

153. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Vierter Theil.)

(Vorläufige Mittheilung. Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

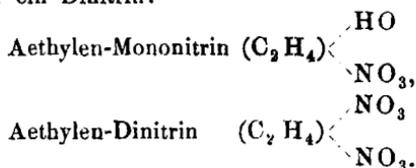
Ueber verschiedene Salpetersäure-Aether.

Der Zweck dieser Mittheilung ist der, die äthererzeugende Wirkung kennen zu lehren, die ganz starke Salpetersäure auf verschiedene zusammengesetzte mehratomige Alkohole, Säuren und Aether ausübt. Man weiss, wie sehr schwierig die Einwirkung der Salpetersäure HNO_3 auf einatomige Alkohole zu mässigen ist; merkwürdig ist es, dass diese Einwirkung viel weniger lebhaft und stürmisch im Allgemeinen auf die zusammengesetzten mehratomigen ist.

Salpeteräther des Aethylglycols.

Man kennt bis jetzt nur die Einwirkung der Salpetersäure auf die Glycole als Oxydationsmittel; man hat Salpeteräther oder salpetrige Aether von allen Alkoholen dargestellt, nur nicht von den zweiatomigen; es schien mir daher nützlich und interessant, diese Lücke auszufüllen.

Die Glycole müssen in ihrer Eigenschaft als zweiatomige Alkohole zwei Nitroderivate durch Vertretung von einem oder zwei Wasserstoffatomen durch die Nitrogruppe NO_2 bilden können, entweder ein Mononitrin- oder ein Dinitrin:



Das Aethylglycol ist das einzige, das mir zur Verfügung stand und an dem ich die Derivate studiren konnte.

Aethylen-Dinitrin $(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NO}_3)_2$.

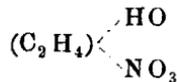
Glycol verbindet sich, indem es in Lösung geht, mit rauchender Salpetersäure unter Freiwerden von lebhafter Wärme, es ist daher nöthig, mit einer Kältemischung von Eis und Salz gut abzukühlen. Hierbei entwickelt sich beim Gas. Beim Zufügen von concentrirter Schwefelsäure scheidet sich das Glycol-Dinitrin in Form von öligen Tropfen aus, welche in flüssiger Schicht oben auf dem Gemisch der beiden Säuren schwimmen.

*) Es unterliegt keinem Zweifel, dass man zugleich das Dinitro-Aethylen durch die directe Verbindung des ersten Oxydes des Aethylen $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}$ auf concentrirte Salpetersäure erhalten wird. Ich habe diese Reaction nicht ausgeführt aus Mangel an Material. (Siehe diese Ber. Jahrg. III., S. 348; Verbindung des Epichlorhydrins $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{ClO}$ mit Salpetersäure.)

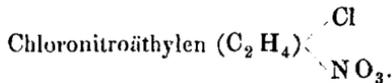
Man erhält den Körper leichter*), wenn man in sehr kleinen Portionen das Glycol in das Gemisch von Schwefelsäure H_2SO_4 und von Salpetersäure HNO_3 , das stark abgekühlt ist, hineingiesst; man schüttelt sodann und alsbald schwimmt das Product in Form eines schwach gelblichen Oels oben auf; darauf giesst man das Ganze in eine grosse Menge kalten Wassers. Das Glycol-Dinitrin schlägt sich sogleich nieder als dick flüssiges, farbloses Oel, das man mit Wasser und kohlensaurem Natron auswäscht und alsdann über Chlorcalcium destillirt.

Das Glycol-Dinitrin ist ein ziemlich dickflüssiges Oel, heller als Wasser, von unangenehm süsslichem Geschmack, ohne Geruch etc. Der Körper ist in jeder Hinsicht dem Nitroglycerin analog, sehr leicht brennbar; er brennt lebhaft bei Einwirkung einer schwachen Hitze mit einer sehr leuchtenden Flamme, mit einer Art Explosion. Er verhält sich wie das Nitro-Glycerin bei Einwirkung von unterjodiger Säure, Schwefelwasserstoff-Ammoniak und kaustischem Kali etc.

Nicht direct kann man das Mononitroäthylen

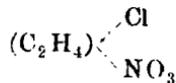


erhalten; ich habe es daher durch Chloronitroäthylen ersetzt.

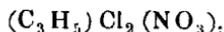


Das Monochlorhydrin des Glycols verhält sich gegen Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wie das Glycol selbst; aber die Reaction ist viel weniger energisch und das Freiwerden von Wärme weniger auffallend; nichts desto weniger muss man in der Kälte die Reaction vor sich gehen lassen. Ich habe diesen Körper wie die Dinitro-Verbindung dargestellt.

Das Chloronitroäthylen



ist gleichfalls ein öhger Körper, aber wenig dickflüssig, beweglich; heller als Wasser, in dem es unlöslich ist. Seine Eigenschaften sind ganz analog denjenigen des Dichloromononitroglycerins

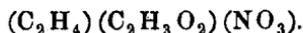


das ich schon früher beschrieben habe.)*

Das Monacetyläthylen verwandelt sich in Aether unter denselben

*) Diese Ber. Jahrg. III., S. 349.

Bedingungen, wie das Chlorhydrin des Glycols, indem es ein analoges Product giebt, das Acetonitroäthylen



Man sieht, dass, wie man es erwarten musste, überhaupt das Glycol und seine Derivate sich gegen Salpetersäure, abgesehen von der Heftigkeit der Einwirkung, fast wie das Glycerin und dessen Derivate verhalten, indem sie vergleichbare Producte geben.*)

II. Salpeteräther der Alkohol-Säuren.

Säuren, wie die Glycolsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinstein-säure etc., deren Atomigkeit grösser ist, als die Basicität, die zugleich Säuren und Alkohole sind, müssen mit freien Säuren, wie die Alkohole selbst, wahre Aether geben. Von diesen verschiedenen Aetherderivaten kennt man die gechlorten und gebromten etc., die essigsäuren und benzoesauren etc., aber die Salpeteräther sind wenig bekannt.

Der einzige Salpeteräther einer Alkoholsäure, der bis jetzt bekannt ist, ist der Dinitroäther der Weinsteinsäure $C_4H_4(NO_2)_2O_6$, auch als Nitroweinsteinsäure des Hrn. Dessaignes bekannt; aber dieser Körper hat bis jetzt wenig die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt und findet meistens nicht seine natürliche Stellung und seine wahre Deutung in den chemischen Lehrbüchern.

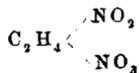
Ich habe nachgewiesen, dass, ebenso wie die mehratomigen Alkohole die Alkoholsäuren im Allgemeinen sich sehr leicht unter der Einwirkung der stärksten Salpetersäure in Aether verwandeln.

Anstatt die Säuren selbst anzuwenden, habe ich ihre Aethyläther gebraucht; die Reaction verläuft glatter und das Product ist leichter zu reinigen.

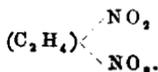
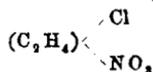
*) Die bis jetzt bekannten salpetersauren Derivate oder Nitroderivate des Aethylens sind:

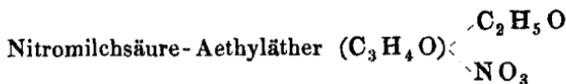
- $C_2H_4(NO_2)_2$ oder das Nitrit des Aethylens, dargestellt von Hrn. Seménoff durch directe Verbindung von Aethylen mit wasserfreier Untersalpetersäure.
- $C_2H_4(N_2O_5)$ dargestellt im vorigen Jahre von Hrn. Kekulé (siehe diese Ber. Jahrg. II., S. 329) durch Einwirkung von Aethylen auf Salpetersäure oder auf ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Dieser Körper kann angesehen werden als Nitronitrosoäthylenäther

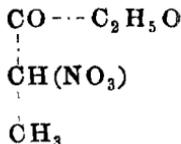


der zugleich correspondirt der Untersalpetersäure und der Salpetersäure. Man kann ihn auch mit dem Chloronitrin, welches wir oben beschrieben haben, vergleichen, in dem Chlor an Stelle von NO_2 gesetzt ist





oder

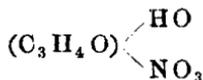


Der Milchsäureäther verhält sich gegen rauchende Salpetersäure und ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wie das Glycol und das einfach gechlorte Glycol; nur ist die Reaction noch weniger lebhaft, als mit dem letzten Körper; es ist auch nicht nöthig, so energisch abzukühlen.

Der erwähnte Aether erwärmt sich schwach in Salpetersäure, ein Zufügen von Schwefelsäure scheidet den entstandenen Nitromilchsäureäther in Form einer obenauf schwimmenden öligen Schicht aus.

Ich habe diesen Aether wie die des Glycols dargestellt, indem ich den Milchsäure-Aether in das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure hineingoss, das zweckentsprechend durch kaltes Wasser abgekühlt wurde; die Behandlung und die Reinigung ist genau der oben angegebenen gleich. Das Product wurde mit Chlorcalcium behandelt und destillirt.

Diese Reaction verläuft ganz glatt, sie bewerkstelligt sich schnell und leicht; ich betrachte sie als einen wahren, höchst belehrenden Vorlesungsversuch für die Theorie und die Eigenschaften der mehratomigen Säuren. Der Milchsäure-Nitroäther ist eine klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch, wie die des gewöhnlichen Salpeteräthers, von süßem und zugleich stechendem Geschmack, viel dichter als Wasser. Seine Dichtigkeit ist bei $+13^\circ = 1,1534$; er siedet ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden bei 178° unter gewöhnlichem Druck. Die Milchsäure selbst ist auch fähig durch Salpetersäure ätherificirt zu werden; ihre Lösung in dem Gemisch dieser Säure mit Schwefelsäure bewirkt, wenn man sie in eine grosse Menge kalten Wassers giesst, einen Niederschlag eines dicken, sehr dichten, farblosen Oels, welches die Nitromilchsäure



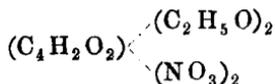
ist.

Nitroapfelsäures und nitroweinsteinsaures Aethyl.

Der Apfelsäure- und Weinsteinsäure-Diäthyläther lösen sich gleich unter schwacher Erwärmung in rauchender Salpetersäure; ihre Lösungen in einem Gemisch von starker Salpetersäure und starker Schwefelsäure

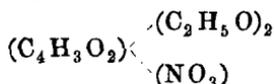
bewirken, wenn sie in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen werden, die Niederschläge von gebildetem nitroapfelsauren, resp. nitroweinsteinsauren Aether in der Form dickflüssiger Oele. Diese Körper wurden nach der oben angegebenen Weise gereinigt.

Der nitroweinsteinsäure Aether



frisch bereitet, ist ein öliger, sehr dickflüssiger Körper, welchen man nur auf 46° erwärmt filtriren kann. Seine Dichte ist gleich 1,2778, nach einiger Zeit nimmt er feste Form an, die aus krystallinischen Nadeln gebildet ist. Aus seiner Lösung in absolutem Alkohol oder Aether krystallisirt er bei freiwilliger Verdunstung in Prismen oder in Nadeln, welche sich unregelmässig gruppiren; er schmilzt bei 45–46°.

Der nitroapfelsäure Aether



ist ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Oel von schwachem, nicht süßem, stechendem Geschmack, er erstarrt noch nicht bei 10° unter Null. Seine Dichte ist bei + 16° = 1,2024.

Diese Aether, der nitroapfelsäure und der nitroweinsteinsäure, sind fest; in der Hitze zersetzen sie sich unter Ausgabe von salpetrigen Dämpfen.

Sie verhalten sich, ebenso wie der nitromilchsäure Aether, gegen kaustische Alkalien, und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, gleich den gewöhnlichen Salpeteräthern.

Man weiss, mit welcher Leichtigkeit die Schwefelsäure die Nitroweinsteinsäure im festen Zustande aus ihrer Lösung in Salpetersäure fällt; nicht ebenso verhält sich die Apfelsäure. Dieser Körper löst sich wohl in starker Salpetersäure, aber ein Zusatz von Schwefelsäure bewirkt keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von kaltem Wasser in grossem Ueberschuss.

Ich beabsichtige zunächst, die Einwirkung der Cyansäure auf die Aether der Alkohol-Säuren zu prüfen, besonders auf den Milchsäureäther; ich hoffe hierdurch zu interessanten Resultaten für die Theorie der Harnsäure-Verbindungen zu gelangen.

Loewen, 22. Mai 1870.

154. C. W. Blomstrand: Bemerkungen über die Elemente.

(Eingegangen am 24. Mai.)

„In einer factischen Anleitung eine sicherere Stütze findend als in einer selbst gemachten Voraussetzung“ leitete Berzelius aus den