

stimmt. Also tritt beim Nitriren des Dibrombenzols die Nitrogruppe an dieselbe Stelle, wo die Amidgruppe sich vorher befand, und besitzt dasselbe also ebenfalls die Stellung 1, 3, 4.

Die Analyse des Dibromanilins aus Nitrometadibrombenzol ergab:

Berechnet für $C_6H_4Br_2NH_2$.		Gefunden.
C	28.68	28.84
H	1.99	2.54
Br	63.74	63.35

Das Riese'sche Nitrodibrombenzol giebt bei der Reduction ein bei 78° schmelzendes Amidproduct, das sich auch sonst dem Dibromanilin sehr ähnlich verhält. Mit jedem Schritte der Untersuchung treten also die Verschiedenheiten der beiden flüssigen Dibrombenzole mehr zurück. Schon vor längerer Zeit habe ich bei der Darstellung einer grösseren Menge Riese'schen Dibrombenzols in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. V. Meyer beobachtet, dass das vollkommen von festem Dibrombenzol befreite Riese'sche Dibrombenzol, (durch Abfiltriren mit einem Eisfilter) auch in einer Kältemischung von -25° nicht mehr erstarrt; es hatte also Riese ein noch nicht völlig reines Product in Händen, und ist hiermit schon einer der Hauptunterschiede der beiden flüssigen Dibrombenzole gefallen. Ganz verschieden ist blos das Verhalten gegen Salpetersäure, indem das eine sich unter spontaner Wärmeentwicklung löst, das Meta- dagegen erst beim Erwärmen; doch kann dies auch durch dem Riese'schen noch beigemengte Verunreinigungen bedingt sein, denn unreines Metadibrombenzol löst sich zuweilen in sehr concentrirter Salpetersäure auch unter Selbsterwärmung auf.

Ich hoffe, in kurzer Zeit diese Frage endgültig entscheiden zu können.

Zürich. Laboratorium des H. Prof. V. Meyer. Dezember 1873.

403. Victor Meyer: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. (Siebente Mittheilung.)

(Eingegangen am 14. December.)

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung über die Nitroverbindungen der Fettreihe haben Wurster und ich mitgetheilt, dass alkoholisches Kali in einer sehr auffallenden Weise auf Nitroäthan einwirke. Während nämlich beim Zusatz von alkoholischer Natronlauge zu Nitroäthan sofort ein weisser Niederschlag der Verbindung

$C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} Na \\ NO_2 \end{array} \right.$ entsteht, giebt alkoholisches Kali nicht nur keine Fällung, sondern die mit Wasser versetzte Lösung scheidet auch auf

Zusatz von Säuren kein oder höchstens sehr kleine Mengen von Nitroäthan ab; schüttelt man alsdann die saure Flüssigkeit mit Aether, so hinterlässt dieser einen durch seine vorzügliche Krystallisirbarkeit ausgezeichneten Körper, in welchem wir, nach Analogie der Bildung von Azobenzol aus Nitrobenzol, eine Azoverbindung vermutheten.

Die Untersuchung dieses interessanten Körpers ist wesentlich verzögert worden durch die Schwierigkeit, einigermassen erhebliche Mengen desselben zu erhalten. Die Ausbeute bei der genannten Reaction ist, wie mannichfaltig auch die Versuchsbedingungen abgeändert wurden, sehr gering, sodass aus 50 Gr. Nitroäthan nicht mehr als ca. 4 Gr. der Krystalle erhalten wurden. Diese kleine Menge, aus Wasser umkrystallisirt, bildete schöne, durchsichtige, glasglänzende Prismen, welche der Analyse unterworfen wurden. Die Resultate einer Anzahl von Verbrennungen und Stickstoff-Bestimmungen zeigten zwar, dass der Körper noch nicht völlig rein war, ergaben indess ein so merkwürdiges und unerwartetes Resultat, dass hierdurch mein Interesse an dem neuen Körper in hohem Grade vermehrt wurde. Es zeigte sich nämlich, dass hier keineswegs ein Azo- oder Azoxyäthan vorliege; vielmehr ergab sich aus den Analysen mit Sicherheit, dass das Verhältniss der Kohlenstoff- und Stickstoffatome = 1:1 sei, dass also im Molekül des neuen Körpers auf je 2 Atome Kohlenstoff auch 2 Atome Stickstoff kamen. Da nun im Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$, doch auf je zwei Kohlenstoffatome nur 1 Stickstoffatom kommt, so folgt, da durch Einwirkung eines stickstofffreien Körpers, des alkoholischen Kalis, auf Nitroäthan ein stickstoffreicherer Körper entsteht, dass offenbar ein Transport von Stickstoff aus mehreren Molekülen Nitroäthans in eines stattfindet. Um diese auffallende Reaction aufzuklären, suchte ich zunächst die bei derselben auftretenden Nebenprodukte aufzufinden, was um so wichtiger erschien, als das krystallisirte Produkt, wie erwähnt, nur in geringer Menge auftrat. Ich konnte indessen ausser Essigsäure, deren Silbersalz dargestellt und analysirt wurde, kein bestimmt charakteristisches Nebenprodukt nachweisen; doch muss ich bemerken, dass neben den Krystallen stets ein gelbes Oel in wechselnder Menge entstand, und dass ausserdem die mit Aether behandelte wässrige Flüssigkeit noch braun gefärbte und schwer zu charakterisirende organische Verbindungen enthielt.

Bei der grossen Schwierigkeit, eine auch nur einigermassen für eine Untersuchung genügende Quantität der Krystalle zu gewinnen, war ich schon nahe daran, die Untersuchung derselben aufzugeben, als es mir endlich gelang, eine Reaction aufzufinden, welche die Krystalle nicht nur in jeder beliebigen Menge ohne Schwierigkeit darzustellen erlaubt, sondern welche auch über die Entstehung derselben völlige Klarheit verbreitet.

Da der neue Körper im Moleküle die doppelte Menge Stickstoff enthält wie das Nitroäthan, und da er bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitroäthan nur in geringer Menge entsteht, so kam ich zu der Vermuthung, es möchte das alkoholische Kali zunächst auf einen Theil des Nitroäthans in der Art wirken, dass demselben die NO_2 -Gruppe in Form von salpetrigsaurem Kali entzogen werde; das so gebildete salpetrigsaure Kali konnte dann weiter auf noch vorhandenes Nitroäthan unter Bildung der stickstoffreichen Krystalle einwirken. War diese Vermuthung richtig, so musste der neue Körper durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Nitroäthan glatt und in reichlicher Menge entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf's Vollständigste bestätigt.

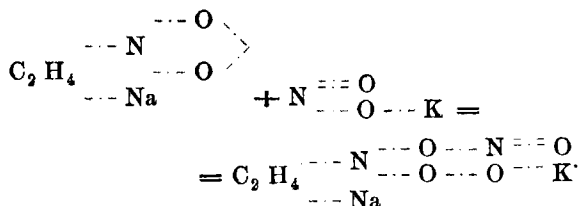
Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Nitroäthan.

Vermischt man wässrige Lösungen von Natriumnitroäthan und von überschüssigem salpetrigsaurem Kali und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt kein Tropfen Nitroäthan aus; schüttelt man nun mit Aether, so hinterlässt dieser die oben erwähnten Krystalle in so reichlicher Menge, dass die Darstellung derselben auf diesem Wege keinerlei Schwierigkeit mehr bietet. Es ist hierfür durchaus nicht nöthig, sich erst eine reine Lösung von Natriumnitroäthan zu bereiten; sondern es genügt, Nitroäthan in wässriger Natron- oder Kalilauge zu lösen, die Lösung mit salpetrigsaurem Kali zu vermischen, anzusäuern (wobei nach stattgehabter Reaction stets eine vorübergehende Rothfärbung eintritt) und mit Aether auszuschütteln, um den neuen Körper ohne ölige Nebenprodukte und sofort fast chemisch rein zu erhalten. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt zur völligen Reinigung, und die Analyse zeigte nun, dass dem Körper die einfache Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ zukomme.

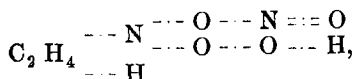
	Berechnet.	Gefunden.	
C	23.08 pCt.	22.82	22.97
H	3.85 -	4.30	4.29
N	26.92 -	27.35.	

Die Bildung dieses Körpers erfolgt durch directe Anlagerung von salpetrigsaurem Kali an Nitroäthan; hierbei entsteht das Kaliumsalz des neuen Körpers, aus welchem erst durch Zusatz einer Säure der Körper in freiem Zustande abgeschieden wird; denn wenn man die Mischung von salpetrigsaurem Kali und alkalischer Nitroäthanlösung ohne sie anzusäuern mit Aether schüttelt, so hinterlässt der Aether Nichts, während auf Zusatz einer Säure sofort durch Aether der krystallinische Körper aufgenommen wird. — Es ist übrigens nöthig, nicht freies Nitroäthan, sondern seine Lösung in einem Alkali, also ein Metallderivat desselben, anzuwenden; denn wenn man Nitro-

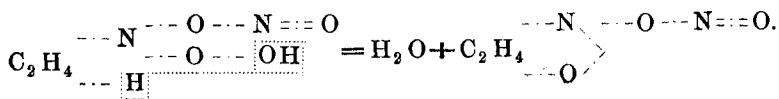
äthan und verdünnte Schwefelsäure gleichzeitig in eine Lösung von salpétrigsaurem Kali eingiesst, so wird beim Ausschütteln mit Aether keine Spur der Krystalle erhalten. Nach alledem kann über den Verlauf der Reaction wohl kaum ein Zweifel bestehn; das Nitroäthansalz verbindet sich mit salpétrigsaurem Kali direct nach der Gleichung:



In dieser Weise entsteht zunächst ein Salz der neuen Säure. Wirkt auf dies eine Säure ein, so entsteht zunächst wohl die Verbindung:



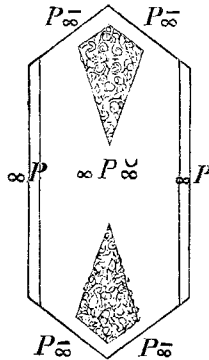
welche aber nicht beständig ist, sondern sofort unter Abgabe von 1 Mol. H_2O in das Anhydrid übergeht:



Die so erhaltene Säure ist wahrscheinlich der Repräsentant einer ganzen Reihe von ähnlichen Verbindungen, denn auch das Nitromethan (und jedenfalls auch die übrigen Homologen des Nitroäthans) zeigt das gleiche Verhalten gegen Kaliumnitrit; vermischt man eine Auflösung von Nitromethan in Alkalilauge mit salpétrigsaurem Kali und säuert an, so wird ebenfalls kein Nitromethan gefällt, und die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit hinterlässt, statt des öligen Nitromethans, eine Krystallmasse, in welcher ich das nächst niedrigere Homologe der aus Nitroäthan erhaltenen Verbindung vor mir zu haben glaube. Hiernach dürfte es sich empfehlen, für diese neue Classe von organischen Stickstoffverbindungen einen besonderen Namen einzuführen, und ich schlage für dieselben den Namen der „Nitrolsäuren“ vor; das in dieser Abhandlung beschriebene Derivat des Nitroäthans würde dann als Aethylnitrolsäure zu bezeichnen sein.

Die Aethylnitrolsäure, wie oben angegeben dargestellt, bildet prachtvolle, lichtgelbe, durchsichtige Prismen von ausgezeichnetem Glanze, welche grosse Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen haben, und welche sowohl beim Verdunsten der wässrigen, als auch der ätherischen Lösung ohne Schwierigkeit in mehr als zolllangen Individuen erhalten

werden; dieselben pflegen in der Regel das Krystallisationsgefäss seiner ganzen Länge nach zu durchsetzen, sodass die Darstellung sehr grosser Krystalle keine Schwierigkeiten hat. Ich erhielt u. a. einen nach allen Seiten regelmässig ausgebildeten Krystall von über 1 Centim. Länge und 5 Millim. Dicke, welchen mein College Kenngott die Güte hatte, krystallographisch zu untersuchen, und dessen Eigenschaften aus beistehender Zeichnung und den folgenden mir von Hrn. Kenn-gott freundlichst gemachten Mittheilungen ersichtlich sind:



„Der Krystall bildet die orthorhombische tafelförmige Combination $\infty P_{\infty}^{\cup} . \infty P . P_{\infty}^{-}$. Die brachydiagonale Prismenkante wurde gleich $108^{\circ}30'$ und die Endkante des Querdoma gleich $47^{\circ}30'$ gefunden. Die Werthe sind nur annähernde. Beim Hindurchsehen zeigt der blassgelbe, durchsichtige Krystall eine Trübung in der in der Figur angedeuteten Weise, welche durch zahlreiche, mehr oder weniger unregelmässige Hohlräume erzeugt wird. Die Hohlräume sind mit Flüssigkeit erfüllt und enthalten meist Luftblasen.“

Die Substanz besitzt einen intensiv süssen Geschmack und zeigt starksaure Reaction auf Lakmus; in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Zur Reinigung eignet sich, wie schon erwähnt, besonders gut Umkrystallisiren aus Wasser; doch darf man, wenn es sich um die Darstellung des völlig reinen Präparats für die Analyse handelt, die Krystallisation nicht langsam vor sich gehen lassen, da die hierbei entstehenden grossen Krystalle leicht Mutterlauge einschliessen; man löst vielmehr zu diesem Zweck die Krystalle in möglichst wenig schwach erwärmtem Wasser und lässt die Lösung rasch erkalten, wobei sie in der Regel sofort, zuweilen auch unter sehr auffallenden Uebersättigungserscheinungen erst beim Berühren mit einem Krystall von Aethylnitrolsäure, zu einem Magma feiner, glänzender Prismen erstarrt. Der Unterschied der Löslichkeit in kaltem und nur wenig erwärmtem Wasser ist so gross, dass schon

eine, bei Handwärme gesättigte Lösung beim Entfernen der Hand nach wenigen Minuten eine reichliche Krystallisation ausscheidet.

Die Aethylnitrolsäure schmilzt constant (Präparate verschiedener Darstellung) bei $81-82^{\circ}$ C. unter stürmischer Gasentwicklung und totaler Zersetzung. Ich komme auf die hierbei stattfindende Reaction hernach zurück.

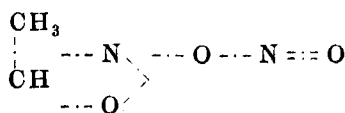
Die Substanz besitzt eine Anzahl charakteristischer Reactionen, welche zu näherem Studium ermuntern, und über welche ich vorläufig nur Weniges anführen kann. Mit Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak, Barytwasser) färbt sie sich intensiv roth. Der alkalisch gemachten Lösung wird sie durch Schütteln mit Aether nicht mehr entzogen. Lässt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eintrocknen, so scheidet sich das Ammoniaksalz in amorphen Massen von bitterem Geschmack aus, die, sobald das überschüssige Ammoniak verdunstet ist, farblos sind; durch Zusatz einer Säure und Ausschütteln mit Aether wird daraus wieder Aethylnitrolsäure in Krystallen erhalten. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, welcher sich ausnehmend leicht unter Bildung von salpetrigsaurem Silber zersetzt. Andere Salze werde ich noch darzustellen versuchen.

Interessant ist das Verhalten der Nitrolsäure beim Erwärmen. Wie schon angeführt, zersetzt sie sich beim Erwärmen auf ihren Schmelzpunkt ($81-82^{\circ}$), und zwar entweichen hierbei unter sehr starker spontaner Erhitzung Ströme von rothen Dämpfen; im Rückstande bleibt eine farblose Flüssigkeit, welche den stechenden Geruch und die saure Reaction der Essigsäure besitzt, mit Wasser mischbar ist, und die durch die charakteristische Kakodyl-Reaction, sowie die sonstigen Eigenschaften mit der Essigsäure identificirt wurde.

Diese Thatsache ist von Interesse für die Constitution der Aethylnitrolsäure, denn wenn es auch schon nach ihrer Bildung aus einer

Aethylidenverbindung, dem Natriumnitroäthan $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Na}' \end{array}$

kaum zu bezweifeln war, dass die Gruppe C_2H_4 in der Nitrolsäure die Aethyliden- und nicht die Aethylengruppe sei, so wird durch die Bildung von Essigsäure direct eine Methylgruppe in der Aethylnitrolsäure nachgewiesen und hierdurch die folgende Constitutionsformel sehr wahrscheinlich gemacht:



Wirklich zeigt die Substanz auch das chemische Verhalten eines Säureanhydrids, wie aus Versuchen hervorgeht, die ich bald zu beschreiben denke.

Ich werde, ausser den bereits angefangenen Versuchen, noch die Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Aethylnitrolsäure studiren und denke auch die bereits erwähnte Methylnitrolsäure, welche kleinkörnige, von der Aethylnitrolsäure sehr verschiedene Krystalle bildet, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Für die Constitution der Nitrogruppe ist die hier constatirte Additionsfähigkeit derselben von Interesse; da das Kaliumnitrit direct aufgenommen wird, so wird es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe

die Constitution $\begin{array}{c} \text{--- O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--- N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{--- O} \end{array}$ (nicht $\text{--- N} \begin{array}{c} \text{::: O} \\ \text{::: O} \end{array}$) besitzt. Auffällig

ist es, dass sich aus aromatischen Nitroverbindungen bisher Nitrolsäuren nicht haben erhalten lassen; ich habe weder beim Nitrobenzol, noch der Nitrobenzoesäure und dem flüchtigen Nitrophenol Addition von salpetrigsaurem Kali nachweisen können.

Zürich, den 10. December 1873.

404. Hermann Vogel; Ueber die fortsetzenden Strahlen Becquerel's.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Juni vom Verf.)

Im Jahre 1843 veröffentlichte Becquerel eine Beobachtung, nach welcher die für sich chemisch unwirksamen Strahlen, Roth, Gelb und Grün, im Stande sind, die von den chemisch wirksamen Strahlen empfangene Wirkung fortzusetzen.

Er sagt (*Annales de Chimie et Physique Novembre 1843*): „Wenn man Chlorsilber auf Papier oder irgend eine andere Fläche ausbreitet und im Spectrum exponirt, sieht man nach kürzerer oder längerer Zeit eine Färbung am äussersten Violett beginnen zwischen den Linien *G* und *H* und sich allmählig beinahe bis *F* (im Blau) und auf der andern Seite bis in den unsichtbaren Theil des Spectrums ausbreiten. Wenn aber das vorher in vollkommener Dunkelheit gefertigte Chlorsilber eine sehr kurze Zeit dem Sonnenlichte oder diffussem Lichte ausgesetzt wird, aber nicht so lange, bis es geschwärzt erscheint, sondern bis ein sehr schwacher Anfang einer Wirkung stattfindet („*mais qu'un très-faible commencement d'action ait eu lieu*“), und man bringt es dann in das Spectrum, so erfolgt nicht nur eine Färbung im äussersten Violett, sondern auch in den weniger brechbaren Strahlen bis zum äussersten Roth in der Art, dass der geschwärzte