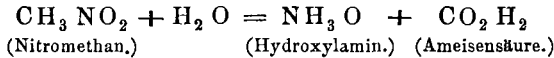


7. Victor Meyer: Bemerkungen zu Geuther's Abhandlung:
„Zur Kenntniss des Nitroäthans“¹⁾.

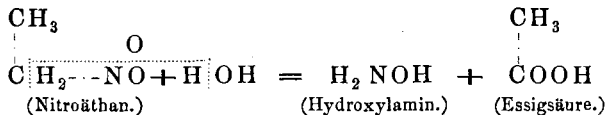
(Eingegangen am 8. Januar 1875.)

Durch die Versuche von Preibisch wissen wir, dass das Nitromethan sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure glatt in Kohlenoxyd und Hydroxylamin spaltet. Diese merkwürdige, aber keineswegs unverständliche Reaction ist, wie sich leicht zeigen lässt, als eine Aufnahme von Wasser zu betrachten²⁾:



Die entstehende Ameisensäure tritt natürlich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure als Kohlenoxyd auf. Zu dieser Auffassung der Reaction führt die analoge Zersetzung des Nitroäthans, das, wie ich fand, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (neben sehr geringen Mengen einer stickstoffhaltigen Sulfosäure) reichlich Essigsäure liefert³⁾ — die durch Analyse des Silbersalzes identificirt ist — während die gleichzeitige Entstehung des Hydroxylamins sich durch das in grossen, glänzenden Spiessen krystallisirende Sulfat und dessen sehr charakteristische Reactionen mit Kupfer- und Quecksilberoxydsalzen leicht nachweisen lässt.

Der Mechanismus dieser interessanten Umsetzungen wird durch die folgende Formel leicht verständlich gemacht:



Die analoge Reaction führt beim Nitromethan natürlich zu Ameisensäure, resp. Kohlenoxyd, und Hydroxylamin.

Geuther hat (a. a. O.) diesen Versuch in etwas anderer Form angestellt; anstatt Schwefelsäure wandte er phosphorige Säure an, und erreichte so dasselbe, nur verwandelte er zugleich das gebildete Hydroxylamin in Ammoniak.

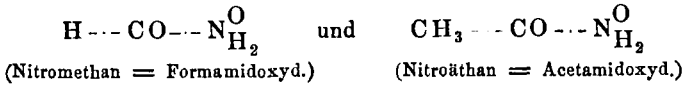
Nitroäthan lieferte ihm daher, wie zu erwarten, Ammoniak und Essigsäure.

Diese Beobachtung veranlasst Geuther auffallenderweise, die üblichen Formeln der nitrirten Fettkohlenwasserstoffe zu verwerfen und für Nitroäthan und Nitromethan folgende Formeln aufzustellen.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1620.

²⁾ Auch Geuther (l. c. 1621) betrachtet diese Reaction als auf Wasseraufnahme beruhend.

³⁾ Diese Berichte VII, 1171.



Versucht man, sich zwischen den gebräuchlichen und den von Geuther vorgeschlagenen Formeln zu entscheiden, so wird man sich der Erwägung nicht verschliessen dürfen, dass die üblichen Formeln alle über die nitrirten Fettkörper bekannten Thatsachen in einfacher Weise interpretiren, während die Formeln Geuther's nur die eine, eben besprochene Reaction der Nitrokörper berücksichtigen, dagegen mit fast allen andern nicht im Einklange stehen. Als Beleg für diese Behauptung diene Folgendes:

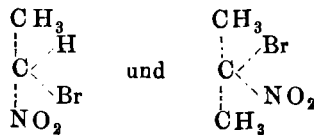
1) Die Entstehung des Nitroäthans und seiner Homologen aus Silbernitrit und den Alkoholjodürren, welche in den gewöhnlichen Formeln den einfachsten Ausdruck findet, ist nach Geuther's Formeln, ohne Annahme intramolekularer Atomumlagerungen, nicht verständlich.

2) Die Formeln Geuther's lassen die Existenz der secundären und tertiären Nitrokörper nicht verstehen, wenn man nicht diesen, doch in genau derselben Weise entstehenden Körpern eine von der des Nitroäthans total abweichende Constitution beilegen will. Wie nun Geuther die Thatsache erklären will, dass das Nitromethan 3, das (primäre) Nitro-Aethan, -Propan, -Butan 2, das secundäre Nitropropan 1 und das tertiäre Nitrobutan gar kein Bromatom eintreten lassen — was sich doch mit Hilfe der üblichen Formeln hat voraussagen lassen — ist mir nicht verständlich.

3) Nach Geuther hängt in den gebromten Nitrofettkörpern das Brom am Stickstoff der Gruppe $\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array}^2$. Demnach enthielte das ein-

fach gebromte Nitroäthan die Gruppe $\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Br} \\ \text{O} \end{array}$, und diese müsste dann

auch — da eine analoge Constitution der homologen Nitrokörper doch auch wohl von Geuther nicht bezweifelt werden wird — in dem gebromten secundären Nitropropan enthalten sein; wie kommt es nun, dass ersteres, wie alle einfach gebromten primären Nitrokörper eine Säure, letzteres ein indifferenten Körper ist, während doch die Muttersubstanzen beider, die primären sowohl als die secundären Nitrokörper, saure Eigenschaften besitzen? Ich brauche wohl kaum daran zu erinnern, dass diese, nach Geuther's Formeln ganz unerklärliche Verschiedenheit mit Hilfe der üblichen Formeln

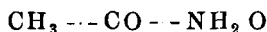


voraus abgeleitet worden ist.

4) Die Siedepunkte des Nitroäthans und seiner Homologen¹⁾ erscheinen bei Annahme von Geuther's Formeln ganz unglaublich niedrig; denn Geuther's „Acetamidoxyd“ (= Nitroäthan S. P. 112^o) sollte doch wohl, wenn es überhaupt flüchtig ist, höher und nicht 110^o niedriger sieden als Acetamid (S. P. 222^o), ebenso gut wie Triäthylphosphinoyd über 100^o höher siedet als Triäthylphosphin und wie auch POCl₃ und PSCl₃ bedeutend höher als PCl₃ sieden.

5) Nitroäthan liefert mit nascirendem Wasserstoff glatt Aethylamin, während es nach Geuther's Formel Acetamid geben sollte. Diese Schwierigkeit veranlasst Geuther anzunehmen, das Aethylamin sei aus zuerst gebildetem Acetamid durch Reduction entstanden. Nun hat aber Mendius schon vor 12 Jahren²⁾ durch eigens hierzu angestellte, mehrfach abgeänderte Versuche dargethan, dass aus Acetamid durch nascirenden Wasserstoff kein Aethylamin erhalten wird, und ebenso beweisen von anderen Chemikern ausgeführte Versuche (ich citire nur diese Berichte VII, 1462), dass Säureamide durch Wasserstoff wohl zu Ammoniak und Aldehyd oder Alkohol, nicht aber zu Aminbasen reducirt werden. Aber wenn auch eine solche Reduction sich unter besonders günstigen Bedingungen vielleicht theilweise realisiren liesse, unmöglich vermöchte sie die glatte, keine Spur von Ammoniak liefernde Reduction des Nitroäthans zu Aethylamin zu erklären.

6) Das Nitroäthan geht bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in Aethylendisulfosäure über³⁾; diese unter Zugrundelegung der Formel CH₃ --- CH₂ --- NO₂ leicht verständliche Reaction setzt bei Annahme von Geuther's Nitroäthanformel:



intramolekulare Atomumlagerungen voraus, wie sie wohl so leicht von keinem Chemiker für glaublich gehalten werden dürften.

Man erkennt nach alledem leicht, dass Geuther's Formeln nur den Zerfall der Nitrokörper in Fettsäuren und Hydroxylamin, welchen die üblichen Formeln ebenfalls leicht verständlich machen⁴⁾, nicht aber die übrigen Reactionen und Eigenschaften der nitrirten Fettkörper erklären.

Zürich, December 1874.

¹⁾ Dieselben sieden präter propter 80^o höher als die zugehörigen Alkohole, also — bei Berücksichtigung der grossen Verschiedenheit ihrer organischen Radikale — wenigstens annähernd entsprechend der Siedepunkts-Differenz (23^o), um welche Nitrobenzol höher kocht als Phenol.

²⁾ Liebig's Ann. 121, S. 150.

³⁾ V. Meyer und C. Wurster, diese Ber. VI, 1170.

⁴⁾ In der erwähnten Reaction verhalten sich die Nitrokörper ebenso wie die (noch unbekannt) ihnen isomeren Hydroxamide der Fettsäuren