

Sitzung vom 13. Mai 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung kommen zur Wahl

- 1) als einheimisches Mitglied
Hr. Ernst Schmidt, Dr. phil., Berlin;
- 2) als auswärtige Mitglieder
die Herren: \int ,

Carl Aoby, Dozent, Bern,
B. S. Burton, Paris,
L. Erckmann, Chemiker, Alzey,
E. Jäger, stud. chem., Strassburg.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Verhandlungen der Berliner Medicinischen Gesellschaft 1866, 67, 68 (mit dem Wunsche des Austausches gegen die „Berichte“.)
 - 2) Bericht über die Kohlen-Lager im Zailly-Thale, den Eisenerz-Bergbau bei Gyalar und den Hüttenbetrieb der ungar. Regierung bei Vayda Hanyad in Siebenbürgen von Frédéric Weil.
 - 3) Tommasi, Separat-Abdrücke.
-

Mittheilungen.

108. Victor Meyer und O. Stüber: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe.

(Nach Mittheilung von Hrn. R. Meyer in der Sitzung eingegangen am 6. Mai.)

Erste Mittheilung. Ueber das Nitroäthan.

Die wenigen Nitroverbindungen, welche bisher in der Fettreihe bekannt sind, die Nitroderivate des Acetonitrils, ferner das Chlorpikrin, Nitroform und die diesen nahe stehenden Körper, so wie die kaum untersuchten Nitroderivate der Propionsäure und Valeriansäure, stehen ziemlich vereinzelt im System der Chemie der Fettkörper. Eine Methode zur Einführung der Nitrogruppe, wie wir eine

solche von grösster Allgemeinheit in der aromatischen Reihe besitzen, war in der Fettreihe bisher nicht vorhanden und die wenigen hier bekannten Verbindungen entstehen daher nicht durch einfache Reactionen, sondern auf mehr oder weniger complicirte Weise, welche Verallgemeinerungen kaum zulässt. Wir kennen freilich in der Fettreihe die Klasse der Salpetrigsäureäther, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach mit den Nitroverbindungen übereinstimmen; allein, dass diese Körper einer ganz andern Klasse von Verbindungen angehören als die wahren Nitroverbindungen, ergibt sich in schlagender Weise aus dem Verhalten derselben gegen nascirenden Wasserstoff, durch welchen sie in Ammoniak und Alkohol gespalten werden, während die Nitroverbindungen, da in ihnen der Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff zusammen hängt ($O, N \dots C, H_2$), Aminbasen liefern. Es folgt hieraus, dass in den Salpetrigäthern das Alkoholradical unmittelbar mit Sauerstoff verbunden ist; wie die Formel $C, H_2 \dots O \dots NO$ ausdrückt, da sonst die Bildung von Alkohol nicht zu erklären und statt dessen die der Aminbase, oder, bei etwa eintretender Spaltung, des Kohlenwasserstoffs (C, H_2) zu erwarten wäre.

Es liess sich daher die Existenz einer Reihe den Salpetrigäthern isomerer Verbindungen vorhersehen, welche als die wahren Nitroderivate der Sumpfgasreihe anzusehn wären, und wir haben schon in einer vorläufigen Mittheilung^{*)} angegeben, dass wir in der Einwirkung des salpetrigsauren Silbers auf Jodäthyl eine Methode zur Darstellung jener neuen Reihe gefunden haben. Wir hatten unsere Versuche zuerst in der Amylreihe begonnen, da wir bei der grossen Flüchtigkeit des Salpetrigäthers der Aethylreihe (Siedepunkt $+16^\circ C.$), welchem das zu erwartende Isomere möglicherweise ähnlich sein konnte, eine Unterscheidung durch den Siedepunkt für schwieriger hielten, als in der weniger flüchtigen Amylreihe. Nachdem wir indessen hier die grosse Siedepunktdifferenz (circa $50^\circ C.$) kennen gelernt hatten, welche die neue von der bisher bekannten Verbindung unterscheidet, wandten wir uns zur Untersuchung der Aethylreihe, über deren erste Ergebnisse wir im Folgenden berichten:

Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigsaures Silber.

Jodäthyl, auf trocknes salpetrigsaures Silber^{**)} gegossen, geräth sogleich in lebhaftes Kochen; gleichwohl haben wir zur Vollendung der Reaction jedesmal die Mischung noch einige Stunden im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Das gebildete Produkt wird im Oelbade abdestillirt und sodann durch Rectification gereinigt.

^{*)} Diese Berichte V, S. 208.

^{**)} Das Silbernitrit wurde stets durch Fällung bereitet. Es ist zu bemerken, dass Bromäthyl, selbst bei anhaltendem Kochen, in offenen Gefässen nicht auf salpetrigsaures Silber einwirkt.

Bei der Anstellung des entsprechenden Versuchs in der Amylreihe erhielten wir so ein Produkt, welches zu seiner Reinigung einer sehr lange fortgesetzten systematischen Fraktionirung bedurfte und welches wir trotzdem nicht in völlig reinem Zustande erhalten konnten. In der Aethylreihe dagegen vollzieht sich die Reinigung ohne die allergeringsten Schwierigkeiten; wird das Produkt mit eingesenktem Thermometer destillirt, so geht zuerst eine flüchtige, stark jodhaltige Flüssigkeit über, von der nachher die Rede sein soll; alsbald aber steigt das Thermometer über 100° und das nunmehr übergehende Produkt braucht nur noch ein- bis zweimal rectificirt zu werden, um völlig constant bei $111-113^{\circ}$ zu sieden. Das Produkt erwies sich vollkommen jodfrei, ergab dagegen bei der Kaliumprobe einen beträchtlichen Stickstoffgehalt; seine Zusammensetzung ist, wie nach seiner Bildungsweise zu erwarten war: $C_3H_5NO_2$, es ist also isomer mit dem salpetrigen Aethyl, von welchem es sich indessen durch einen um 96° C. höher liegenden Siedepunkt unterscheidet. Wir bezeichnen diese Verbindung, welche man sich ohne jede Schwierigkeit in beliebig grosser Menge völlig rein verschaffen kann, als Nitroäthan, und werden zeigen, dass dieser Name in der That dem Verhalten der Substanz durchaus entspricht. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C:	32,00	32,83
H:	6,67	6,91
N:	18,67	18,61.

Das Nitroäthan bildet eine vollkommen farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehm ätherartigem, eigenthümlichem Geruche. Mit Wasser ist es nicht mischbar und sinkt in demselben langsam unter. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0582 bei 18° C (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Es siedet vollkommen unzersetzt, wie erwähnt, bei $111-113^{\circ}$ C. (uncorrigirt). In einem Apparate, bei welchem sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Siedegefass befand, wurde der Siedepunkt bei $737,1^{\text{mm}}$ Barometerstand zu $113-114^{\circ}$ C. beobachtet. Der Dampf des Nitroäthans, selbst weit über den Siedepunkt erhitzt, detonirt nicht. Er ist entzündlich und verbrennt mit fahler Flamme.

Die Formel $C_3H_5NO_2$ und die Molekulargrösse wurden durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt, welche, im Hofmann'schen Apparate im Wasserdampfströme genommen, folgenden Werth ergab: (bezogen auf $H = 1$)

Dichte gefunden	Berechnet für $C_3H_5NO_2$.
36,9	37,5.

Bei der Untersuchung des aus salpetrigen Silber und Jod-
amyl entstehenden Produktes beobachteten wir geringe Mengen eines

zwischen 80 und 100° siedenden Produktes^{*)}, welches dem Siedepunkt und seinem erstickenden Geruche nach das gewöhnliche Amylnitrit (Siedepunkt 96° C.) zu sein scheint. Auch bei Ausführung der Reaction in der Aethylreihe findet eine entsprechende Erscheinung statt; es bildet sich stets eine gewisse Menge des gewöhnlichen salpetrigsauren Aethyls. Dasselbe ist bei seinem niedrigen Siedepunkt (+ 16° C) bei der gegenwärtig herrschenden Temperatur gasförmig und entweicht während der Reaction zum Theil als im Kühler sich nicht condensirendes Gas, welches in mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestülpten Reagensgläsern aufgefangen und an seinen charakteristischen Eigenschaften, dem Geruche, der leichten Entzündlichkeit, der intensiven, fahlen Flamme, mit der es verbrennt u. s. w., erkannt wurde. Ein anderer Theil des Aethylnitrits bleibt in der Flüssigkeit gelöst und ist in der oben erwähnten, jodhaltigen flüchtigen Flüssigkeit enthalten. Es gelang uns unter keinen Umständen das ganze Jodäthyl in die Reaction zu verwickeln, sondern stets war das bei der Rectification zuerst übergehende Produkt stark jodhaltig. Wir haben auf jede Weise versucht, das Jodäthyl vollständig auszubenten, doch immer vergeblich. Gleichviel ob wir die Mischung von Jodäthyl und Silbernitrit Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzen, ob wir einen Ueberschuss von Silbernitrit anwandten und dies langsam in kleinen Portionen in das (von selbst ins Sieden gerathende) Jodäthyl eintrugen, immer blieb etwa $\frac{1}{2}$ des Jodäthyls unangegriffen. Gleichzeitig beobachteten wir (im letzten Falle) in dem sich bildenden Jodsilber die Abscheidung einer gewissen Menge weisser nadelförmiger Krystalle, in welchen möglicher Weise die Ursache der nicht vollständig theoretischen Ausbeute zu suchen ist. Man weisse, dass bei Einwirkung von Jodüren auf Cyansilber das entstehende Carbylamin sich mit Cyansilber vereinigt; vielleicht sind jene Krystalle eine entsprechende Vereinigung von Salpetrigäther mit Silbernitrit, wodurch ein Theil des letzteren der Reaction entzogen und daher Jodäthyl übrig gelassen wird. Zu einer Untersuchung der Krystalle reichte die erhaltene Quantität nicht aus.

Die flüchtige Flüssigkeit, welche bei der Rectification des Produktes auftritt, ist ihren Eigenschaften nach wohl nichts anderes als eine Mischung von salpetrigsaurem Aethyl mit dem unangegriffenen Jodäthyl; sie enthält Stickstoff und Jod und riecht sowohl nach Jodäthyl als nach salpetrigsaurem Aethyl; sie beginnt bei der leisesten Erwärmung zu sieden und es entweicht zuerst Aethylnitrit; der Siedepunkt steigt ohne constant zu werden von 30 bis über 80°, um sich dann schnell zum Siedepunkt des Nitroäthans zu erheben und hier völlig constant zu bleiben. Da sich das Jodäthyl und Aethyl-

^{*)} Diese Berichte, I. c.

nitrit durch Fractioniren nicht trennen lassen, so vermutheten wir einen Augenblick, die Flüssigkeit sei eine Verbindung der beiden, doch macht es das Fehlen eines constanten Siedepunkts viel wahrscheinlicher, dass sie nur eine mechanische Absorption von Aethylnitrit in Jodäthyl ist.

Einwirkung von Eisen- und Essigsäure auf das Nitroäthan.

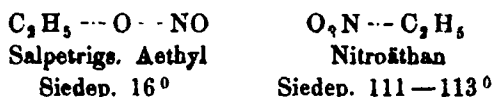
Wenn die Anschauung, die wir uns von der Constitution des Nitroäthans gebildet hatten, richtig war, so musste dasselbe bei der Reduction Amidoäthan (Aethylamin) liefern; der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Bei der Ausführung desselben empfiehlt es sich, die sogleich zu erwähnenden Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, da man dann das Aethylamin sofort völlig rein erhält, während dasselbe, wenn man die Reaction zu stürmisch verlaufen lässt, mit geringen Mengen von Zersetzungsprodukten verunreinigt ist.

Das Nitroäthan wird in einem Kolben mit einem Ueberschusse von Eisenfeilspähen versetzt, darauf Essigsäure und einige Tropfen Wasser hinzugefügt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, erwärmt man aber, so tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit in stürmisches Sieden geräth, wenn man nicht kühlt. Man taucht deshalb, sobald sich der Beginn der Reaction zeigt, den Kolben in kaltes Wasser und lässt die Reaction sich so langsam vollenden, dass die Flüssigkeit niemals siedet. Verfäbrt man in dieser Weise, so erhält man durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalilauge und Auffangen der Dämpfe in verdünnter Salzsäure ohne weitere Reinigung sogleich vollkommen reines salzsaures Aethylamin. Die Reaction verläuft äusserst glatt und liefert eine vortreffliche Ausbeute an Aethylamin; ihr Verlauf entspricht vollkommen der Reduction von Nitrobenzol zu Anilin. Das salzsaure Salz, auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, erstarrt beim Erkalten über Schwefelsäure zu einer prachtvollen, an der Luft äusserst zerflieaslichen Krystallmasse, in welcher sich zuweilen mehr als zolllange, mehrere Millimeter dicke, prismatische Krystalle abscheiden. Die Krystalle lösen sich leicht und vollständig in kaltem absolutem Alkohol, die wässerige Lösung derselben, mit Kali übersättigt, entwickelt stark ammoniakalisch riechende, sehr brennbare Dämpfe von reinem Aethylamin.

Das Platinsalz wurde in schönen, goldgelben perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die ohne weitere Reinigung analysirt wurden, und welche vollkommen den Habitus des Aethylaminplatinchlorids besaßen. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt:	39,29	38,92
C:	9,55	9,87
H:	3,18	3,41.

Diese Reaction beweist, dass das Nitroäthan in seiner Constitution den aromatischen Nitroverbindungen entspricht und seine Isomerie mit dem Salpetrigäther muss demnach durch die schon in unserer vorläufigen Mittheilung adoptirten Formeln ausgedrückt werden:



In Bezug auf die Constitution des Nitroäthans, wie der Nitroverbindungen überhaupt bleibt noch die Frage, ob in ihnen der Stickstoff drei- oder fünfwerthig anzunehmen ist; wir lassen diese Frage, als zur Zeit noch nicht spruchreif, unerörtert.

Aus der Bildung des Nitroäthans einen Schluss auf die Constitution des salpetrigsauren Silbers ziehen zu wollen ist nicht wohl möglich, da sich, wie wir gezeigt haben, beide isomere Aethyl-derivate gleichzeitig bilden; man könnte vielleicht vermuthen, dass im Molekül des Silbernitrits mehrere Gruppen NO_2 , Ag mit einander verbunden wären, von denen die eine die Gruppe $O_2N \text{---}$, die andere $ON \text{---} O \text{---}$ enthielte; eine Vorstellung, die, unter Annahme von 5 werthigem Stickstoff wenigstens, nicht unmöglich ist. Doch halten wir dieselbe keineswegs, namentlich da wir nichts über die Molekülgrösse des Salzes wissen, für irgend wie bewiesen und führen dieselbe nur an, um darauf hinzuweisen, dass die gleichzeitige Bildung beider Isomeren erklärbar ist, ohne intramolekulare Umlagerung anzunehmen, welche die Thatsachen umschreibt, anstatt sie zu erklären.

Einwirkung der Alkalien auf Nitroäthan.

In Kalilauge löst sich das Nitroäthan unter freiwilliger Erwärmung auf; dasselbe ist hier nicht mechanisch gelöst, denn obwohl es mit Wasserdämpfen äusserst flüchtig ist, lässt es sich durch Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung nicht entfernen. Uebersättigt man indessen mit verdünnter Schwefelsäure, so wird das Oel mit unveränderten Eigenschaften wieder abgeschieden. Dies Verhalten zeigt, dass das Nitroäthan schwach saure Eigenschaften besitzt und macht es wahrscheinlich, dass ein Theil des Wasserstoffs in demselben durch Metalle substituierbar ist. Diese Erscheinung ist nicht auffallend, denn wir wissen, dass das Nitroacetonitril (Knallsäure) und das Nitroform $CH(NO_2)_3$ ebenfalls durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten, und der Gedanke lag nahe, dem Knallsilber und dem Knallquecksilber entsprechende Derivate des Nitroäthans darzustellen. Dies ist uns indess bisher nicht gelungen. Die Kalilösung der Substanz ist zur Isolirung derartiger Verbindungen ungeeignet, da sie stets viel Kali im Ueberschuss enthält; andererseits sind die sauren Eigenschaften des Nitroäthans so schwach, dass dasselbe von Barytwasser selbst beim

Kochen nicht gelöst wird. In Ammoniak löst sich dasselbe dagegen beim Schütteln allmählig, allein die Hoffnung, so ein neutrales Salz darzustellen, erfüllte sich nicht, da durch die Einwirkung des Ammoniaks eine tiefere Zersetzung eintritt. Die frisch bereitete ammoniakalische Lösung scheidet zwar beim Übersättigen mit Salzsäure unverändertes Nitroäthan ab, allein man kann weder durch Eindampfen im Wasserbade noch durch Verdunstung mittelst eines Luftstromes ein Ammoniak Salz erhalten oder in der vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung mit den Salzen der schweren Metalle charakteristische Niederschläge erhalten. Versuche in dieser Richtung setzen wir fort.

Ein anderer Weg zur Isolirung von Metallderivaten des Nitroäthans schien sich in der Einwirkung von Natrium auf die Verbindung zu bieten. Sowohl von reinem als mit trockenem Benzol verdünntem Nitroäthan wird Natrium unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen und in ein blendend weißes Pulver verwandelt; als dasselbe indessen, um es zu trocknen, gelinde erwärmt ward, wurde es unter heftigem Knall und Zertrümmerung des Gefäßes zerstört. Auf dem Platinblech der Flamme genähert, verpufft es ebenfalls heftig. Es ist denkbar, dass hier eine dem Knallsilber analoge Verbindung vorliegt, weitere Versuche werden hierüber zu entscheiden haben; wir bemerken, dass sich während der Einwirkung des Natriums ein schwacher Geruch nach Ammoniakbasen bemerkbar macht, indem wohl ein Theil der Nitroverbindung amidirt wird. — Kalium, mit Nitroäthan zusammengebracht, entzündet sich augenblicklich und verbrennt mit ruhiger Flamme, wie wir bei der Prüfung der Substanz auf Stickstoff bemerkten.

Da der gewöhnliche Salpétrigäther durch Erhitzen mit Alkalien in salpétrige Säure und Alkohol zerfällt, so schien uns die Anstellung des entsprechenden Versuches mit Nitroäthan von Interesse, und wir erhitzen daher die Lösung desselben in starker wässriger Kalilauge einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Die Verbindung wird hierbei völlig zersetzt, allein nicht in glatter Weise. Es bilden sich reichliche Mengen von Ammoniak, während die alkalische Lösung salpétrige Säure enthält, die durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und an dem bräunlichen Dampfe, dem Geruche sowie den Reactionen mit Eisenvitriol, Jodkalium und Kaliumpermanganatlösung leicht erkannt wurde. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen eines pfeffermünzartig riechenden Oels; ob Alkohol gebildet wird, konnten wir nicht mit voller Sicherheit nachweisen, da wir denselben auf keine Weise ganz von dem ebenfalls in Wasser ziemlich löslichen und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oele trennen konnten.

Wir setzen die Untersuchung des Nitroäthans fort und werden namentlich unser Augenmerk auf die Darstellung dem Azobenzol ana-

loger Verbindungen richten. Gleichzeitig sind wir mit Versuchen zur weiteren Ausdehnung unserer Reaction beschäftigt.

Zum Schlusse möge noch folgende Beobachtung Platz finden: es ist nun mehrfach nachgewiesen, dass bei der Einwirkung der Jodüre auf Silberalze in manchen Fällen nicht die gewöhnlichen Aether, sondern neue isomere Verbindungen entstehen. (Vergl. Carbylamine). Es schien daher von Interesse, die Einwirkung von Jodüren auf andere Silberalze kennen zu lernen und aus diesem Grunde hat Herr C. Wurster im hiesigen Laboratorium einige Versuche in dieser Richtung begonnen. Vorläufig sei nur mitgetheilt, dass nach den Versuchen Desselben Jodäthyl auf salpetersaures Silber heftig einwirkt, dass aber die entstehende Verbindung, wie in diesem Falle zu erwarten, mit dem gewöhnlichen Salpetersäureäther identisch ist; dieselbe siedete bei 83—86°, besass den Geruch des Salpetersäureäthers und ihr Dampf zersetzte sich bei geringer Ueberhitzung unter Detonation. An der Identität kann daher nach diesen Eigenschaften nicht gezweifelt werden.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Mai 1872.

107. J. Landauer: Ueber die Anwendung der Schwefelwasserstoffreactionen bei Untersuchungen auf trockenem Wege.

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermana.)

Bei der grossen Bedeutung, welche die Reactionen des Schwefelwasserstoffs für die analytischen Untersuchungen auf nassem Wege haben, ist es auffallend, dass für die LÖthrohranalyse keine ähnliche Methode bekannt geworden ist.

Da ich auf einer längeren Reise häufig Veranlassung hatte, analytische Untersuchungen anzustellen, bei welchen mir nur das LÖthrohr zu Gebote stand, so trat mir dieser Mangel lebhaft vor Augen, und dieser Umstand veranlasste mich, ein Verfahren festzustellen, welches die Sulfidreactionen auch bei Analysen auf trockenem Wege zur Anwendung bringt.

Ich fand, dass das unterschweflige Natron diesem Zweck am besten entspricht.

Mischt man eine Metallverbindung mit gepulvertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und setzt das Gemisch auf einer Boraxperle der inneren LÖthrohrflamme aus, so treten die Schwefelwasserstoffreactionen deutlich hervor.

Diese Methode hat indessen den Uebelstand, dass leichtflüchtige Substanzen, wie Arsen- und Quecksilber-Verbindungen, nur unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmaassregeln Reactionen geben und dass die Färbung, welche der Perle durch die Heparbildung mitgetheilt wird, leicht zu Irrthümern Veranlassung giebt. Es ist deshalb