

Ueber die Ergebnisse dieser und ähnlicher Versuche hoffe ich der Chemischen Gesellschaft in nächster Zeit weitere Mittheilungen machen zu können.

114. A. Kekulé: Ueber eine Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure.

(Mittheilung IV. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

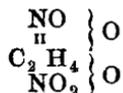
Nach allen bis jetzt vorliegenden Beobachtungen scheinen nur aromatische Substanzen die Fähigkeit zu besitzen, bei Einwirkung von Salpetersäure Nitroderivate zu erzeugen, und es scheint demnach, als setze das Entstehen derartiger Abkömmlinge eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome voraus. Da nun in allen wasserstoffärmeren Substanzen aus der Klasse der Fettkörper ebenfalls dichter gebundener Kohlenstoff angenommen werden muß, so schien es mir nicht ohne Interesse das Verhalten derartiger Körper gegen starke Salpetersäure zu untersuchen. Am ersten konnte substituierende Einwirkung noch bei dem Aethylen erwartet werden, weil in ihm nur doppelgebundener Kohlenstoff enthalten ist. Ich habe daher Aethylen zunächst auf reines Salpetersäurehydrat und dann auf ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken lassen.

Im ersteren Fall wurde stets eine beträchtliche Menge des Aethylens durch Oxydation zerstört; bei guter Abkühlung entging jedoch ein Theil des Kohlenwasserstoffs der Oxydation und bei Verdünnen mit Wasser schied sich ein ölförmiger Körper aus. Als ich dann durch ein mit Wasser kalt gehaltenes Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure längere Zeit Aethylen streichen ließ, sammelte sich an der Oberfläche ein gelb oder braungelb gefärbtes Oel in reichlichen Mengen. Das Oel wurde abgehoben, mit Wasser und kohlen-saurem Natron gewaschen, mit Wasserdampf destillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Reductionsversuche zeigten bald, daß kein Amidoäthylen (Vinylamin) und überhaupt keine kohlenstoffhaltige Base gebildet wird; daß vielmehr der Stickstoff in Form von Ammoniak austritt. Dies allein beweist, daß die Verbindung kein Nitroderivat, sondern vielmehr eine Aetherart ist, daß der Stickstoff also nur durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung steht. Die Analyse zeigte dann, daß die Substanz neben Aethylen die Elemente des Salpetersäureanhydrids enthält, so daß sie durch die empirische Formel $C_2 H_4 N_2 O_5$ ausgedrückt werden muß.

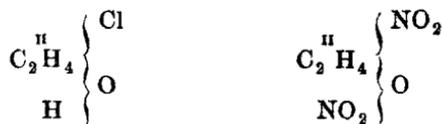
Die Verbindung ist ein farbloses Oel von 1,472 sp. Gew., sie riecht anfangs geistig, dann stechend; ihre Dämpfe greifen die Augen heftig an und erzeugen ein unangenehmes, aber rasch vorübergehendes Kopfweh. In trockenem Zustand ist die Verbindung nicht flüchtig, sie

stößt vielmehr schon weit unter dem Siedepunkt rothe Dämpfe aus. Mit Wasserdämpfen kann sie destillirt werden, aber ein großer Theil wird dabei zersetzt, indem unter Entweichen von salpetriger Säure und Stickoxyd Oxalsäure, Glycolsäure und etwas Glyoxylsäure gebildet werden. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Kochen mit Basen statt, nur ist die Oxydation weniger energisch und es wird viel Glycolsäure gebildet. Um nun bei der Verseifung die Oxydation zu vermeiden und so den Alkohol zu gewinnen, von dem sich die Verbindung herleitet, wurde ein Theil der Substanz mit Natronlauge und Natriumamalgam zusammengestellt, ein anderer mit wässriger Jodwasserstoffsäure zersetzt. Im ersteren Fall trat der Stickstoff als Ammoniak aus, im zweiten wurde wesentlich Stickoxyd gebildet; beide Zersetzungen lieferten Glycol.

Die Verbindung muß demnach als ein Aether des Glycols betrachtet werden, und man kann sie auffassen als salpeter-salpetrig-saures Glycol:



Man könnte sie auch mit dem Chlorhydrin vergleichen und als Salpetersäureäther des dem Chlorhydrin entsprechenden Nitrohydrins ansehen; sie könnte dann als salpetersaures Nitrohydrin bezeichnet werden:



Die erstere Auffassung scheint mir vorläufig den Vorzug zu verdienen, insofern der zweiten leicht der Gedanke unterlegt werden könnte, als stände die mit dem Chlor des Chlorhydrins (Monochloräthylalkohol) verglichene NO_2 -Gruppe durch Stickstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung (Salpetersäure-Nitroäthyläther), was, wie mir scheint, nicht angenommen werden kann.

115. A. Kekulé: Ueber Phenolsulfosäure und Nitrophenolsulfosäure. (Mittheilung V. aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Vor etwa zwei Jahren habe ich nachgewiesen, daß bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Sulfosäuren erzeugt werden, die ich als Phenolparasulfosäure und Phenolmetasulfosäure unterschied. Einige Monate später erschien eine Untersuchung über