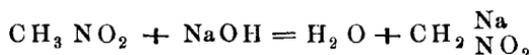


279. Victor Meyer und A. Rilliet: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Dritte Mittheilung.

(Mitgetheilt von V. Meyer; eingegangen am 11. December.)

In meiner vorigen, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Stüber veröffentlichten Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe*) habe ich unter Andern die Natriumverbindung des Nitromethans beschrieben und derselben auf Grund einer genau mit der Theorie übereinstimmenden Analyse die Formel: $\text{CH}_2 \overset{\text{Na}}{\text{NO}_2}$ beigelegt; bei wiederholten Darstellungen dieses Körpers (durch Fällen von Nitromethan mit alkoholischer Nitronlauge) fiel es uns auf, dass die Ausbeute jedesmal grösser war, als die durch die nachstehende Bildungs-gleichung angedeutete:



und dies legte die Vermuthung nahe, dass sich hierbei zunächst eine Alkoholverbindung $\text{CH}_2 \overset{\text{Na}}{\text{NO}_2} + \text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}$ bilde, die erst bei längerem Liegen über Schwefelsäure (dieser Behandlung war die analysirte Substanz unterworfen worden) in die alkoholfreie Verbindung $\text{CH}_2 \overset{\text{Na}}{\text{NO}_2}$ übergehe.

Diese Vermuthung wurde denn auch durch den Versuch bestätigt. Analysen, die mit nur kurzer Zeit über Schwefelsäure getrockneter Substanz angestellt wurden, führten zwar nicht genau, doch annähernd zu der Formel der obigen Alkoholverbindung; eine weitere Bestätigung der Annahme von „Krystallalkohol“ in der ursprünglich durch Fällung erhaltenen Substanz liefert die Einwirkung von Chloracetyl auf dieselbe, wobei ein unverkennbarer Geruch nach Essigäther auftritt. Ich muss übrigens bemerken, dass dies der einzige bisher von mir beobachtete Fall einer Alkoholbindung durch die Natriumverbindung eines nitrirten Kohlenwasserstoffes ist, und dass ich weder beim Natrium-Nitroäthan noch den Natriumverbindungen der nachher zu beschreibenden isomeren Nitropopane eine ähnliche Erscheinung beobachtet habe. Betreffs der Natriumverbindung des Nitromethans ist noch nachträglich zu bemerken, dass dieselbe, obwohl in verschlossenen Gefässen vollkommen beständig sich an der Luft rasch zersetzt, und dass auch ihre concentrirte wässrige Lösung nach einigen Minuten sich plötzlich von selbst unter Bräunung und starker spontaner Erhitzung zersetzt.

Unter den andern Metallverbindungen des Nitromethans, von

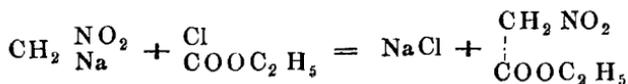
*) Diese Berichte V, S. 517.

denen wir früher bereits (l. c.) die Silber-, Blei-, Kupfer-, Quecksilberoxydul- und oxyd- und Eisenoxydverbindung erwähnten, beansprucht die Quecksilberoxydverbindung, welche man durch Fällung der Natriumverbindung mit Sublimatlösung als gelbes Pulver erhält, wegen ihrer ungeheuer explosiven Eigenschaften ein gewisses Interesse. Leider ist die Entdeckung desselben mit einem traurigen Unfall verknüpft. Mein Assistent, Herr A. Rilliet, hatte eine grössere Menge dargestellt in der Absicht, die Einwirkung organischer Jodüre auf dieselbe zu studiren und die ausgewaschene Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; als er eine kleine Menge der trocknen Substanz mit einem Glasstabe umrührte, fand eine furchtbare Explosion statt, welche ihm an den Händen und einem Auge erhebliche Verletzungen zufügte, so dass derselbe leider genöthigt ist, seine Thätigkeit im Laboratorium vorläufig einzustellen.

Bevor ich auf die Beschreibung weiterer Versuche über die nitrirten Fettkörper übergehe, will ich noch mit wenigen Worten einiger bis jetzt freilich noch nicht mit Erfolg zu Ende geführter Versuche gedenken, welche in der Absicht unternommen wurden, vom Natriumnitromethan ausgehend, die Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen zu bewirken. In der Hoffnung, das Nitroaceton, $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{NO}_2$ darzustellen, liess ich Chloracetyl auf die Natriumverbindung einwirken, welche, um die äusserst heftige Einwirkung zu mässigen, in absolutem Aether suspendirt war. Nach beendigter Reaction wurde Wasser zugefügt und so eine weissflockige Masse erhalten, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Eissessig unlöslich ist und bei hoher Temperatur verkohlt, ohne unzersetzt zu schmelzen. Dieselbe verbrennt auf dem Platinblech ohne Rückstand und enthält Stickstoff. Ihre Eigenschaften lassen es nicht wahrscheinlich erscheinen, dass dieser Körper Nitroaceton ist, vielmehr deuten dieselben auf ein Condensationsprodukt desselben hin.

Der Versuch wurde, da das Chloracetyl ähnlich der Salzsäure condensirend wirken kann, mit Essigsäureanhydrid und Natriumnitroäthan wiederholt, wobei die Reaction weniger stürmisch verläuft; das Produkt derselben ist ein in Aether leicht löslicher, allmählig krystallinisch erstarrender und leicht schmelzender Körper, der vermuthlich das Keton $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{---CO---CH}_3$, d. i. Nitro-Aethylmethylketon sein wird.

Behufs Gewinnung der so vielfach gesuchten Nitro-Essigsäure, liess ich Chlorkohlensäureäther auf Natriumnitromethan einwirken, in der Hoffnung, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen werde:



Die Reaction wurde, da sie ziemlich heftig verläuft, bei Gegenwart von absolutem Aether, in einem Falle von absolutem Alkohol vorgenommen. Nach dem Entfernen des gebildeten Kochsalzes durch Wasser und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die neue Verbindung als braunes in Wasser unlösliches Oel, das bei der Probe mit Kalium sich stickstoffhaltig erwies. Versuche, dasselbe zum Krystallisiren zu bringen, sind bisher nicht sonderlich erfolgreich gewesen; die Substanz trocknet beim Stehen über Schwefelsäure zum Firniss ein, in welchem sich bis heut, nach etwa vierwöchentlichem Stehen, nur geringe Krystallansätze gebildet haben. Ich habe mich daher noch nicht entschliessen können, die Substanz zu analysiren, da für ihre Reinheit keine Garantie vorhanden ist; bei einem Versuche, eine Probe durch Destillation zu reinigen, fand bei ca. 120° C. unter massenhafter Entwicklung eines schwarzen Qualmes totale Verkohlung ein.

Dies Verhalten schliesst jedenfalls die Annahme, dass die Substanz wirklich Nitroessigäther sei, nicht aus; weitere Versuche werden über die Berechtigung derselben zu entscheiden haben.

Bromnitroäthan.

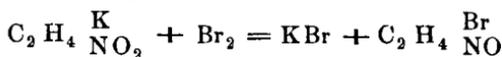
Schon in meiner letzten Mittheilung erwähnte ich des durch Einwirkung von Jod auf Natriumnitroäthan erhaltenen Jodnitroäthans. Die ausserordentliche Zersetzbarkeit dieses Körpers, welcher selbst im Dunkeln allmählig, am Lichte fast momentan Jod ausscheidet, veranlasste mich, statt dessen die Untersuchung der entsprechenden Bromverbindung aufzunehmen; diese erhält man mit der grössten Leichtigkeit, wenn man eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan oder bequemer, das mit der äquivalenten Menge wässriger Kalilauge vermischte Nitroäthan tropfenweise mit Brom versetzt. Jeder Tropfen verschwindet unter Zischen, man fügt unter Abkühlung mit Wasser so lange Brom hinzu, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt. Hierbei scheidet sich ein sehr schweres Oel ab, das man durch Schütteln mit einigen Tropfen verdünnter Alcalilösung entfärbt, mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet.

Die Ausbeute an Bromproduct beträgt fast das Doppelte des angewandten Nitroäthans. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen, und da sich anfangs kein constanter Siedepunkt zeigte, systematisch fractionirt. Durch oftmalige Destillation gelang es endlich, das Product fast völlig in zwei Fractionen zu scheiden, von denen die eine, bei ca. 100—120° siedend, hauptsächlich aus unangegriffenem Nitroäthan besteht, während die andere, weitaus die grösste Menge des Ganzen, zwischen 145 und 155° destillirt; alles zwischen diesen beiden Fractionen übergehend, ist fast verschwindend. Bei einer anderen

Operation, bei welcher die Fractionirung noch weiter fortgesetzt wurde, wurde die Hauptfraction bei 152—157° siedend aufgefangen.

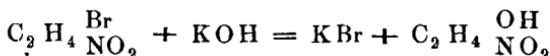
Das so erhaltene Bromprodukt ist ein schweres, farbloses dünnflüssiges, wasserhelles Oel, besitzt einen heftig zu Thränen reizenden, dem des Chlorpikrins ähnlichen Geruch und ist ohne Zersetzung destillirbar.

Die Annahme, dass dasselbe Monobromnitroäthan sei, welches nach folgender Gleichung entstehen könnte:



wurde durch die Bestimmung des C, H und N-Gehaltes bestätigt, welche mit der Theorie übereinstimmende Zahlen lieferten. Zu meinem Erstaunen wurde jedoch der Bromgehalt für diese Formel beträchtlich zu hoch gefunden (um 10 pCt.) und zwar constant in vier untereinander genau übereinstimmenden Analysen. Um über die Natur der Substanz weiteres Licht zu erhalten, wurde die Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann versucht, allein vergeblich, da die Substanz das Quecksilber lebhaft angreift. Eine Bestimmung nach dem Verfahren von Dumas soll demnächst ausgeführt werden.

Der eigentliche Zweck, welcher bei der Darstellung dieses Körpers verfolgt war, war die Ueberführung desselben in Nitro-Aethylalkohol, welche nach folgendem Schema zu erwarten war:



Um diese Gleichung zu realisiren wurde die Bromverbindung mit concentrirter wässriger Kalilauge versetzt, in welcher sie sich beim Schütteln unter starker Erhitzung auflöst. Hierbei färbt sich die wässrige Lösung prachtvoll gelb und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei.

Die in kaltem Wasser nicht allzu löslichen Krystalle sind ein Kalisalz, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem pikrinsauren Kali besitzt. Dasselbe bildet schön gelbe, atlasglänzende Blättchen, die beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Kalumpicrat verpuffen und so explosiv sind, dass eine dickwandige offene Glasröhre, welche die concentrirte wässrige Lösung derselben enthielt, beim Berühren mit einem glühenden Glasstube unter Explosion zertrümmert wurde. Die nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Chojnacki begonnen habe, wird, wie wir hoffen, denselben als das Kalisalz des Nitroalkohols, $\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{OK} \end{matrix} \right.$ charakterisiren.

Normales Nitropropan.

Die Reaction zwischen Silbernitrit und Jodüren, welche schon

zur Darstellung des nitrirten Methans, Aethans und Pentans geführt hat*), ist auch auf die beiden Jodpropyle ausgedehnt worden.

Normales Jodpropyl zu trockenem salpetrigsäurem Silber (etwas mehr als die theoretische Menge) gegossen, wirkt auf dasselbe unter lebhafter Erwärmung ein. Wir fanden es zweckmässig, das fein gepulverte Silbernitrit mit seinem gleichem Volumen Sand zu mengen, da hierdurch das Zusammenballen zu grossen Stücken, welches sonst leicht eintritt, erschwert wird. Dieses Mittel wenden wir jetzt bei allen Synthesen von Nitrokörpern mittelst Silbernitrit an.

Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit im Wasserbade am aufgerichteten Kühler erwärmt, das Reactionsproduct im Oelbade abdestillirt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Hierbei zeigt sich das schon beim Nitropentan und -Aethan Beobachtete wieder bestätigt, nämlich die gleichzeitige Bildung von Salpetrigsäure-Propyläther neben dem als Hauptprodukt auftretenden Nitrokörper. Das Produkt beginnt bei ca. 50—60° zu siedend, (bei dieser Temperatur geht ein leichtes, genau wie Salpetrigsäure-Aethyläther riechendes Oel über, das unzweifelhaft Salpetrigsäurepropyläther ist und das wir nicht näher untersuchten); das Thermometer steigt nun stetig und rasch über 100° und das nunmehr Uebergehende, bei Weitem die grösste Menge des Ganzen, destillirt schon nach ein Paar Rectificationen zwischen wenigen Graden constant. Die so erhaltene Substanz ist normales Nitropropan:



Die Zusammensetzung desselben wurde durch die Verbrennung festgestellt, welche Zahlen liefert, die zu der Formel $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{NO}_2$ führen.

Das normale Nitropropan bildet ein farbloses durchsichtiges leicht bewegliches Oel, welches mit Wasser nicht mischbar und nur so wenig schwerer als dieses ist, dass die Tropfen desselben, in Wasser gebracht, erst nach längerem Hinundherschwenken zu Boden sinken. Der Siedepunkt liegt bei 122—127° C., also ca. 12° höher als der des Nitroäthans (111—113), welches seinerseits wiederum um die nämliche Differenz höher siedet, als das Nitromethan.

In seinem Verhalten gleicht es dem Nitroäthan ausserordentlich; sein Geruch ist ätherartig, doch von dem des Nitroäthans deutlich zu unterscheiden. In wässriger Kalilauge löst es sich, wie Nitroäthan, unter Erwärmung; mit alkoholischer Natronlauge versetzt, erstarrt das Nitropropan desgleichen augenblicklich unter Erwärmung zu einer weissen Salzmasse, mit alkoholischer Kalilauge erwärmt es sich, giebt indessen, wie Nitroäthan und -Methan, keinen Niederschlag.

Die Natriumverbindung, mit Alkohol ausgewaschen, und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bildet ein weisses Pulver, das

*) Vgl. V. Meyer & Stüber, diese Berichte V, S. 203, 399, 514.

beim Erhitzen wie die Aethanverbindung verpufft. Die Zusammensetzung derselben ist, wie durch die Analyse festgestellt wurde und wie vorauszusehen war: $C_3 H_6 \overset{NO_2}{Na}$. Die Natriumverbindung, in Wasser gelöst, giebt, wie die entsprechenden Verbindungen des Aethans und Methans, sehr charakteristische Fällungen mit schwerem Metallsalze: Silbernitrat erzeugt einen weissen, allmählig hellbraun werdenden, Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen, Bleizucker einen weissen Niederschlag; Chlorbarium giebt keine Reaction, Eisenchlorid eine tief blutrothe, Kupfervitriol eine schön grüne Lösung.

Diese Reactionen erlauben, ganz abgesehen von dem verschiedenen Siedepunkt, das Nitropropan scharf sowohl vom Nitromethan als Nitroäthan zu unterscheiden.

Zürich, im December 1872.

280. Victor Meyer und C. Chojnacki: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Vierte Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December.)

Gelegentlich der ersten Mittheilung über die Gewinnung des Nitroäthans wurde gesagt, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Silbernitrit stets eine nicht unbeträchtliche Menge Jodäthyl und Silbersalz der Umsetzung sich entzögen, so dass eine vollständige Ausnutzung nicht gelingen wollte. Wir haben bei späteren Versuchen gefunden, dass dieser Umstand, welcher übrigens sonderbarer Weise bei keinem andern der von uns untersuchten Jodüre, sondern nur beim Jodäthyl eintritt, unschädlich gemacht werden kann, wenn man folgendermassen verfährt: Nach beendigter Einwirkung destillirt man zunächst im Wasserbade alles unangegriffene Jodäthyl (dem sich natürlich auch etwas Nitroäthan beimengt) ab, und destillirt erst, wenn im Wasserbade nichts mehr übergeht, das gebildete Nitroäthan im Oelbade ab, und fängt dasselbe gesondert auf. Der Rückstand im Kolben, welcher nun eine fest zusammengesinterte Masse von Jodsilber, unangegriffenem Silbernitrit und Sand darstellt, wird nun äusserst fein gepulvert und die im Wasserbade abdestillirte Portion demselben (unter Anwendung eines aufgerichteten Kühlers) allmählig zugegeben. Es findet von Neuem heftige Erwärmung statt, und das nach beendigter Einwirkung im Oelbade Abdestillirte ist nun fast reines Nitroäthan, das höchstens Spuren von Jod enthält, und mit dem zuerst erhaltenen Hauptprodukt vereinigt wird.