

127. Victor Meyer: Ueber die Aethylnitrolsäure ¹⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem theilte ich mit, dass beim Ansäuern einer Lösung von Kaliumnitrit und in Kali- oder Natronlauge gelöstem Nitroäther ein durch seine Krystallisationstendenz ausgezeichneteter Körper von der Formel $C_2H_4N_2O_3$ entstehe, dessen Entstehung man durch folgende einfache Gleichung ausdrücken kann:



Ueber die Constitution dieser Verbindung lässt sich a priori Bestimmtes kaum sagen; doch erschienen mir von Anfang 2 Formeln besonders einleuchtend, nach welchen die Substanz entweder ein Nitroso-Nitro-

äthan, $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO \\ NO_2 \end{array} \right.$ oder eine Verbindung $C_2H_4 \begin{array}{l} \text{---O} \\ \diagup \\ \text{---N---} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{O---NO} \end{array}$

wäre. Letztere Formel habe ich in meiner Publication als die wahrscheinlichere hingestellt. Ich habe seither eine Reihe von Versuchen über Bildung und Zersetzungen dieser Verbindung angestellt, um die Constitution derselben aufzuklären. Wenn diese Versuche auch zu einer ganz bestimmten Entscheidung nicht ausreichen, so haben sie doch so viel festgestellt, dass weder die eine, noch die andere der obigen Formeln die richtige ist, und haben einen Einblick in die Constitution wenigstens einiger Atomcomplexe der Aethylnitrolsäure ergeben.

Bildung der Aethylnitrolsäure.

Vermischt man alkalische Nitroäthanlösung und Kaliumnitrit, so findet direkt noch keine Vereinigung zu äthylnitrolsaurem Salze statt; vielmehr wirken beide Verbindungen (KNO_2 und $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} K \\ NO_2 \end{array} \right.$) noch gar nicht auf einander ein, und die Bildung der Aethylnitrolsäure erfolgt erst, allerdings momentan, beim Ansäuern. Dies ist aus Folgendem ersichtlich: Die Alkalisalze der Aethylnitrolsäure sind roth gefärbt, sodass sich die Säure sogleich beim Versetzen mit irgend einem Alkali (Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Soda u. s. w.) intensiv roth färbt. Die Lösung von Kaliumnitrit und einem Nitroäthansalz ist aber farblos und bleibt dies auch auf Zusatz von Kali. Setzt man aber zu der Lösung einige Tropfen einer Säure, die nicht genügen, die alkalische Reaction der Lösung aufzuheben, so tritt sofort die intensiv rothe Färbung der äthylnitrolsauren Salze auf; fährt man mit dem Säurezusatz fort, so wird die Färbung intensiver und erhält sich so lange, bis die Flüssigkeit eben sauer wird, um dann augenblicklich zu verschwinden. Durch abwechselnden Zusatz von einem Alkali und

¹⁾ Achte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.

einer Säure lässt sich die Flüssigkeit nun beliebig oft wieder rothfärben und entfärben. Die farblos gewordene Lösung giebt dann an Aether Aethylnitrolsäure ab. Diese Erscheinungen lassen den Verlauf der Reaction deutlich verfolgen: Die farblose Mischung der Salze bildet auf Zusatz von wenig Säure Nitrolsäure, welche aber, da die Flüssigkeit noch alkalisch ist, ein rothes Salz bildet. Nach dem Ansäuern ist freie Nitrolsäure vorhanden, die Flüssigkeit muss also farblos sein.

Ich erwartete hiernach, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in Nitroäthan sich direkt Aethylnitrolsäure bilden werde; doch entsteht hierbei, gleichviel ob trockenes oder mit Wasser überschichtetes Nitroäthan angewandt wird, keine Spur derselben. Fügt man zu der durch absorbirte salpetrige Säure grünen Lösung jetzt Kalilauge, so wird sie sogleich roth und giebt, angesäuert und mit Aether geschüttelt, sofort Krystalle von Aethylnitrolsäure.

Es ist also zur Bildung der Aethylnitrolsäure, obwohl dieselbe erst beim Ansäuern erfolgt, ein Salz der salpetrigen Säure unbedingt erforderlich, da die freie Säure allein nicht einwirkt. Dies lässt sich vielleicht durch die verschiedene Constitution der freien salpetrigen Säure und ihrer Salze erklären. Die freie salpetrige Säure, resp. ihr Anhydrid, hat wohl jeden-

falls die Formel $O \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO \end{matrix}$ (also das entsprechende Hydrat $N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} - H$),

da bei seiner Einwirkung auf Alkohol $C_2H_5 \text{---} O \text{---} NO$ und nicht $C_2H_5 \text{---} N \text{::} O_2$ entsteht, während in dem salpetrigsauren Kali höchst wahrscheinlich Atomcomplexe von der Formel $N \begin{matrix} \square \\ \text{---} K \end{matrix} O_2$ vorhanden sind (dies folgt aus der von Kolbe beobachteten Bildung eines wahren Nitrokörpers, des Nitromethans, aus salpetrigsaurem Kali). Möglicherweise ist nun zur Bildung der Aethylnitrolsäure die dem $K \text{---} N \text{::} O_2$ entsprechende Modification der salpetrigen Säure $H \text{---} N \text{::} O_2$ erforderlich, welche, wenn auch nur für den Entstehungsmoment, aus den Salzen der salpetrigen Säure, nicht aber aus gewöhnlichem Salpetrigsäureanhydrid (aus As_2O_3 und HNO_3) erhalten werden kann, da dies der anderen Modification $O \text{::} N \text{---} OH$ entspricht.

Darstellung der Aethylnitrolsäure.

Zum Zwecke der folgenden Versuche wurden, in kleineren und grösseren Portionen, beträchtliche Mengen Aethylnitrolsäure dargestellt. Ich habe daher Versuche über die zweckmässigste Bereitungsweise, namentlich über die Verhältnisse, in denen die Ingredientien anzuwenden sind, angestellt, die ergaben, dass man die 3 Körper $C_2H_5NO_2$, KOH und KNO_2 gerade in der theoretischen Menge, also je 1 Mol.,

anwendet und nur vom Kaliumnitrit, wegen der Verunreinigungen, die das käufliche Salz enthält, einen kleinen Ueberschuss anwendet. Man löst also Nitroäthan in der äquivalenten Menge starker wässriger Kalilauge (unter Abkühlung), fügt ein wenig mehr als 1 Mol. käufliches Kaliumnitrit, in wässriger Lösung, hinzu, setzt unter Abkühlung langsam verdünnte Schwefelsäure zu, bis die beim ersten Säurezusatz eintretende blutrothe Färbung verschwunden ist, und erschöpft die farblose saure Flüssigkeit durch dreimaliges Ausschütteln mit circa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Aether. Man hat so eine sehr verdünnte ätherische Lösung, welche ausser Aethylnitrosäure auch noch einen Theil der bei der Reaction gebildeten Essigsäure enthält. Da man, wegen der leichten Zersetzbarkeit der Aethylnitrosäure, den Aether nicht durch Destillation entfernen kann, so würde man, wollte man die Lösung freiwillig verdunsten lassen, einen grossen Verlust an Aether erleiden; doch kann man, unter Benutzung der sauren Eigenschaften der Aethylnitrosäure, den Verlust an Aether sehr reduciren; schüttelt man nämlich die ätherische Lösung mit einigen Cubikcentimetern nicht zu starker Kalilauge, so wird die Substanz dem Aether vollständig entzogen, indem die Kalilauge die tief rothe Farbe der äthylnitrosäuren Salze annimmt. Der mit verdünnter Schwefelsäure übersättigten kalischen Lösung wird dann, da sie nur ein im Verhältniss zur ursprünglichen Flüssigkeit sehr kleines Volumen besitzt, die Aethylnitrosäure durch Ausschütteln mit viel weniger Aether (am besten wieder 3 Mal) vollständig entzogen. Man lässt den Aether in flachen Schalen verdunsten, lässt die Krystalle zur Entfernung des Wassers und eines Theils der Essigsäure einen Tag über Schwefelsäure liegen, presst sie ab und krystallisirt sie aus warmen Wasser um. Die Ausbeute ist keineswegs die theoretische, da nicht wenig Essigsäure entsteht. Aus 5 Gr. Nitroäthan erhält man 3.4 Gr. Säure, während beim Arbeiten im grösserem Maassstabe, z. B. aus 50 Gr. Nitroäthan, nur 20.8 Gr. Säure erhalten wurden. Vermehrung des Kaliumnitrits verändert die Ausbeute nicht.

Es sei hier bemerkt, dass auch reiner, von Nitrit freier Salpeter, mit alkalischer Nitroäthanlösung vermischt, auf Zusatz einer Säure etwas Aethylnitrosäure giebt. Offenbar geht ein Theil der Salpetersäure, indem sie oxydirend einwirkt, in Salpetrigsäure über, und diese veranlasst die Entstehung der Aethylnitrosäure. Wirklich lässt sich nach stattgehabter Reaction in der Flüssigkeit etwas salpetrige Säure nachweisen.

Salze der Aethylnitrosäure.

Von wässrigen oder alkoholischen Lösungen der Alkalien wird Aethylnitrosäure, wie erwähnt, intensiv roth gelöst und aus der rothen Lösung durch Säuren wieder freigemacht. Leider ist es un-

möglich, die Salze rein darzustellen. Die K-, Na-, Ba-, NH_4 -Salze sind auch im Alkohol löslich, und von überschüssiger Base nicht zu befreien. Auch wenn man einen Ueberschuss der Säure anwendet, z. B. überschüssige Aethylnitrolsäure in weniger, als zur Bindung erforderlicher Menge kohlen-sauren Kalis löst, und die überschüssige Säure durch Aether entfernt, erhält man kein neutrales Salz, sondern eine ganz unerquickliche rothe Schmiere, in der noch viel unverändertes Kaliumcarbonat vorhanden ist. Die Lösung der Säure in Ammoniak trocknet zu einer amorphen, nach Essigsäure riechenden, zähen Masse ein. Zur Bildung von Salzen der Säure ist die Anwesenheit von Wasser Bedingung. In völlig trockenem ätherischen Ammoniak löst sich die Aethylnitrolsäure, wie in reinem Aether farblos, auf Zusatz einer Spur Wasser wird die Lösung sogleich intensiv roth. Dies Verhalten erinnert an das von Säureanhydriden.

Auch durch Titriren lässt sich die Basicität der Nitrolsäure nicht bestimmen, da sie sich mit der kleinsten Menge Alkali sofort roth färbt. Diese Rothfärbung ist so empfindlich, dass man die Aethylnitrolsäure, wäre sie weniger kostbar, sehr gut als Indicator beim Titriren anwenden könnte, wie ich dies sehr häufig gethan habe. Die Reaction ist der des Lacmus vorzuziehen, da keine Uebergangsfarben auftreten können, sondern die rothe alkalische Lösung im Moment, wo die Alkalinität abgestumpft ist, sofort und ganz plötzlich farblos wird. Durch Zusatz eines Tropfens Alkali wird sie wieder roth, durch einen Tropfen Säure wieder entfärbt. In vielen Versuchen erforderten 10 C.C. durch ein wenig Aethylnitrolsäure roth gefärbte Normalalkalilauge genau 10 C.C. Normalsäure zur Entfärbung.

In der Hoffnung, analytische Resultate erhalten zu können, wandte ich mich zur Untersuchung der schweren Metallsalze. Diese sind indessen sämmtlich so zersetzbar, dass die analytischen Zahlen die allergrössten Differenzen zeigten. Wässrige Aethylnitrolsäure giebt mit Bleiessig einen feurig orangefarbenen Niederschlag, der während des Auswaschens oder sogleich nach Vollendung desselben beim Trocknen sich unter Bildung von Bleinitrit weiss färbt. Das Silbersalz, ein eigelber Niederschlag, wird beim Auswaschen mit Wasser ebenfalls zu Nitrit zersetzt, während es beim Auswaschen mit Alkohol in ein anderes explosives, weisses Salz übergeht. Auch Zink-, Kupfer- und andere schwere Metallsalze, die frisch gefällt, meist schön orange gefärbt sind, zersetzen sich unter fortwährendem Farbenwechsel unter Bildung von Nitriten u. s. w.; die frisch gefällten und möglichst rasch ausgewaschenen Salze geben, angesäuert und mit Aether geschüttelt, wieder krystallisirte Aethylnitrolsäure; sehr bald aber ist die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass sie keine Spur mehr davon geben. Somit konnte leider die Basicität der Aethylnitrolsäure nicht bestimmt werden.

Einwirkung der Wärme auf Aethylnitrolsäure.

Die Aethylnitrolsäure schmilzt, wie schon erwähnt, bei 81—82° unter totaler Zersetzung. Die Reaction verläuft so stürmisch, dass man am besten in kleinen Portionen arbeitet. Die trockene Säure wird in ein mit einem aufgerichteten Kühler verbundenes Gefäss gebracht und über einer kleinen Flamme an einer Stelle der Masse bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, dann sofort von der Flamme entfernt. Das Schmelzen beginnt erst ruhig, setzt sich allmählig unter Entwicklung rother Dämpfe durch die Masse fort, nach einiger Zeit geräth die Masse in heftiges Kochen und wird in den Kühler geschleudert, welcher sehr lang sein muss, wenn nicht zu grosser Verlust eintreten soll.

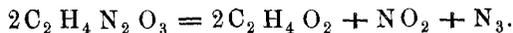
Nach beendeter Reaction ist im Gefässe Eisessig, der noch etwas Oxyde des Stickstoffs enthält. Durch Hindurchblasen entfernt man diese, destillirt die Essigsäure mit Wasser über und führt sie auf bekannte Weise in das Silbersalz über. Dasselbe besass Krystallform und sonstige Eigenschaften des Silberacetats; nach dem Umkrystallisiren war es rein und ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	64.67	64.32.

Die Essigsäure wurde ausserdem in das Bariumsalz übergeführt und dies durch die Reaction mit Eisenchlorid, die Kakodyl- und Essigätherbildung charakterisirt.

Der durch Erhitzen der Aethylnitrolsäure erhaltene Eisessig enthält eine sehr kleine Menge eines weissen, festen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers, dessen Quantität für eine selbst flüchtige Untersuchung zu gering ist.

Die bei der Reaction auftretenden Gase sind Stickstoff und Untersalpetersäure (resp. Salpetrigsäureanhydrid). Um sie zu untersuchen, wurde die Zersetzung in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt und die Gase über Quecksilber gesammelt. Die Erscheinungen sind genau dieselben; nachdem Kohlensäure und die sauren rothen Stickstoffoxyde durch Kali absorbirt waren, blieb reiner Stickstoff. Er bildete an der Luft keine rothen Dämpfe, war farb- und geruchlos und erstickte die Flamme brennender Körper. NO und N₂O sind also abwesend. Man kann hiernach die, allerdings wohl nicht ganz glatt, weil zu stürmisch, verlaufende Reaction folgendermassen ausdrücken:



Obwohl für sich so leicht zersetzbar, ist die Aethylnitrolsäure gegen siedendes Wasser verhältnissmässig beständig. Nach 5 Minuten langem Kochen ist nur eine sehr geringe Menge zersetzt, ja ein grosser Theil geht mit den Wasserdämpfen unzersetzt über.

Dagegen findet beim Kochen mit wässrigen Alkalien genau dieselbe Zersetzung statt, wie beim Erhitzen für sich: natürlich werden Essigsäure und Untersalpetersäure zurückgehalten, und es entwickelt sich Stickstoff. Hiernach verhält sich äusserlich die Aethylnitrosäure gegen Alkalien den Diazoverbindungen ähnlich. Beim Uebergiessen mit Kali, Soda etc. löst sie sich mit rother Farbe, und beim Kochen entweichen Ströme reinen Stickgases. Das Gas ward rein dargestellt, und, da es farblos, geruchlos, an der Luft nicht veränderlich, in Kali unlöslich ist und die Verbrennung nicht unterhält, als Stickstoff erkannt.

Auch bei dieser Zersetzung bildet sich eine kleine Menge des weissen, festen Körpers. Derselbe krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt unzersetzt bei 61° , ist stickstoffhaltig. Ich habe trotz oftmaliger Wiederholung des Versuchs keine zur Analyse ausreichende Mengen erhalten können.

Genau dieselbe Zersetzung, wie beim Erhitzen, erleidet die Aethylnitrosäure beim längeren Aufbewahren. Mehrere grosskrystallisirte, völlig reine und trockene Präparate, die sich $1\frac{1}{2}$ Monate unzersetzt erhalten hatten, waren nach etwa 2 Monaten in Eisessig verwandelt, der durch Stickstoffoxyde grün gefärbt war. Der Eisessig enthielt wiederum ein wenig des weissen festen Körpers, so dass sein Siedepunkt nicht ganz constant war, sondern, nachdem der grössere Theil bei ca. 120° übergegangen war, sich bis 125° C. erhob.

Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Aethylnitrosäure.

Um die Constitution eines Körpers aufzuklären, der schon bei 81° in Essigsäure übergeht, hat man nur eine sehr geringe Auswahl von Reagentien, da nur solche, die in der Kälte schon einwirken, gebraucht werden können, wenn man nicht einfach die Umsetzungsprodukte der Essigsäure erhalten will. Von Interesse war zunächst die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs. In Anwendung kamen Zinn und Salzsäure (unter Zusatz von Platinchlorid, um die Reaction in der Kälte eintreten zu lassen) und Natriumamalgam und Wasser. Zink und Salzsäure wirken fast garnicht ein, und Schwefelammonium, welches einwirkt, konnte, da gerade auf Ammoniak und Ammoniakbasen zu prüfen war, nicht gewählt werden.

Die beiden genannten Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure und Natriumamalgam) wirken in gleicher Weise. Genauer untersucht wurde die Einwirkung von Natriumamalgam.

Bringt man in die wässrige oder alkalische Lösung ein Stück Natriumamalgam, so ist die Einwirkung so heftig, dass die Zersetzung wie beim Erhitzen für sich unter Kochen und Stickstoffentwicklung vor sich geht. Kühlt man aber gut mit Eis oder auch nur kaltem

Wasser und trägt sehr langsam und allmählig erbsengrosse Stücke 5procentigen Amalgams ein, so verläuft die Reaction regelmässig und ohne dass irgend erhebliche Erwärmung eintritt. Dass die Reaction im richtigen Sinne verläuft und nicht durch Erhitzung getrübt wird, erkennt man daran, dass garkeine Gasentwicklung eintritt.

Das Amalgam zergeht fast momentan; nach einiger Zeit bemerkt man Ammoniakgeruch, und es lässt sich in der Flüssigkeit salpetrigsaures Salz nachweisen. Bei weiterem Eintragen des Amalgams wird die Reaction träger, und es entwickelt sich ein wenig Gas; die Ammoniakbildung nimmt zu, die Salpetrigsäure nimmt in gleichem Masse ab, indem sie zu Ammoniak reducirt wird. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe und prüft auf Aethylnitrolsäure; sobald diese nicht mehr vorhanden, tritt alsbald beim Ansäuern deutlicher Geruch nach Essigsäure auf. Nach beendigter Zersetzung ist in der Flüssigkeit (ausser Natron und kohlensaurem Natron) Nichts als essigsäures Salz und Ammoniak vorhanden.

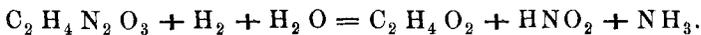
Zur Nachweisung dieser Produkte wurde zunächst das Ammoniak abdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Der erhaltene Ammoniak war ganz frei von Salzen organischer Basen. Er war nicht zerfliesslich, in Alkohol unlöslich, gab mit Chloroform und alkoholischem Kali durchaus keinen Carbylamingeruch. Das Platinsalz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	44.22	43.81.

Die Flüssigkeit, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab reichlich Essigsäure, deren Silbersalz, aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	64.67	64.70.

Arbeitet man so, wie eben beschrieben, so sind Essigsäure, salpetrige Säure und Ammoniak die einzigen Produkte der Einwirkung von Wasserstoff, sodass die Reaction folgendermassen ausgedrückt werden kann:



Nur in einem gewissen Stadium der Reduction bildet sich nebenbei eine äusserst geringe Menge einer gelben festen Säure, die dem Nitrophenol sehr ähnlich ist, die aber bei weiterem Fortschreiten der Reaction wieder verschwindet. Sie tritt in verschwindend kleiner Menge neben den genannten Hauptprodukten auf und konnte nicht näher untersucht werden¹⁾.

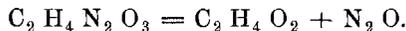
¹⁾ Trotz zahlreicher Versuche, zu denen mehr als 20 Gr. Nitrolsäure verwandt wurden, konnte ich nur gerade Material zu einer C, H und N Bestimmung der

Die Thatsache, dass die Aethylnitrolsäure bei der Reduction Essigsäure (neben Ammoniak und salpetriger Säure) giebt, ist für die Beurtheilung ihrer Constitution von Bedeutung; sie führt zu der Annahme, dass dieselbe kein Derivat des Radicals $\text{CH}_3 - \text{CH}$ ist, sondern dass sie die Acetylgruppe $\text{CH}_3 - \text{CO}$ bereits enthält.

Die Einwirkung von Zinn und Salzsäure (mit PtCl_4) in der Kälte verläuft analog; die einzige entstehende Base ist Ammoniak, dessen Platinsalz 43.83 pCt. Pt statt 44.22 ergab.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylnitrolsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Aethylnitrolsäure glatt auf in Stickoxydul und Essigsäure:



Uebergiesst man die Säure mit wenig concentrirter Schwefelsäure, so ist die (nach einigen Secunden von selbst eintretende) Reaction explosionsartig und liefert selbstverständlich die verschiedensten Produkte. Mässigt man sie aber, indem man einen sehr grossen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet (auf 1 Gr. ca. 15 C.C. $\text{H}_2 \text{SO}_4$), so verläuft sie ganz regelmässig ohne Bräunung und ohne irgend welche Nebenprodukte im obigen Sinne. Die Reaction ist sehr empfindlich und für die Aethylnitrolsäure charakteristisch; übergiesst man im Reagenrohr nur etwa 0.1 Gr. mit überschüssiger Schwefelsäure, so erhält man genug Stickoxydul, um einen glimmenden Spahn, den man in das Rohr bringt, 2 bis 3 Mal zu entflammen.

Aethylnitrolsäure wurde in einem mit Gasentbindungsrohr verbundenen Gefäss mit überschüssiger, chemisch reiner Schwefelsäure übergossen. Nach einigen Minuten beginnt die Reaction, bei welcher die Temperatur nicht über ca. 50° steigt. Es entwickelt sich ein regelmässiger Strom von reinem Stickoxydul, das, nachdem die Luft verdrängt war, über Quecksilber aufgefangen wurde. Die Analyse des Gases geschah nach der Methode von Gay-Lussac. Ein beliebiges Vol. des Gases wurde in einer gekrümmten Röhre, in deren oberem Theil ein Stück Kalium angeschmolzen war, über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Darauf wurde das Kalium von aussen erhitzt, es entzündete sich unter glänzender Feuererscheinung. Nach dem Erkalten blieb genau das ursprünglich angewandte Volumen Stickstoff zurück.

Ausser Stickoxydul entsteht nur Essigsäure. Die Schwefelsäurelösung, aus welcher das Gas gewonnen war, wurde in Wasser

gelben Säure gewinnen. Diese ergab, C: 32.3 pCt., H: 5.62 pCt., N: 33.54 pCt. Aus ihren Alkalilösungen wird die Säure durch Salzsäure in goldgelben Nadeln gefällt, die beim Erhitzen in der Flamme verpuffen.

gegossen, mit Barythydrat von Schwefelsäure befreit und das Filtrat, essigsäures Barium, durch Eindampfen concentrirt. Es gab die Eisenchlorid- und Essigätherreaction, enthielt keine Beimengung einer Sulfosäure (es war ganz schwefelfrei) und gab mit AgNO_3 die breiten Nadeln des Silberacetats. Einmal umkrystallisirt ergab dies Salz:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	64.67	64.64.

Constitution der Aethylnitrolsäure.

Die Frage nach dem atomistischen Bau der Aethylnitrolsäure halte ich, trotzdem dass Bildung und eine Anzahl Zersetzungen derselben aufgeklärt sind, noch nicht für spruchreif; soviel scheint mir indess mit grosser Wahrscheinlichkeit zu folgen, dass sie die Acetylgruppe enthält, da sie sonst durch Wasserstoff nicht zu Essigsäure reducirt werden könnte. Nimmt man diese Gruppe an, so bleibt noch über die Lagerung von $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ zu entscheiden, für welche sich natürlich die verschiedensten Möglichkeiten bieten. Ohne einer derselben bestimmt den Vorzug zu geben, glaube ich doch, dass eine Formel, welche die Substanz als Imidverbindung des Acetylnitrürs, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NO}_2$, erscheinen lässt, sowohl Entstehung, als Zersetzungen derselben verhältnissmässig einfach erklärt. Das Nitroäthan, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NO}_2$, würde hiernach durch die salpetrige Säure in normaler Weise zu $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NO}_2$ oxydirt, während der Rest der (reducirten) salpetrigen Säure, NH^1), sich mit dem Oxydationsprodukt zu $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NO}_2 \cdot \text{NH}$ vereinigt; die Verbindung zwischen NH und $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NO}_2$ kann man sich atomistisch in verschiedener Art, als:

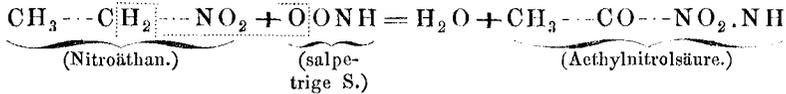


etc. vorstellen.

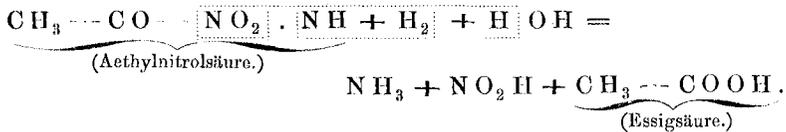
Unter Zugrundelegung dieser Ansicht ergeben sich für die Bildung der Aethylnitrolsäure, sowie ihr Verhalten bei den wichtigsten Metamorphosen, die ich untersucht habe, folgende Gleichungen:

¹⁾ Dass die salpetrige Säure, wenn sie auf organische Substanzen oxydierend wirkt, diesen die Imidgruppe zuführen kann, findet eine interessante Bestätigung in den neuen Arbeiten Liebermann's. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure auf Phenole erhielt Liebermann Farbstoffe, deren Stickstoff, nach ihrer Zusammensetzung, und weil sie theilweise, wie mir Hr. Prof. Liebermann freundlichst mittheilte, mit Kali erwärmt, Ammoniak geben, als NH vorhanden zu sein scheint.

Entstehung der Aethylnitrolsäure:



Einwirkung von nascirendem Wasserstoff:



Zerfall in Stickoxydul und Essigsäure:



Das bis jetzt unbekannte Acetylnitrür, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NO}_2$, als dessen Imidverbindung hier die Aethylnitrolsäure aufgefasst ist, wird wahrscheinlich mit Wasser in salpetrige Säure und Essigsäure zerfallen, wie Chlor- und Cyanacetyl Essigsäure und Salz- oder Blausäure geben. Danach erscheint die Einwirkung des Wasserstoffs auf Aethylnitrolsäure leicht verständlich; wird die Imidgruppe derselben durch Aufnahme von H_2 als NH_3 abgespalten, so hinterbleibt das Acetylnitrür, das wir in seinen Bruchstücken Essigsäure und salpetrige Säure finden.

Zürich, März 1874.

128. J. Moritz: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 28. März.)

In No. 5, Jahrgang VII dieser Berichte, theilt Hr. O. Brefeld, veranlasst durch eine von mir in No. 3 veröffentlichte Notiz, die Resultate seiner Untersuchungen über die Alkoholgährung mit und nimmt dabei Veranlassung, mir den schwerwiegenden Vorwurf der Oberflächlichkeit zu machen, ohne sich im Geringsten der Mühe einer Widerlegung meiner Versuche zu unterziehen. Da ich nun nicht glaube, dass Hr. Brefeld im Alleinbesitze richtiger Anschauungen sich befindet, — nur in diesem Falle wäre die Art, wie er meine Notiz abzufertigen sucht, gerechtfertigt — so sehe ich mich genöthigt, seine mir gegenüber gethanen Aeusserungen einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Hr. Brefeld macht mir den Vorwurf, ich hätte seine Arbeit „ebenso oberflächlich gelesen, als unrichtig verstanden“. Ob diese