

62. Victor Meyer und J. Locher: Ueber neue Bildungsweisen des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 19. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die fast allgemein gültige Regel, dass bei Reduction von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure aus jeder Nitrogruppe eine Amidogruppe wird, ist bisher nur an solchen Nitrokörpern geprüft worden, welche an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe enthalten. Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Nitroverbindungen, bei welchen an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom noch eine zweite Nitrogruppe, oder ein anderes Stickstoffsauerstoffradikal befindlich ist, lagen bisher keine Versuche vor. Die folgenden Beobachtungen zeigen, dass für solche Fälle die für die Reduction der Nitrokörper sonst bestehende Regel nicht, oder wenigstens durchaus nicht allgemein gültig ist.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitropropan.

Das Dinitropropan $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NO}_2)_2 - \text{CH}_3$ wurde vor kurzem ¹⁾ von uns aus dem Propylpseudonitrol in Form von weissen, kampherartigen, bei 53° schmelzenden Krystallen erhalten. Bringt man die zerkleinerten Krystalle in ein Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure, so tritt nach einiger Zeit eine Reaction von nicht zu mässiger Heftigkeit ein, bei welcher ein grosser Theil des Productes verloren geht. Um die Reaction zu untersuchen, wandten wir verdünnte Salzsäure an und operirten in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben. Die Reaction beginnt nach kurzer Zeit von selbst; während ihres Verlaufes wurde der Kolben fortdauernd umgeschüttelt und durch zeitweiliges Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt, dass der Inhalt nicht in's Sieden kommen konnte. Nach wenigen Minuten ist dann die Reaction glatt und ohne die geringste Färbung der Masse verlaufen. Das Dinitropropan ist verschwunden und die salzsaure Lösung bleibt auf Zusatz von mehr Wasser vollkommen klar. Die vom unangegriffenen Metalle abgegossene Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn befreit und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb eine reichliche Krystallisation, welche aus salzsaurem Hydroxylamin bestand. Das von einer Spur Eisenchlorid durch Abwaschen mit etwas Aether-Weingeist befreite Salz war sogleich chemisch rein. Es löste sich in Alkohol und die alkoholische Lösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt; es war also keine Spur Ammoniak entstanden. Die wässrige Lösung des Salzes reducirte Fehling'sche Lösung in der Kälte und gab mit Quecksilberchlorid und einem Tropfen Kali versetzt einen dicken,

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1616.

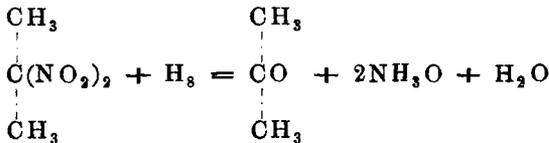
schwarzen Niederschlag. Die Analyse, bei welcher auch auf Kohlenstoff Rücksicht genommen wurde, ergab dessen Abwesenheit und folgenden Wasserstoff und Chlorgehalt:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	51.08	50.66
H	5.76	5.89.

Das organische Reductionsprodukt des Dinitropropans ist Aceton. Um dasselbe zu isoliren, wurde eine neue Portion in gleicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt, und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit destillirt. Die ersten Wassertropfen, welche übergingen, zeigten intensiv den Geruch des Acetons, welches daraus leicht durch Sättigen mit Potasche in Substanz als leichte, obenauf schwimmende Oelschicht isolirt werden konnte. Dasselbe besass die Flüchtigkeit, den Geruch und die Beweglichkeit des Acetons, war in Wasser leicht löslich, nicht aber in einer Pottaschelösung. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron erhitzte es sich fast bis zum Sieden, und die Mischung erstarrte alsdann zu einem Brei der blendend weissen, für das acetonschwefligsaure Natrium charakterischen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Na	14.20	14.69.

Sonach geht das Dinitropropan bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Hydroxylamin und Aceton über:



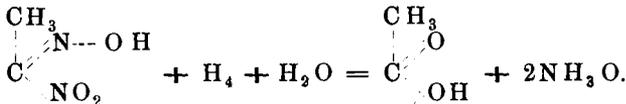
Die Reaction ist eine sehr glatte; das einzige Nebenprodukt, das wir bemerkt haben, ist eine kleine Menge eines Gases, das während der Reduction entweicht, und das sich als Stickoxydul erwies.

Wir haben diesen Versuch mehrfach wiederholt und immer das Hydroxylamin sogleich vollkommen rein, absolut frei von Ammoniak erhalten. Es ist auffallend, dass das Hydroxylamin, das ja durch nascirenden Wasserstoff zu Ammoniak reducirt wird (Natriumamalgam wirkt auf Hydroxylaminsalze unter stürmischer Ammoniakentwicklung ein), bei dieser Reaction nicht im mindesten weiter angegriffen wird. Uebrigens wird von der Zinn- und Salzsäuremischung in der Reaction durchaus kein freier Wasserstoff entwickelt, denn als wir in einem Versuch, der in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt wurde, das auftretende Gas sorgfältig und vollständig auffingen, erhielten wir nur die schon erwähnte kleine Menge von Stickoxydul.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Aethylnitrolsäure.

Reducirt man Aethylnitrolsäure mit Zinn und Salzsäure und destillirt zur Gewinnung der gebildeten Base das Produkt mit Natronlauge, so erhält man nur Ammoniak. Wir glaubten nach diesem, schon vor längerer Zeit erhaltenen Ergebnisse anfänglich, dass Zinn und Salzsäure in gleicher Weise auf Aethylnitrolsäure einwirken, wie Natriumamalgam, welches nach den Versuchen des Einen von uns¹⁾ die Aethylnitrolsäure in Ammoniak, salpetrige Säure und Essigsäure spaltet. Seitdem wir nun aber die Aethylnitrolsäure als ein Derivat des Hydroxylamins erkannt haben²⁾, war es uns wahrscheinlich, dass bei der Reduction derselben auch Hydroxylamin entstehen werde; es konnte das bei der Destillation mit Natronlauge erhaltene Ammoniak sehr wohl, wenigstens theilweise durch Zersetzung ursprünglich gebildeten Hydroxylamins entstanden sein.

Wir haben nun gefunden, dass, wenn man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Aethylnitrolsäure in geeigneter Weise vornimmt, die Säure alsdann ganz glatt in Hydroxylamin und Essigsäure zerfällt:



Bringt man Aethylnitrolsäure mit Zinn und concentrirter Salzsäure zusammen, so geräth die Mischung in stürmisches Sieden, so dass ein Theil der Nitrolsäure unter Bildung von rothen Dämpfen zerfällt und die Entstehung von Nebenprodukten nicht vermieden werden kann. Auf folgende Weise aber lässt sich die Umsetzung glatt und ohne irgendwie heftige Reaction erzielen. Aethylnitrolsäure wird in möglichst wenig schwach erwärmtem Wasser gelöst, und die Lösung rasch abgekühlt, wobei die Säure sich als Brei feiner Nadeln abscheidet. In diesen Brei bringt man überschüssiges, granulirtes Zinn und fügt nun sehr langsam und nur tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu; jeder Tropfen bewirkt eine unter lebhafter Erwärmung stattfindende Reaction, die aber nicht stürmisch wird und weder Aufkochen noch Gasentwicklung zur Folge hat; durch fortdauerndes Umschwenken bewirkt man die Berührung der Ingredienzien. Sobald weiterer Salzsäurezusatz keine Erwärmung mehr hervorbringt, ist die Reaction beendet, denn eine Probe der Flüssigkeit, mit Aether geschüttelt, gibt nun an diesen keine Aethylnitrolsäure mehr ab, deren lange, charakteristische Prismen leicht, selbst bei Anwesenheit von nur Spuren, erkannt werden können. Man verdünnt nun mit viel Wasser,

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 430.

²⁾ Ibid. VII, 1140.

gieset vom Zinn ab und destillirt die gebildete Essigsäure mit Wasser über. Aus dem Destillat erhält man auf bekannte Weise eine reichliche Quantität von essigsaurem Silber, welches nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurde:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	64.67	64.52.

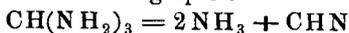
Die salzsaure Flüssigkeit, von welcher die Essigsäure abdestillirt ist, wird mit Schwefelwasserstoff entzint und eingedampft. Es hinterbleibt salzsaures Hydroxylamin, wie im vorigen Versuche durch eine Spur Eisenchlorid gelb gefärbt, welche Verunreinigung leicht durch Abwaschen mit Aether entfernt wird. Das salzsaure Hydroxylamin ist alsdann vollkommen rein. Seine wässrige Lösung gibt die charakteristischen Reactionen mit Kupfer und Quecksilbersalzen, seine alkoholische Lösung wird durch Platinchlorid nicht getrübt. Auch hier ist also keine Spur von Ammoniak gebildet. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$.	Gefunden.
Cl	51.08	50.99.

Die Ausbeute an Hydroxylamin ist sehr günstig; aus 2 Gr. Aethylnitrosäure erhält man 2,2 Gr. trocknes salzsaures Hydroxylamin, während die Theorie 2,7 Gr. erfordert.

Man sieht, dass bei der Reduction dieser stickstoffreichen Nitrokörper die Nitrogruppen nicht durch NH_2 ersetzt werden, dass vielmehr der Stickstoff als Hydroxylamin austritt und an Stelle der entfernten Stickstoffaffinitäten ebenso viel Sauerstoffvalenzen treten.

In nicht ganz so einfacher Weise wie die eben beschriebene Reaction verläuft die Reduction des Nitroforms mit Zinn und Salzsäure. Die sehr heftige Reaction wurde dadurch gemildert, dass man die wässrige Lösung desselben¹⁾ tropfenweise zu einer Mischung von Zinn und verdünnter Salzsäure fließen liess. Als Produkte der Reaction konnten wir nachweisen: Salmiak, salzsaures Hydroxylamin, Blausäure, etwas Stickoxydul und eine flüchtige Silberlösung reducirende Substanz (vielleicht Ameisensäure); hiernach scheinen die beiden für die Reduction der Nitrokörper bekannten Reactionen hier neben einander zu verlaufen; Hydroxylamin und Ameisensäure würden ihre Entstehung einer im Sinn der obigen Reductionen verlaufenden Umsetzung verdanken; während Ammoniak und Blausäure wohl als die Zersetzungsprodukte zuerst gebildeten Triamidomethans zu betrachten sind, das sich durch Anhydramidbildung nach folgender Gleichung spaltet:



¹⁾ Statt des freien Nitroforms wandten wir dessen leichter darstellbares Ammoniak Salz an, nachdem ein Vorversuch uns gezeigt hatte, dass auch freies Nitroform bei der Reduction reichlich Ammoniak liefert.

und welches Triamin überhaupt nicht beständig zu sein scheint, da ja aus Chloroform und Amoniak ebenfalls statt seiner sein Anhydramid, die Blausäure gebildet wird.

63. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Einwirkung der Säuren auf nitrirte Fettkörper.

Geuther ¹⁾ hat vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, dass das Nitroäthan durch wässrige phosphorige Säure bei 100° in Essigsäure und Ammoniak übergeführt wird. Diese Reaction hat der Eine von uns ²⁾, gestützt auf das Verhalten des Nitroäthans gegen Schwefelsäure, (wobei es in Essigsäure und Hydroxylamin zerfällt) so erklärt, dass die phosphorige Säure, wie andre Säuren, zunächst die Spaltung des Nitroäthans in Essigsäure und Hydroxylamin bewirke, welches letztere durch die phosphorige Säure zu Ammoniak reducirt wird. Als weitere Stütze für diese Erklärung schienen zwei Versuche angezeigt: erstens war nachzuweisen, dass überhaupt wässrige Säuren bei 100° das Nitroäthan in Hydroxylamin und Essigsäure spalten, und zweitens zu beweisen, dass phosphorige Säure unter diesen Umständen das Hydroxylamin in Ammoniak verwandelt. Die Richtigkeit beider Voraussetzungen hat sich mit Leichtigkeit darthun lassen.

Erwärmt man Nitroäthan mit dem doppelten Volum gewöhnlicher, wässriger Salzsäure (spec. Gew. 1.14) auf 100°, so geht es vollständig in Essigsäure und salzsaures Hydroxylamin über. Rascher verläuft diese Reaction bei 130 — 150°; in kurzer Zeit ist die ölige Nitroäthanschicht verschwunden, und das Rohr ist mit einer prachtvollen Krystallisation von reinem, salzsauren Hydroxylamin erfüllt. Aus 3.5 Gr. Nitroäthan wurden 2.4 Gr. des vollkommen reinen Salzes erhalten. Dasselbe gab die charakteristischen Reactionen des Hydroxylamins, seine alkoholische Lösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt, es war also keine Spur von Ammoniak gebildet.

Es wurde nun weiter eine wässrige Lösung von reinem, salzsauren Hydroxylamin mit wässriger phosphoriger Säure einige Zeit gekocht. Alsbald enthielt die Lösung bedeutende Mengen von Salmiak, welcher durch die bekannten Reactionen charakterisirt und durch Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung als Doppelsalz isolirt wurde ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1620.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 29.

³⁾ Wir erlauben uns bei dieser Gelegenheit eine eigenthümliche Beobachtung über die Einwirkung des Wasserstoffgases auf Hydroxylamin mitzutheilen. Eine salzsaure Lösung von Hydroxylamin wird durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, auch nicht, wenn man ihr fein vertheiltes Platin zusetzt. Vermischt man aber die salzsaure Hydroxylaminlösung mit etwas wässrigem Platinchlorid und setzt sie darauf der Einwirkung von Wasserstoffgas aus, so wird, während das Platin durch den Wasserstoff in bekannter Weise metallisch abgeschie-