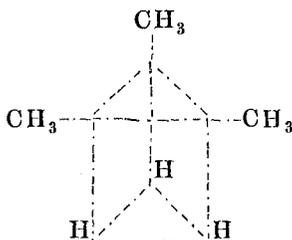


mesitylen das NO_2 bei a , so wird das daraus gewonnene Nitromesidin die Amidogruppe in a , die Nitrogruppe in b oder c enthalten müssen. Da aber dieses Nitromesidin $b a$ resp. ca identisch mit dem aus Dinittromesitylen gewonnenen ab , so folgt daraus die symmetrische Lage der H-Atome b resp. c mit a .

Es sind also die 3 dem Benzolkern angehörigen H-Atome des Mesitylens gleichwerthig.

Dadurch wird die kürzlich von mir für das Mesitylen vorgeschlagene Formel unmöglich und von der Prismenformel des Benzols ausgehend, könnte nur die nachstehende Figur:



als Symbol dem Mesitylen beigelegt werden. Dann aber würde Isophtalsäure 1, 2 und da Terephtalsäure unabhängig von jeder Benzolformel von mir als 1, 4 erkannt worden ist, so würde Phtalsäure, also auch Naphtalin 1, 3. Eine dem entsprechende Naphtalinformel ist allerdings möglich, aber nicht anschaulich und deshalb als symbolische Darstellung kaum brauchbar. Darin finde ich nun ein ernstes Bedenken gegen die Prismaformel.

Kekulé's Sechseck wird dadurch an Terrain gewinnen, wenn auch der Vorwurf, dass diese Formel mehr als 3 isomere Bisstitutionsderivate zulasse, noch immer bestehen bleibt. Ich glaube, dass sie jetzt, wenn eine symbolische Darstellung des Benzols gegeben werden soll, in erster Linie zu nennen ist. Es erübrigt noch hinzuzufügen, dass Baeyer's Hypothese über die Condensation des Acetons und die Annahme, die Metaderivate des Benzols seien 1, 3, mit dieser Benzolformel eng verknüpft sind und daher noch immer nicht als bewiesen betrachtet werden können.

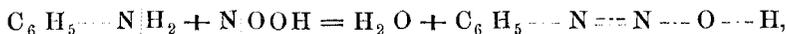
Kiel, im Juli 1874.

330. Victor Meyer und J. Locher: Ueber eine neue Bildungs-der Aethylnitrolsäure.

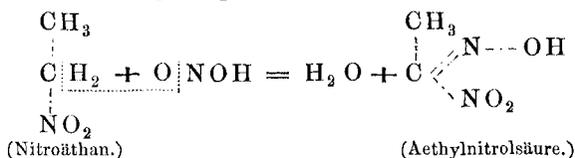
(Eingegangen am 5. August).

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen über die Nitrolsäuren haben wir eine Reaction aufgefunden, welche auf die Constitution dieser Körperklasse ein neues Licht wirft. Zu den bezüglichen

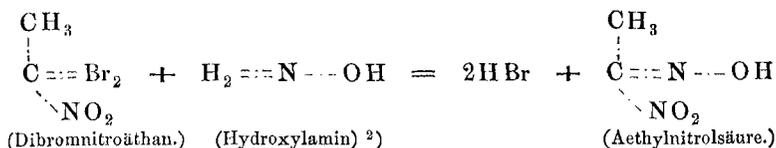
Versuchen wurden wir veranlasst durch die Beobachtung, dass durch Einwirkung der salpetrigen Säure aus primären Nitrokörpern wesentlich andere Produkte (Nitrolsäuren) entstehen, als aus secundären¹⁾, eine Thatsache, welche auffallend an die durchaus verschiedene Einwirkung der salpetrigen Säure auf primäre und secundäre aromatische Amine erinnert. Diese Analogie führte uns auf die Vermuthung, die salpetrige Säure möchte bei der Bildung der Nitrolsäuren die CH₂-Gruppe der primären Nitrokörper in ähnlicher Weise afficiren, wie die NH₂-Gruppe der primären Amine bei der Entstehung der Diazoverbindungen. Drückt man nun die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin in erster Linie stattfindende Reaction (Bildung von Diazobenzol, resp. dessen Derivaten) durch die Gleichung aus:



so gewinnt hiernach für die bei Einwirkung der salpetrigen Säure stattfindende Umwandlung des Nitroäthans in Aethylnitrosäure, C₂H₄N₂O₃, die folgende Gleichung einige Wahrscheinlichkeit:



Da nach der aus dieser Gleichung zu folgernden Constitutionsformel die Aethylnitrosäure als ein Abkömmling des Hydroxylamins erscheint, so haben wir, um diese Formel zu prüfen, versucht, die Aethylnitrosäure vom Hydroxylamin ausgehend zu erhalten, indem wir diese Base auf Dibromnitroäthan einwirken liessen:



Diese Reaction, zu deren Gelingen wir vor der Anstellung des ersten Versuchs selbst wenig Zutrauen hatten, verläuft wirklich leicht und bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne obiger Gleichung.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan.

Das für die Versuche erforderliche freie Hydroxylamin wurde aus dem Sulfat nach Lossen's³⁾ Angabe bereitet, indem wir, jedes-

¹⁾ V. Meyer und J. Locher, diese Ber. VII, 670, 787.

²⁾ Diese Constitutionsformel des Hydroxylamins ist durch die Untersuchungen Lossen's über isomere Benzoyl-Anisyllderivate des Hydroxylamins (diese Ber. VI, 1393) bewiesen.

³⁾ W. Lossen, Liebig's Ann. Suppl. VI, 234.

mal unmittelbar vor dem Versuche, eine abgewogene Menge reines schwefelsaures Hydroxylamin in wenig Wasser lösten und mit titrirtem Barytwasser versetzten. Wir wandten stets einige Tropfen Barytwasser weniger, als berechnet, an, um sicher nur Hydroxylamin und keinen Baryt (welcher möglicherweise seinerseits Zersetzungen hätte bewirken können) in der Lösung zu haben. Die Reaction verlangt theoretisch auf 1 Mol. Dibromid 3 Mol. Hydroxylamin (davon 2, um die entstehenden 2 Mol. Bromwasserstoff zu binden); wir verwandten indessen einen grössern Ueberschuss von Hydroxylamin (etwas mehr als 3 Theile Sulfat auf 1 Theil Dibromid), da wir fanden, dass bei Anwendung von weniger Base ein grosser Theil des Dibromnitroäthans unangegriffen blieb; übrigens fanden wir auch so nach stattgehabter Reaction noch etwas unverändertes Dibromid vor.

In die, wie angegeben, bereitete wässrige ¹⁾ Hydroxylaminlösung wurde das sorgfältig gereinigte und vollkommen constant siedende Dibromnitroäthan, nachdem es, um eine feinere Vertheilung in der wässrigen Flüssigkeit zu bewirken, zuvor mit Alkohol vermischt war, eingetragen, darauf gut umgeschüttelt und dann die Mischung unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen. Der Beginn der Reaction kennzeichnet sich durch eine gelbliche Färbung der Flüssigkeit; nach kurzer Zeit hat die zuvor stark alkalisch reagirende Flüssigkeit saure Reaction angenommen. Wir liessen die Mischung bei den meisten Versuchen ca. 12 Stunden stehen, nachdem wir gefunden hatten, dass durch zwei- oder mehrtägiges Stehenlassen die Menge der gebildeten Nitrolsäure sich nicht weiter vermehrt. Wir schüttelten dann, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, die Flüssigkeit mehrmals mit Aether aus. Dieser hinterliess beim freiwilligen Verdunsten die gebildete Nitrolsäure sogleich in den charakteristischen, glänzenden, mehrere Centimeter langen Prismen, noch durch etwas adhärendes öliges Dibromnitroäthan verunreinigt, welches durch etwa zweistündiges Liegen über Schwefelsäure vollkommen entfernt wird. (Ein Versuch mit reinem Dibromnitroäthan hatte uns gezeigt, dass dies trotz seines hohen Siedepunktes doch bei gewöhnlicher Temperatur so flüchtig ist, dass es beim Liegen über Schwefelsäure von dieser in kurzer Zeit ohne Rückstand zu lassen absorbirt wird.) Die so erhaltene Säure ist ohne weiteres fast völlig rein; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether ist sie chemisch rein. Wir erhielten 32 pCt. der theoretischen Menge, eine Ausbeute, die nicht unbefriedigend erscheint, wenn man die grosse Zersetzbarkeit der Nitrolsäuren und die Thatsache berücksichtigt, dass nach stattgehabter

¹⁾ Wir haben auch einige Versuche mit alkoholischen Hydroxylaminlösungen angestellt; doch war dann die erhaltene Nitrolsäure weniger rein und sie musste durch Abpressen und Umkrystallisiren von schmierigen Beimengungen befreit werden, welche bei Anwendung wässriger Lösungen nicht auftreten.

Reaction noch unverändertes Dibromnitroäthan vorgefunden wurde. Die Analyse der so erhaltenen Säure ergab:

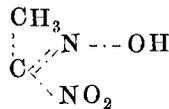
| | Berechnet für $C_2 H_4 N_2 O_3$. | Gefunden. |
|---|-----------------------------------|-----------|
| C | 23.08 | 23.27 |
| H | 3.85 | 4.13. |

Die Identität mit der Aethylnitrolsäure folgt zudem durch die gänzliche Uebereinstimmung aller Eigenschaften. Die Substanz bildet lichtgelbe, durchsichtige Prismen mit bläulicher Fluoreszenz, in Aether und Wasser sehr leicht löslich, von intensiv süßem Geschmacke. Mit Alkalien giebt sie die charakteristische Rothfärbung. Sie schmilzt bei 81° , indem sie sich unter stürmischer Gasentwicklung und Aufkochen in eine nicht wieder erstarrende Flüssigkeit (Essigsäure)¹⁾ verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sie unter Aufschäumen reichlich Stickoxydulgas²⁾ (welches durch die Entflammung eines glimmenden Spahnes nachgewiesen wurde) und giebt Essigsäure, die durch Baryt von der Schwefelsäure befreit und dann in Silbersalz umgewandelt wurde. Das so erhaltene Silberacetat ergab nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser 64.11 und 64.81 pCt. Ag, während sich 64.67 berechnen. Durch all' diese Beobachtungen ist die Substanz als reine Aethylnitrolsäure charakterisirt.

Es lag nahe, auch Monobromnitroäthan mit Hydroxylamin zu behandeln, da so ein der Aethylnitrolsäure ähnlicher Körper entstehen konnte; als wir aber das Monobromid — das sich nach der kürzlich von Tscherniack³⁾ beschriebenen Methode leicht vollkommen rein erhalten lässt — in der oben beschriebenen Weise auf Hydroxylamin einwirken liessen, wurde keine Spur eines krystallisirten Körper erhalten.

Nitroäthan, in gleicher Weise mit Hydroxylamin behandelt, blieb völlig unangegriffen.

Die beschriebene Bildungsweise der Aethylnitrolsäure macht für dieselbe die oben gebrauchte Constitutionsformel:

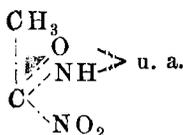


sehr wahrscheinlich; auch ihre Entstehung aus Nitroäthan und salpetriger Säure, so wie alle bis jetzt bekannten Umsetzungen der Aethylnitrolsäure (diese Ber. VII, S. 425 ff.) stehen mit dieser Formel sehr gut in Einklang. Man darf indessen nicht übersehen, dass auch andere Formeln, wie:

¹⁾ Vgl. V. Meyer, diese Ber. VII, 429.

²⁾ Ibid. 432.

³⁾ Diese Ber. VII, 918.



sich mit der neuen Bildungsweise, wenn auch weniger ungezwungen, in Uebereinstimmung bringen lassen.

Wir versuchen gegenwärtig, wie wir die Nitrolsäure aus Hydroxylamin erhalten haben, nun auch umgekehrt Hydroxylamin durch Spaltung der Aethylnitrolsäure zu gewinnen.

Der Gedanke lag uns nahe, in ähnlicher Weise die Einwirkung noch anderer organischer Halogenverbindungen auf Hydroxylamin zu untersuchen; doch halten wir uns hierzu nicht berechtigt, da bekanntlich Lossen mit der Untersuchung der kohlenstoffhaltigen Abkömmlinge des Hydroxylamins beschäftigt ist.

Zürich, Juli 1874.

331. Robert Schiff: Ueber die Einwirkung von Bromallyl auf salpetrigsaureres Silber.

(Eingegangen am 5. August.)

In diesen Berichten (VII, S. 225) theilt Hr. E. Brackebusch in Hamburg Versuche über die Einwirkung von Bromallyl auf Silbernitrit mit, welche im Wesentlichen folgendes ergaben: Das Produkt ist eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit; die obere, in Wasser lösliche ist salpetrigsaureres Allyl und siedet bei 85° ; die untere, ölige Schicht ist Nitropropylen, Siedepunkt 96° . Für beide ergab die Analyse die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$. Die ölige Schicht giebt reducirt Allylamin und giebt mit alkoholischem Natron und Kali Niederschläge von der zu erwartenden Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{NaNO}_2$ und $\text{C}_3\text{H}_4\text{KNO}_2$.

Diese Mittheilungen enthalten einige wenig wahrscheinliche Punkte. Zunächst ist es etwas auffallend, dass die beiden Isomeren nicht, wie sonst stets die Nitrite und Nitroderivate der einatomigen Alkoholradicale, mit einander mischbar und in Wasser unlöslich sind, sondern als 2 getrennte Schichten auf einander schwimmen. Ferner ist der Siedepunkt des Allylnitrürs (Nitropropylen's) bei 96° auffallend niedrig, wenn man bedenkt, dass normales Nitropropan bei $125 - 127^{\circ}$ und Pseudonitropropan bei $115 - 118^{\circ}$ siedet, und im Allgemeinen die Allylverbindungen ungefähr eben so hoch wie die normalen, circa 10° höher als die Pseudopropylverbindungen siedet.

Aus diesem Grunde liess Hr. Prof. V. Meyer zunächst einige vorläufige Versuche durch Hrn. J. Locher ausführen, um die Brackebusch'schen Angaben zu prüfen. Diese Versuche, angestellt mit