

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 <sup>1)</sup> 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 <sup>2)</sup>, 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.

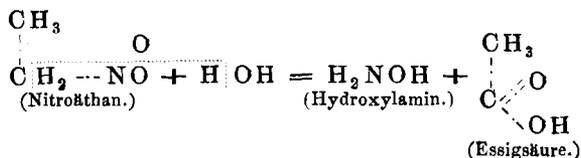
Es wurde nun weiter eine wässrige Lösung von reinem, salzsauren Hydroxylamin mit wässriger phosphoriger Säure einige Zeit gekocht. Alsbald enthielt die Lösung bedeutende Mengen von Salmiak, welcher durch die bekannten Reactionen charakterisirt und durch Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung als Doppelsalz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

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1620.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, S. 29.

<sup>3)</sup> 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-

Die Spaltung des Nitroäthans in Hydroxylamin und Essigsäure hat der Eine von uns (a. a. O.) durch folgendes Reactionsschema ausgedrückt:



Ist diese Auffassung des Vorgangs richtig, so können offenbar nur primäre Nitrokörper in dieser Weise reagieren, während die secundären einer glatten Umsetzung im gleichen Sinne nicht zugänglich sein können. Um daher die Richtigkeit der Auffassung zu prüfen, wurden folgende 4 Parallelversuche angestellt. Etwa gleiche Mengen von Nitromethan, Nitroäthan, primärem Nitropropan und secundärem Nitropropan wurden mit dem doppelten Volum Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich das verschiedene Verhalten der primären und des secundären Nitrokörpers auf den ersten Blick. Alle drei primären Nitrokörper waren im gleichen Sinne verändert: Die Röhreninhalte bildeten farblose Flüssigkeiten, welche mit prachtvollen, messbaren Krystallen von salzsaurem Hydroxylamin durchsetzt waren; das Nitromethan hatte dabei Ameisensäure, das Nitroäthan Essigsäure, das primäre Nitropropan Propionsäure geliefert, welche letztere auf der gesättigten Salzlösung als ölige Schicht schwamm. Die gebildeten Fettsäuren wurden mit Wasser überdestillirt und die Ameisensäure als Bleisalz, die Essigsäure und die Propionsäure als Silbersalz analysirt.

Berechnet für ameisens. Blei.	Gefunden.
Pb 69.70	69.76
Berechnet für essigs. Silber.	Gefunden.
Ag 64.67	64.32
Berechnet für propions. Silber.	Gefunden.
Ag 59.67	59.33.

den wird, das Hydroxylaminsalz in Salmiak verwandelt. Diese Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und unvollständig. Lässt man aber im Wasserbade Wasserstoffgas auf eine mit Platinchlorid vermischte, salzsaure Hydroxylaminlösung einwirken, so ist nach einiger Zeit das Hydroxylamin verschwunden und vollständig in Salmiak umgewandelt. Man kann diesen Versuch einfach unter Anwendung von nicht mehr als der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoffgas so anstellen, dass man die Reduction in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork vornimmt, welcher einerseits mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffapparat verbunden, andreseits (nachdem die Luft verdrängt) verschlossen worden ist, so dass das Wasserstoffgas sich nur in dem Maasse, als es verbraucht wird, entwickeln kann. Nach eintägigem Erwärmen wurde der Wasserstoff durch CO<sub>2</sub> verdrängt und der Kolbeninhalt untersucht. Derselbe bestand nur aus Platin und einer wässrigen Lösung von Salzsäure und Chlorammonium.

Ganz verschieden verhielt sich unter diesen Bedingungen das secundäre Nitropropan. Die damit beschickte Röhre enthielt nach dem Erhitzen eine schwarze, theerige, halb verkohlte Masse. Die Flüssigkeit war von einer grossen Menge humusähnlicher Flecken erfüllt. Destillirt gab sie eine kleine Menge eines acetonartigen, sich mit saurem schwefligsauren Natron verbindenden, öligen Körpers, und eingedampft hinterliess sie anstatt der in den übrigen Versuchen erhaltenen schönen Krystallisationen des salzsauren Hydroxylamins eine schwarzbraune Schmiere, welche eine grosse Menge von Salmiak enthielt. Unterhalb  $150^{\circ}$  (bei  $130^{\circ}$ ) ist wässrige Salzsäure ohne Einwirkung auf den secundären Nitrokörper. Während also die primären Nitrokörper mit wässriger Salzsäure glatt in Fettsäuren und Hydroxylamin zerfallen, ist das secundäre Nitropropan, in völliger Uebereinstimmung mit unsrer Voraussetzung einer derartigen glatten Spaltung nicht fähig, sondern wird unter den gleichen Bedingungen in humusähnliche Massen verwandelt.

Versuche, mit denen wir beschäftigt sind, werden darüber zu entscheiden haben, ob und unter welchen Bedingungen auch die secundären Nitrokörper mit verdünnten Säuren glatte Reaction zeigen.

Zürich, Februar 1875.

#### 64. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

(Erste Mittheilung).

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich hat Hr. Kolbe <sup>1)</sup> die Ansicht aufgestellt, dass Glycocyamin und Kreatin als einfache Substitutionsprodukte des Harnstoffs zu betrachten seien. Glycocyamin, sagt er, ist Harnstoff, welcher an Stelle eines seiner typischen Wasserstoffatome das Radical der Amidoessigsäure (des Glycocolls), nämlich:  $\text{CH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{CO}$  enthält; das Kreatin ist Harnstoff, in welchem dieselbe Stelle vom Radical der Methylamidoessigsäure (des Sarkosins), nämlich  $\text{CH}_2(\text{CH}_3.\text{HN})\text{CO}$  eingenommen wird, wie folgende Formeln versinnlichen:



Da die von mir vor einiger Zeit als Benzkreatin beschriebene Base <sup>2)</sup>, (für welche ich jedoch fortan den passenderen Namen Benz-

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. Neue Folge I, 308.

<sup>2)</sup> Diese Ber. III, 703 u. VII, 574.