

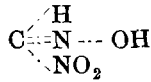
worden sind. Die gefundenen analytischen Resultate eröffnen weitere Perspektiven und mögen daher vorliegende Zeilen als eine vorläufige kurze Notiz aufgefasst werden.

Speier, im Januar 1875.

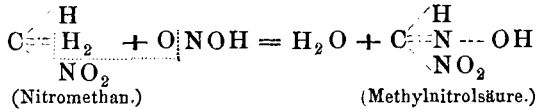
36. J. Tscherniak: Ueber die Methylnitrolsäure.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Es sind bisher 3 Vertreter der interessanten Klasse von Körpern die man „Nitrolsäuren“ genannt hat, bekannt, die Aethyl-, Propyl-¹⁾ und Butylnitrolsäure²⁾. Das einfachste Glied dieser Reihe, die Methylnitrolsäure



ist bis jetzt nicht näher untersucht worden. Zwar hat Hr. V. Meyer bereits vor längerer Zeit gezeigt³⁾, dass ein schön krystallisirter Körper aus Nitromethankalium mit salpetriger Säure entsteht, dessen totale Analogie mit der Aethylnitrolsäure es nicht zweifelhaft erscheinen liess, dass er in der nämlichen Weise wie diese entsteht:



Versuchte man aber genau nach dem bei der Darstellung der Aethylnitrolsäure angewandtem Verfahren, grössere Mengen Methylnitrolsäure zu gewinnen, so wurde der krystallisirte Körper nicht erhalten. Einige Versuche zeigten bald, dass die Methylnitrolsäure in wässriger Lösung äusserst zersetzbar ist, und dass man sie nur dann erhält, wenn man bei ihrer Bereitung jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet. Folgendes Verfahren führt leicht zur Gewinnung reiner Methylnitrolsäure:

5 Gr. Nitromethan werden mit soviel Wasser versetzt als zur vollständigen Lösung desselben nöthig ist und 8 Gr. KNO₂ in mässig verdünnter, wässriger Lösung hinzugegeben. Man wirft dann in die Flüssigkeit so viel Eis, bis die Temperatur derselben auf 0° gesunken ist und dabei noch viel ungeschmolzenes Eis bleibt. Nun werden 4 Gr. H₂SO₄ mit viel H₂O verdünnt, durch Hineinwerfen von Eisstückchen abgekühlt, und die auf 0° gebrachte Flüssigkeit zur Nitro-

¹⁾ V. Meyer. Liebig's Ann. 175, 93 und 114.

²⁾ E. Demole, ibid. S. 186.

³⁾ Diese Ber. VI, S. 1495.

methanolösung langsam gegossen, unter fortwährendem Umrühren der letzteren. Die durch salpetrige Säure grün gefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt, (die Alkalisalze der Methylnitrolsäure sind wie die der übrigen Nitrolsäuren roth gefärbt,) und verdünnte Schwefelsäure genau bis zur Entfärbung zugefügt. Man versetzt mit etwas geschlemmtem, kohlsauren Kalk ¹⁾, um freie salpetrige Säure zu entfernen und schüttelt die Flüssigkeit mehrmals mit etwa $\frac{1}{6}$ ihres Volumens an Aether; der Aether wird abgezogen und über Schwefelsäure dem Verdunsten überlassen. Nach einiger Zeit erhält man eine prachtvolle, aus durchsichtigen Prismen bestehende Krystallisation.

0.1250 Substanz wurden in einem Rohr mit sehr langen Kupferoxyd- und Kupferschichten langsam verbrannt²⁾ und gaben 0.0284 H₂O und 0.0586 CO₂

	Berechnet für CH ₂ N ₂ O ₂ .	Gefunden.
C	13.33	12.82
H	2.22	2.52.

Die Methylnitrolsäure stellt grosse glänzende Krystalle dar, welche denen der Aethylnitrolsäure ähnlich sind. Aus verdünnter, ätherischer Lösung krystallisirt sie in Nadeln von mehreren Zollen Länge. Sie schmilzt bei 64° unter gleichzeitiger Zersetzung. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, mit Alkalien färbt sie sich roth; von der Untersuchung der dabei entstehenden Salze wurde Abstand genommen, da es ja bekanntlich Hrn. V. Meyer selbst bei der viel beständigeren Aethylnitrolsäure nicht gelingen wollte, dieselben rein zu erhalten. Die Substanz verbrennt in der Flamme unter schwacher Verpuffung und zersetzt sich beim Aufbewahren in vollkommen trockenem Zustand schon nach einigen Tagen von selbst. Interessant sind die Zersetzungen derselben, da sie denen der Aethyl- und Propylnitrolsäure vollkommen analog sind.

Einwirkung der Wärme.

Erwärmt man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen kleine Mengen der Säure bis zum Schmelzen, so zersetzt sie sich dabei vollständig unter lebhaftem Aufkochen und Entweichen von rothen Oxyden des Stickstoffs, während im Kölbchen reine Ameisensäure zurückbleibt, die durch Ueberführung in das Bleisalz und Analyse desselben genügend charakterisirt wurde.

* 0.1425 Sbst. gaben 0.1446 PbSO₄.

¹⁾ Dies ist erforderlich, da die ätherische Lösung der Methylnitrolsäure, wenn sie salpetrige Säure enthält, sich sehr leicht vollständig zersetzt.

²⁾ Versäumt man diese Vorsichtsmassregeln, so zersetzt sich die Substanz unter Verpuffung und füllt die vorgelegten Apparate mit rothen Dämpfen.

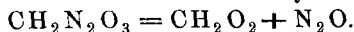
Berechnet für Pb (CH ₂ O ₂) ₂ .	Gefunden.
Pb 69.02	69.31.

Die Zersetzung findet also, analog der Aethylnitrolsäure unter gleichen Umständen, nach folgender Gleichung statt



Einwirkung der Schwefelsäure.

Besonders einfach ist die Zersetzung der Methylnitrolsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Sie zerfällt dabei, genau entsprechend dem Verhalten der Aethylnitrolsäure¹⁾, glatt und ohne alle Nebenprodukte in Ameisensäure und Stickoxydul nach der Gleichung



Die Zersetzung wurde in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat vorgenommen, das Stickoxydul ward über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen und an seiner Fähigkeit einen glimmenden Span zu entflammen erkannt. Die Ameisensäure wurde durch Ueberführung in das Bleisalz charakterisirt.

0.1585 Sbst. gaben 0.1600 Pb SO₄

Berechnet Pb 69.02. Gefunden 69.23.

Was die Constitution der Methylnitrolsäure anbetrifft, so ist sie zweifellos der der Aethylnitrolsäure analog. Wie nun die Aethylnitrolsäure aus Hydroxylamin und Dibromnitroäthan erhalten worden ist, so wird die Methylnitrolsäure wahrscheinlich aus Hydroxylamin und dem von mir früher beschriebenen Dibromnitromethan²⁾ auf dieselbe Weise darstellbar sein.

Ich habe diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. V. Meyer unternommen und benutze diese Gelegenheit ihm meinen besten Dank für seine gütige Theilnahme auszudrücken.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, 25. Januar.

37. E. Salkowski: Ueber die Bildung des Harnstoffs im Thierkörper.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen von Schultzen mit Sarkosin³⁾, von mir mit Taurin⁴⁾ haben gezeigt, dass Amidosauren, indem sie den Thierkörper passiren, in Uramidosäuren übergehen können. Diese Reaction zeigt, dass beim Zerfall von Eiweiss Atomgruppen entstehen, die oxydirten Kohlenstoff mit daran hängendem Stickstoff enthalten, und macht es

¹⁾ V. Meyer, Liebig's Ann. 175.

²⁾ Diese Ber. VII, 919.

³⁾ Diese Berichte V, 578.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 744.