**, 35.

In allen Fällen ist eine gelbe, in Wasser unlösliche Substanz das Hauptproduct der Reaction zwischen Sublimat- und Natrium-Nitromethan-Lösungen — ja nur nach dem oben beschriebenen Verfahren entsteht überhaupt Knallquecksilber in fassbarer Menge. Erhitzt man die Sublimatlösung vor Zusatz des Natriumsalzes, oder setzt man umgekehrt Sublimatlösung zu einer wässrigen Lösung von Nitromethan-Natrium, so entsteht kein Knallquecksilber, sondern nur gelbes, in Wasser unlösliches Salz. Die Zusammensetzung dieses gelben Salzes ist auch verschieden, je nachdem man Sublimatlösung zu Natriumnitromethan-Lösungen setzt, oder umgekehrt; in letzterem Falle ist dasselbe reicher an Kohlenstoff und Stickstoff.

Basisches Quecksilberkohlendioxydoxim,



Setzt man Sublimatlösung (16 g HgCl_2 enthaltend) zu einer kalten wässrigen Lösung von Nitromethannatrium (10 g), so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag, nach einstündigem Stehen hat sich dieser in einen gelben verwandelt. Die Lösung wird darauf decantirt, der Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser ausgekocht, auf Thontellern und schliesslich bei 100° getrocknet. Das Trocknen muss mit aller möglichen Vorsicht geschehen, da mehrmals beim Erhitzen des Salzes heftige Explosionen eintraten, die den Trockenschrank und die Fenster des Abzugs zertrümmerten. Man erhält aus 10 g Nitromethannatrium regelmässig 8—10 g gelbes Salz. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieses nicht so gefährlich wie Knallquecksilber, es kam aber doch des öfteren vor, dass es beim Reiben mit einem harten Gegenstande explodirte.

Das Salz enthält weder Chlor noch Wasserstoff, und Auslaugen mit kalter verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure ändert nichts an seiner Zusammensetzung.

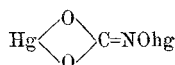
0,4698 g, mit Kupferoxyd gemischt, gaben 0,0612 CO_2 und 0,0129 H_2O .
 0,1818 g, „ „ „ „ 6,5 ccm Stickgas bei 19°
 und 747 mm Druck.

0,2195 g, in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von wenig KClO_3 aufgelöst und mit H_2S gefällt, gaben 0,2045 HgS.

	Berechnet für	Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \quad \text{C}=\text{NOHg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	
C	3,21	3,34
H	—	0,30
N	3,74	4,04
Hg	80,20	80,31

Das Salz ist in verdünnter kalter Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich, von kalter Salzsäure wird es sofort zersetzt unter Bildung von Mercurchlorid, Kohlensäure und einer nach Blausäure stark riechenden Substanz (es entsteht keine Spur von Stickoxydul). Concentrirte Salzsäure spaltet die Substanz in Kohlensäure und Hydroxylamin, das in Acetoxim übergeführt wurde. Das Salz löst sich leicht in verdünnter Cyankaliumlösung auf; bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure fällt nichts aus. Ich vermuthete zuerst das Salz sei basisches Knallquecksilber; es gelingt aber auf keine Weise, dasselbe in normale knallsaure Salze überzuführen. So wurde eine grössere Menge des Salzes in Salzsäure (Säure von 1,18 mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) eingetragen und darauf mit Aether extrahirt, aber keine Spur von Formylchloridoxim (siehe nachfolgende Abhandlung) erhalten. Beim Behandeln des in Wasser suspendirten Salzes mit Natriumamalgam entsteht Quecksilber und eine quecksilberfreie Lösung, worin aber keine Spur von Knallnatrium vorhanden ist.

Dass das Salz die Constitution



besitzt, ist sehr wahrscheinlich, aber noch keineswegs bewiesen. Es wird deshalb weiter untersucht werden, da namentlich das Verhalten desselben gegenüber Alkyljodüren und die Ueberführung in Kohlendioxydoxim, $\text{O}=\text{C}=\text{NOH}$, von Interesse sein kann.

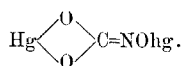
Wie oben bemerkt entsteht, bei Zusatz von Natriumnitromethan zu einer Sublimatlösung neben Knallquecksilber ein gelbes Salz, welches mehr Kohlenstoff und Stickstoff enthält, als das soeben beschriebene basische Salz.

Das heiss gefällte Salz wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, und auf Thontellern bei 100° *vorsichtig* getrocknet. Die Substanz ist chlor- und wasserstofffrei und explodirt leicht durch Reibung oder durch Schlag.

0,6731 g, mit Kupferoxyd gemischt, gaben 0,1487 CO₂ und 0,0236 H₂O.
0,2776 g, „ „ „ gaben 16 cem Stickgas bei 15°
und 749 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{Hg} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}=\text{NOhg}$	$\text{O}=\text{C}=\text{NOhg}$	
C	3,21	7,59	6,03
H	—	—	0,39
N	3,74	8,86	6,65

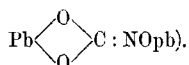
Das Salz verhält sich in allen Stücken gegen verdünnte Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, gegen concentrirte Salzsäure, Natriumamalgam, Cyankalium genau wie das soeben beschriebene Salz, es ist daher wahrscheinlich ein Gemisch von viel O=C=NOhg mit dem basischen Salz



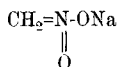
Es ist natürlich, dass sich hier weniger basisches Salz bildet als in ersterem Falle, wo die Sublimatlösung zur überschüssigen Nitromethannatrium-Lösung hinzugesetzt wurde.

Durch obige Versuche wird es klar, dass Schwermetallsalze von Nitromethan, so z. B. ein Quecksilbersalz, CH₂=NO.Ohg, nicht existenzfähig sind, sondern sofort durch intramolekulare Oxydation zersetzt werden. Es wurde ferner constatirt, dass die Niederschläge, die bei Zusatz von Kupfersulfat resp. Bleiacetat zu Natriumnitromethan-Lösungen entstehen, zum grossen Theil aus Kupfer- resp. Bleicarbonat bestehen (das erhaltene

Bleisalz ist gelb und explosiv, es enthält deshalb wahrscheinlich etwas

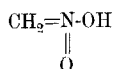


Aus diesen Gründen ist es klar, dass auch Nitromethannatrium,



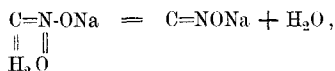
ein starkes Oxydationsmittel sein muss, welches leicht durch intramolekulare Oxydation in $\text{O}=\text{C}=\text{NONa}$ und $\text{CH}_2=\text{NONa}$ übergehen kann²⁷⁾, welche Körper leicht in Kohlendioxyd, Hydroxylamin, salpetrige Säure und andere Producte gespalten werden können. Es erklärt sich hierdurch die explosionsartige Zersetzung dieses Salzes, wenn man es mit wenig Wasser übergiesst, sowie auch die Zersetzung einer verdünnten wässrigen Lösung in Natriumcarbonat, Natriumnitrit und andere Producte.

Bei Zusatz von Natriumnitromethan zu verdünnten Säuren wird wohl zunächst das Product



entstehen, welches dann durch intramolekulare Reaction vorwiegend in $\text{O}=\text{C}=\text{NOH}$, $\text{CH}_2=\text{NOH}$, resp deren Spaltungsproducte, zersetzt wird. Es tritt aber auch, wenn nur in ganz untergeordneter Menge, Spaltung in $2\text{CH}_2\text{O}$ und N_2O ein — eine Zersetzung, die bei den höheren Nitroparaffinsalzen der Hauptvorgang ist.

²⁷⁾ Das zunächst vorübergehend gebildete Knallnatrium,



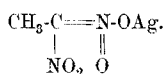
muss sofort durch überschüssiges Nitromethannatrium in $\text{O}=\text{C}=\text{NONa}$ übergeführt werden, indem sich $\text{CH}_3=\text{NONa}$ bildet; wenigstens konnte auf keine Weise Nitromethannatrium durch Abspaltung von Wasser in Knallnatrium übergeführt werden — was bei der grossen Neigung dieses Salzes Sauerstoff aufzunehmen fast selbstverständlich ist.

Die mitgetheilten, sehr auffallenden, durch intramolekulare Oxydation bewirkten Spaltungen der Nitroparaffinsalze finden noch weiter unten ihr vollständiges Analogon, denn auch Aether von der allgemeinen Formel



zersetzen sich durch intramolekulare Oxydation in R-CH=NOH und CH₃-CH=O resp. CH₂O.

III. Einwirkung von Alkyljodüren auf Dinitroäthansilber,



Darstellung von Dinitroäthan. Nach vielen Versuchen hat sich folgende Darstellungsmethode von Dinitroäthan²⁸⁾ als die zweckmässigste gezeigt: 50 g Bromnitroäthan (Siedepunkt 140°—145°, nach der Methode von Tscherniak²⁹⁾ dargestellt), 50 ccm Alkohol und eine Lösung von 56 g Kaliumnitrit in 56 ccm Wasser wurden in einem Schüttelapparate 24 Stunden lang lebhaft geschüttelt. Es scheidet sich allmählich Dinitroäthankalium in gelben Krystallen ab, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, sofort genügend rein sind.

Die Ausbeute beträgt 13—14 g Salz, welches in warmem Wasser aufgelöst mit Silbernitrat (ein Molekül) behandelt wurde. Das in gelben, glänzenden, schweren Blättchen ausfallende Silbersalz wurde abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

ter Meer hat schon das Verhalten dieses Salzes gegen Jodmethyl studirt³⁰⁾ und ein Oel erhalten, welches, mit alkoholischem Kali behandelt, zum Theil in Dinitroäthankalium

²⁸⁾ ter Meer, diese Annalen **181**, 6; Chancel, Jahresbericht 1883, 1079.

²⁹⁾ Diese Annalen **180**, 126.

³⁰⁾ Diese Annalen **181**, 16.

zurückverwandelt wurde. In der letzten Zeit hat Duden das Verhalten von Dinitromethansilber gegen Alkyljodüre studirt³¹⁾ und nachgewiesen, dass es z. B. durch Methyljodür in Dinitroäthan übergeführt wird.

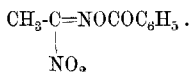
Der Vorgang bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf Dinitroäthansilber resp. Dinitromethansilber ist aber viel complicirter als ter Meer und Duden gedacht haben; die sehr merkwürdige und eigenthümliche Reaction wird durch die folgenden Versuche vollkommen klargelegt.

Es wurden langsam unter Kühlung mit Wasser 50 g Dinitroäthansilber in 100 g Jodmethyl eingetragen, wobei rasche Umsetzung in Jodsilber eintritt. Gegen Ende der Reaction bemerkt man einen sehr starken Geruch nach Formaldehyd. Nach einstündigem Stehen wurde Aether hinzugesetzt, vom Jodsilber abfiltrirt und darauf der Aether und überschüssiges Jodmethyl durch Erhitzen bis auf 50° unter vermindertem Druck grösstentheils entfernt. Der Rückstand wurde mit Aether aufgenommen, diese Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, die stark roth gefärbte alkalische Lösung sofort mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Aether extrahirt. Die beiden ätherischen Lösungen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck von Aether befreit, hinterliessen 10,1 g neutrale und 9 g saure Producte. Das saure ölige Product scheidet beim Stehen an der Luft Aethylnitrolsäure in Krystallen aus (1 g) und das zurückbleibende Oel gab beim Behandeln mit alkoholischem Kali 5,3 g Dinitroäthankalium, welches abfiltrirt wurde; aus dem tief roth gefärbten Filtrat wurden beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether noch 0,4 g Aethylnitrolsäure erhalten. Die bei obiger Reaction gebildeten sauren Producte bestehen somit aus Dinitroäthan und Aethylnitrolsäure. Letztere schmolz bei 88° und war vollkommen identisch mit einem aus Nitro-

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3003.

äthan dargestellten Präparat³²⁾; sie bildet mit Benzoylchlorid³³⁾ ein schönes unlösliches Benzoat.

Aethylnitrolsäurebenzoat,



12,1 g Aethylnitrolsäure, in 46 ccm Natronlauge (10 pC.) gelöst und mit 16,4 g Benzoylchlorid geschüttelt, gaben 21,6 g rohes Benzoat (berechnet 24,2 g). Aus Benzol und aus Alkohol je zweimal umkrystallisirt bildet das Benzoat farblose, flache Nadeln vom Schmelzp. 135°. Es ist leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, sehr schwer dagegen in Aether, nicht in Wasser; beim Stehen mit Natronlauge wird es langsam in Benzoësäure und Aethylnitrolsäure gespalten.

0,1585 g, bei 70° getrocknet, gaben 0,3001 CO₂ und 0,0604 H₂O.

0,1995 g gaben 24 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₈ N ₂ O ₄	Gefunden
C	51,92	51,64
H	3,85	4,23
N	13,46	13,84

Das in Alkalien unlösliche Product (10,1 g) erwies sich ebenfalls als ein Gemisch zweier Körper. Dasselbe wurde zunächst mit Wasserdampf destillirt, wobei alles bis auf eine Spur gelber, klebriger Substanz überging; die ersten Portionen des Destillats enthielten Oeltropfen, welche nicht fest wurden, während die letzten Theile im Kühlrohre erstarrten, sodass schon auf diese Weise eine Trennung der beiden Substanzen zu erreichen wäre. Das Gesamtdestillat wurde mit Aether extrahirt und aus der ätherischen Lösung nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Trocknen mit Chlorcalcium der Aether wieder abdestillirt; die rückbleibenden 9,2 g Oel

³²⁾ Diese Annalen **175**; 94; **181**, 2.

³³⁾ Baumann und Udranzsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2744.

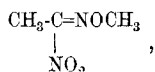
wurden unter vermindertem Druck fractionirt. Die erste Fraction siedete bei 78—85° unter 30 mm Druck und war ölig; sobald das Destillat anfang zu erstarren, wurde die Destillation unterbrochen, der Rückstand (4,25 g) erstarrte beim Erkalten vollständig; er wurde auf einen Thonteller gebracht, mit wenig Ligroin gewaschen und so 2,8 g völlig reines β -Dinitropropan vom Schmelzpt. 55° erhalten, vollkommen identisch mit dem von V. Meyer und Locher³⁴⁾ dargestellten.

0,2185 g, im Vacuum über H₂SO₄ getrocknet, gaben 0,2141 CO₂ und 0,0941 H₂O.

0,2272 g, im Vacuum über H₂SO₄ getrocknet, gaben 43,5 ccm Stickgas bei 24° und 753 mm Druck.

	Berechnet für (CH ₃) ₂ C=(NO ₂) ₂	Gefunden
C	26,86	26,72
H	4,48	4,79
N	20,90	21,27

Das niedrig siedende (nicht ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck) und mit Wasserdampf leichter flüchtige Oel wurde nicht analysirt, da es noch Spuren von Dinitropropan enthielt; dass dasselbe aber aus Aethylnitrolsäuremethylester,



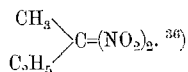
besteht, ist sehr wahrscheinlich und wurden einige Versuche angestellt, diese Substanz direct aus äthylnitrolsaurem Silber oder Blei mittelst Jodmethyl darzustellen, welche jedoch wegen der grossen Zersetzlichkeit der äthylnitrolsauren Salze durch Wasser³⁵⁾ erfolglos waren.

Setzt man unter Kühlung Dinitroäthansilber (11 g) zu 50,5 g Jodäthyl, so tritt sehr rasch Umsetzung ein und gegen Ende tritt ein sehr starker Geruch nach Acetaldehyd auf. Es entstehen saure und neutrale Producte; die Gegenwart von

³⁴⁾ Diese Annalen **180**, 147.

³⁵⁾ V. Meyer, diese Annalen **175**, 103.

Aethylnitrolsäure und Dinitroäthan in dem sauren Theile wurde wie oben nachgewiesen. Das neutrale Reactionsproduct war ein Gemisch, welches zwischen 105—130° bei 30 mm Druck siedete. Die entstandene Menge war zu gering, um genauer untersucht zu werden, doch siedete ein Theil unter gewöhnlichem Druck bei etwa 200° und besteht somit sehr wahrscheinlich aus β -Dinitrobutan

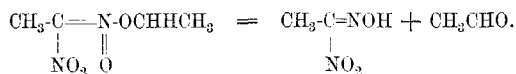


Die Vorgänge bei der Einwirkung von Jodmethyl resp. Jodäthyl auf Dinitroäthansilber sind auf Grund der erhaltenen Resultate die folgenden:

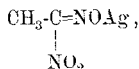
I. Directe Ersetzung des Metalls (Hauptreaction).



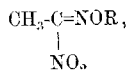
Die zunächst entstandenen Aether sind sehr unbeständig und ganz wie die Nitromethansalze, $\text{CH}_2=\text{NOOM}$, starke Oxydationsmittel; es tritt deshalb hier ebenfalls eine intramolekulare Oxydation ein unter Bildung von Formaldehyd resp. Acetaldehyd und Aethylnitrolsäure, nach der Gleichung:



Die entstandene Aethylnitrolsäure reagirt dann auf im Ueberschuss vorhandenes Dinitroäthansilber unter Freimachung von Dinitroäthan und Bildung von äthylnitrolsaurem Silber,



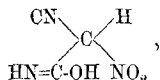
welches mit dem Alkyljodür Alkylester der Aethylnitrolsäure,



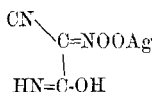
erzeugen kann.

³⁶⁾ V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 701.

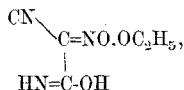
Dass diese Erklärung des Vorganges richtig ist, folgt ferner mit Sicherheit aus folgender Thatsache: die Fulminursäure ist, wie in der nachfolgenden Abhandlung gezeigt wird, mit Nitrocyanacetamid,



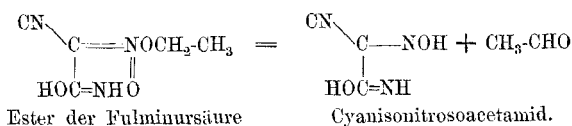
identisch. Behandelt man das Silbersalz dieser Säure



mit Jodäthyl, so entsteht unter directer Ersetzung des Metalls der Ester

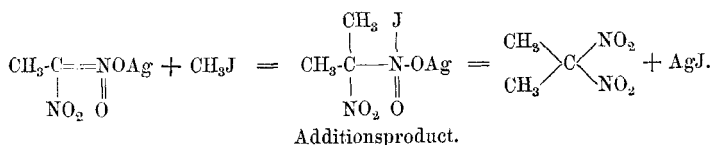


welcher in diesem Falle existenzfähig ist. Diese Substanz ist aber auch sehr unbeständig und zeigt, genau wie die oben angenommenen Zwischenproducte und wie auch die Nitromethansalze, grosse Neigung zur intramolekularen Oxydation. Beim Kochen mit Wasser tritt glatte Spaltung in Acetaldehyd und Cyanisonitrosoacetamid ein (siehe nachfolgende Abhandlung):



Diese Spaltung ist der obigen vollkommen analog.

Die Entstehung von β -Dinitropropan aus Dinitroäthansilber und Jodmethyl ist sehr wahrscheinlich durch eine Addition von Jodmethyl an das Dinitroäthansilber zu erklären:

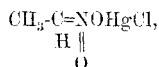


Es sind jetzt so viele Fälle³⁷⁾ bekannt, wo auch bei Umsetzungen von Silbersalzen mit Jodalkylen resp. Säurechloriden keine directe oder auch nur theilweise eine directe Ersetzung des Metalls stattfindet, sodass diese Erklärung keineswegs unwahrscheinlich ist — besonders wenn man das merkwürdige Verhalten des Knallsilbers gegen Schwefelwasserstoff und Salzsäure (nachfolgende Abhandlung) berücksichtigt.

Die Entstehung von Formaldehyd, Aethylnitrosäure, Dinitroäthan, β -Dinitropropan und eines fünften Körpers, wahrscheinlich Aethylnitrosäuremethylester, bei der Behandlung von Dinitroäthansilber mit Jodmethyl ist somit völlig aufgeklärt.

IV. *Einwirkung von Säurechloriden auf Nitroparaffinsalze.*

Die früheren Versuche³⁸⁾ der Behandlung von Nitromethannatrium und Nitroäthannatrium mit Chloracetyl und Benzoylchlorid haben zu keinem positiven Resultate geführt; zwar hat Kissel³⁹⁾ gezeigt, dass bei dieser Reaction Dibenzhydroxamsäure resp. Diacethydroxamsäure entstehen, diese können aber nur einer vollkommenen Zersetzung des Nitroparaffins ihre Entstehung verdanken. Auch ich habe lange Zeit vergebliche Versuche in dieser Richtung mit Chloracetyl, Chlorbenzoyl, sowie auch mit Chlorkohlensäureäther angestellt; man erhält neutrale und saure Producte, welche weder fest werden noch unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillirt werden können. Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Einwirkung von Chloracetyl und Benzoylchlorid auf Nitroäthanquecksilberchlorid,



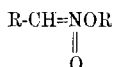
³⁷⁾ Diese Annalen **270**, 329, 331; **276**, 232; **277**, 73; der Versuch mit Silberacetylaceton ist von Dr. Curtiss im hiesigen Laboratorium in grösserem Maassstabe ausgeführt und beide Producte sind analysirt worden.

³⁸⁾ Meyer und Rilliet, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1030; **6**, 1168.

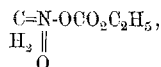
³⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, Ref. 727 und 1574.

erhalten: beide Reagentien, und namentlich das Acetylchlorid, wirken explosionsartig auf dieses Salz ein, weshalb man die Umsetzung in der Kälte in absolut ätherischer Lösung ausführen muss.

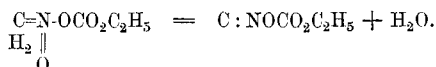
Die obigen mit Dinitroäthansilber erhaltenen Resultate, welche gezeigt haben, dass neutrale Aether von der Constitution



sehr starke Oxydationsmittel sein können, muntern zu einem erneuten Studium der Einwirkung von Säurechloriden auf Nitroparaffinsalze auf, und werden Versuche in dieser Richtung in der nächsten Zeit wieder aufgenommen werden. Von grossem Interesse namentlich ist das Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen Nitromethannatrium; es ist zu erwarten, dass hierbei zunächst der Aether,



entstehen wird, welcher durch intramolekulare Umsetzung nur Wasser abspalten kann, unter Bildung von Carbyloximkohlen- säureäther:



Diese Substanz wird dann sehr wahrscheinlich durch $\text{CH}_2=\text{NOOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zu Kohlendioxydoximkohlen- säureäther, $\text{O=C=NOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, oxydirt werden unter gleichzeitiger Bildung von $\text{CH}_2=\text{NOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Schlussbemerkungen.

Durch die mitgetheilten Versuche, welche mit aller Schärfe beweisen, dass in den Nitroparaffinsalzen das Metall an Sauer- stoff gebunden ist, wird die Hypothese, dass es organische Substanzen saurer Natur giebt, welche in ihren Salzen das Metall direct an Kohlenstoff gebunden enthalten, vollkommen beseitigt.

Dass diese Hypothese durchaus unlogisch ist, habe ich schon vor zwei Jahren gezeigt, und die Arbeiten, die ich in den letzten sechs Jahren ausgeführt habe, zeigen durch unbestreitbare experimentelle Beweise die Unrichtigkeit dieser Hypothese in allen Fällen, wo sie bis jetzt angewandt worden ist.

Die einzigen Fälle, wo man jetzt organische Substanzen kennt, die direct an Kohlenstoff gebundenes Metall enthalten, sind die Metallalkyle, die Metallcarbide und die Metallderivate der wahren Acetylenkörper. Niemand wird aber behaupten können, dass diese Substanzen Salze von Säuren sind. Das Acetylen z. B. ist keine Säure, denn es wird selbst von concentrirten Aetzalkalien nicht unter Salzbildung absorbirt; die eigenthümliche Entstehung der Acetylen-Metallderivate, so z. B. von Acetylsilber oder -Kupfer, beruht höchstwahrscheinlich auf einer Anlagerung von Metallhydroxyd an die im Acetylen vorhandene dreifache Bindung und darauffolgender Abspaltung von Wasser.

Was die Constitution der freien Nitroparaffine anbetrifft, so kann man, auf Grund der Versuche von Victor Meyer⁴⁰⁾, sowie auch auf Grund der von Bewad⁴¹⁾ ausgeführten Synthesen, die Gegenwart einer wahren Nitrogruppe in denselben kaum ernstlich bezweifeln.

Die von Geuther⁴²⁾, Kissel⁴³⁾, Alexejeff⁴⁴⁾ und Thomson⁴⁵⁾ für Nitroäthan vorgeschlagenen Formeln verdanken ihr Dasein hauptsächlich der merkwürdigen Spaltung des Nitroäthans durch concentrirte Salzsäure in Essigsäure und Hydroxylamin⁴⁶⁾. Diese Spaltung des Nitroäthans ist jetzt durch die obigen Versuche klargelegt. Es lagert sich einfach

⁴⁰⁾ Diese Annalen **171**, 1 u. s. w.

⁴¹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **48**, 346.

⁴²⁾ Diese Annalen **243**, 105.

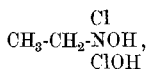
⁴³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. **14**, 40.

⁴⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, Ref. 874.

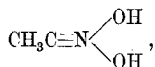
⁴⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **48**, 348.

⁴⁶⁾ V. Meyer und Locher, diese Annalen **180**, 163.

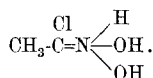
zunächst Salzsäure, ähnlich wie Natronlauge resp. Natrium-äthylat, an die Nitrogruppe an und man erhält



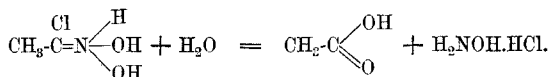
welches Salzsäure zuerst abspaltet,



und dann wieder in anderer Weise anlagert,



Dieses Product spaltet sich dann mit Wasser glatt in Essigsäure und Hydroxylamin,



Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. M. Ikuta in ganz ausgezeichneter Weise unterstützt worden, wofür ich ihm auch hier meinen wärmsten Dank ausspreche.

Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom;

von *J. U. Nef*¹⁾.

[Zweite Abhandlung²⁾.]

Wie zu erwarten war, zeigt sich das zweiwerthige Kohlenstoffatom in dem Methyl- resp. Aethylisocyanid chemischen Reactionen bedeutend zugänglicher als bei den aromatischen Isoocyaniden. Die Reactionen sind aber sonst den bei den aromatischen Körpern erhaltenen vollkommen analog, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

¹⁾ Der American Academy of Arts and Sciences in der Sitzung vom 9. Mai 1894 vorgelegt.

²⁾ Diese Annalen **270**, 267—335.