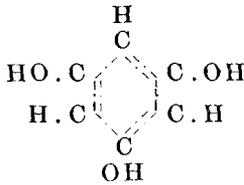
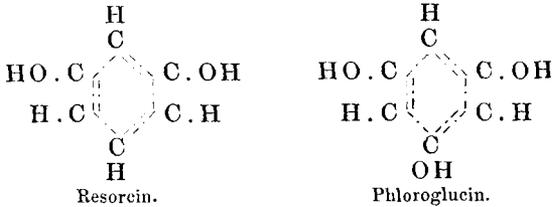


die aromatische Natur des Phloroglucins zugegeben wird, nur von der Formel:



erfüllt.

Der Zusammenhang zwischen Resorcin und Phloroglucin ist dann:



Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

### 166. J. Tscherniak: Zur Kenntniss der Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 29. April.)

R. Preibisch<sup>1)</sup>, welcher in Kolbe's Laboratorium eine interessante Untersuchung über das Nitromethan (Nitrocarbol) ausgeführt hat, theilt unter Anderm mit, dass dasselbe durch wässrigen Chlorkalk in Monochlornitromethan übergeführt werde, ohne dass hierbei höher gechlorte Produkte entstünden. Diese Angabe hat etwas Auffallendes, wenn man bedenkt, dass im Allgemeinen Nitrokörper leicht durch Chlorkalk in Chlorpikrin übergeführt werden, und dass gerade die Muttersubstanz des Letztern, das Nitromethan, hievon abweichen sollte. Preibisch beschreibt das Chlornitromethan als ein bei 98° constant siedendes Oel, während Nitromethan bei 101° kocht. Als ich den Versuch ganz nach Preibisch's Angaben mehrmals wiederholte, erhielt ich regelmässig ein Gemenge von unangegriffenem Nitromethan und Chlorpikrin, die sich sowohl durch Destillation, als durch Behandlung mit Kali (worin Nitromethan löslich, Chlorpikrin unlöslich ist) trennen lassen, niemals aber eine Verbindung von den von Preibisch angegebenen Eigenschaften; den äussern Verlauf der Reaktionen fand ich seinen Angaben entsprechend. Ich kam schliesslich zu der Ueberzeugung, dass Preibisch ein Gemenge von Nitromethan und Chlorpikrin analysirt hat, dessen Zusammensetzung zufällig

<sup>1)</sup> Journal f. pr. Chem. 1873. N. F. Bd. 8, S. 309.

der des Monochlornitromethans gleich war. Um diese Ansicht zu bestätigen, stellte ich auf einem andern Wege Monochlornitromethan dar, dessen Eigenschaften indessen von denen des Preibisch'schen Körpers gänzlich verschieden sind.

#### Monochlornitromethan.

Ich bereitete dasselbe nach derselben Methode, die ich früher<sup>1)</sup> für die Darstellung von Monobromnitromethan und Monobromnitroäthan angewendet habe.

Während ich früher mit reinem Brom arbeitete, wandte ich hingegen hier, in Rücksicht auf den Aggregatzustand des Chlors, Chlorwasser an. — 20 Grm. Nitromethan wurden in das Natriumsalz umgewandelt, und dies, nachdem es gewaschen und getrocknet war, in kleinen Portionen und unter fortdauerndem Schütteln in 3 Liter bei 10° gesättigtes Chlorwasser gebracht. Aus der grossen Flüssigkeitsmenge wurde das gebildete Produkt gewonnen, indem ich etwa  $\frac{1}{3}$  des Wassers abdestillirte, das sich absondernde Oel sammelte und das Wasser, immer unter Auffangen des zuerst Uebergehenden, noch etwa 5 Mal in gleicher Weise destillirte; alsdann sonderte sich kein Oel mehr ab. Ich gewann so 16 Grm. des öligen Productes. Dieses war fast reines Monochlornitromethan. Bei der Destillation ging nur sehr wenig bis 120° über, circa 14 Grm. destillirten zwischen 120 und 125°. Nach einmaliger Rectifikation dieses Antheiles wurde daraus eine constant siedende Flüssigkeit erhalten. Die Analyse derselben ergab

Berechnet für Monochlornitromethan.		Gefunden.	
Cl	37.17	37.52	37.06
C	12.56	12.34	
H	2.09	2.35.	

Das Monochlornitromethan ist ein wasserhelles, farbloses Oel vom Siedepunkt 122 — 123°<sup>2)</sup> und vom specifischen Gewichte 1.466 bei 15°. Mit Wasser nicht mischbar, löst es sich doch in einer grösseren Menge desselben, (1 Grm. in circa 20 CC. Wasser). Sein Geruch ist dem des Nitromethans ähnlich, jedoch ein wenig stechender, an den des Chlorpikrins erinnernd. Sein chemisches Verhalten ist ganz das eines primären Nitrokörpers, das heisst einer Verbindung, welche die Gruppe  $\text{CH}_2\text{--NO}_2$  enthält. Es löst sich leicht und vollkommen in verdünnter Kalilauge (Preibisch's Substanz gibt, wie schon erwähnt, an Kalilauge das Nitromethan ab und hinterlässt öliges Chlorpikrin). Die Kalilösung zersetzt sich sehr rasch. Die Sub-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, 916.

<sup>2)</sup> Wie man sieht, liegt der Siedepunkt des einfach gechlorten Nitromethans über dem des Nitromethans (101°) und dem des Chlorpikrins (112°). Aehnliche Verhältnisse hat Bischo pinck bei den gechlorten Acetonitrilen beobachtet. (Diese Ber. VI, 731).

stanz gibt ferner die für die primären Nitrokörper so charakteristische Nitrolsäurereaktion sehr deutlich. Schüttelt man nämlich das Oel mit wässrigem Kaliumnitrat und verdünnter Schwefelsäure und setzt dann ein Alkali hinzu, so tritt eine intensive Rothfärbung ein, die beim Ansäuern verschwindet und auf Zusatz von Alkali wieder erscheint. Die hierbei wahrscheinlich entstehende Monochlormethylnitrolsäure verdient, als Beispiel einer halogenhaltigen Nitrolsäure, ein näheres Studium.

V. Meyer hat gezeigt, dass das Nitroäthan durch Behandlung mit überschüssigem Brom und Kalilauge in Dibromnitroäthan übergeführt wird.

Genau auf die von ihm angegebene Weise<sup>1)</sup> mit Brom und Kali behandelt, tauscht auch das Monochlornitromethan seine beiden Wasserstoffatome gegen Brom aus und liefert

#### Chlordibromnitromethan (Chlordibrompikrin).

Chlornitromethan wird mit einem grossen Ueberschuss von Brom gemischt, und unter Abkühlung allmählig verdünnte Kalilauge bis zur Entfärbung hinzu gegeben, die Flüssigkeit nochmals mit Brom bis zur gelben Färbung versetzt, und von Neuem mit Kali entfärbt. Das hierbei abgeschiedene schwere Oel wird mit concentrirter Kalilauge gewaschen, mit Wasser überdestillirt und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet für $\text{CClBr}_2\text{NO}_2$ .	Gefunden.
Cl	14.00	14.34
Br	63.11	62.72.

Das Chlordibrompikrin ist ein genau wie Chlorpikrin riechendes Oel vom spec. Gewicht 2.421 bei 15°. Für sich erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von rothen Dämpfen, mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar. Von Wasser, sowie Kalilauge, selbst der concentrirtesten, wird es nicht gelöst. Wie man sieht, gleicht es in seinen Eigenschaften vollkommen dem Brompikrin.

Im Folgenden erlaube ich mir, einige Beobachtungen über das chemische Verhalten von Nitroverbindungen mitzuthellen. Wie V. Meyer gezeigt hat, zerfällt Nitroäthan mit wässriger Salzsäure bei 100° glatt in Hydroxylamin und Essigsäure. Ich habe diese Reaction auch unter veränderten Bedingungen studirt.

Alkoholische Salzsäure giebt mit Nitroäthan bei 120° reichlich salzsaures Hydroxylamin und Essigäther. Mit Salzsäure gesättigter Aether, mit Nitroäthan auf 160° erhitzt, giebt salzsaures Hydroxylamin, Essigäther und Chloräthyl.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1313, 1314.

Nitromethan scheidet beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen Krystalle von salzsaurem Hydroxylamin ab.

Noch will ich bemerken, dass Zinkäthyl auf Nitroäthan bei gelindem Erwärmen sehr heftig einwirkt, sodass bei zu stürmischer Reaction sogar Verpuffung eintritt. Das analoge Verhalten des Nitrobenzols (die Reaction tritt hier ohne äussere Wärmezufuhr ein, und das Produkt verpufft schon bei gelinder Erwärmung) deutet an, dass hier eine allgemeine Reaction, vielleicht durch Additionsfähigkeit der Nitrogruppe bedingt, vorliegt; das nähere Studium derselben möchte ich mir vorbehalten.

Die Leichtigkeit, mit welcher Nitrolsäuren aus primären Nitrokörpern mittelst salpetriger Säure entstehen, zeigt, dass die Gruppe  $\text{CH}_2$ , wenn sie sich in Verbindung mit negativen Complexen befindet, leicht ihren Wasserstoff gegen Stickstoff- Sauerstoffradicale austauscht. Dies führte mich zu der Vermuthung, dass die Malonsäure einer ähnlichen Reaction fähig sein könnte. Wirklich habe ich sowohl aus Malonsäure (aus Cyanessigsäure bereitet) wie auch aus Cyanessigsäure selbst mittelst salpetrigsäurem Kali und Schwefelsäure Substanzen erhalten, die sich, wie die Nitrolsäuren, mit Alkalien intensiv roth, doch mehr violett färben und deren Farbe beim Ansäuern verschwindet. Möglicherweise entstehen hierbei den Nitrolsäuren ähnliche Verbindungen <sup>1)</sup>, welche ich zu untersuchen beabsichtige.

#### 167. H. Vohl: Vorläufige Notiz über die Bestandtheile der Mineralquelle zu Birresborn im Regierungsbezirk Trier.

(Eingegangen am 29. April.)

Die Birresborner Mineralquelle in der Eifel, im Kreise Prüm, Regierungsbezirk Trier, entspringt im Kyllthale am Fusse zweier ausgebrannter Vulkane.

Diese Quelle war schon den Römern als eine vorzügliche Heilquelle bekannt.

Dieselbe ist in jüngster Zeit in Privathände übergegangen, und wurde ich von den Eigenthümern ersucht, dieses Mineralwasser einer qualitativen und quantitativen Prüfung zu unterwerfen, deren Resultat von den frühern und namentlich zuletzt von Monheim erhaltenen bedeutend abweichen, insofern Bestandtheile aufgefunden wurden, welche bei den früheren Analysen übersehen wurden.

<sup>1)</sup> Isobernsteinsäure  $\alpha$ -Cyanpropionsäure u. s. w. könnten den Pseudonitrolen analoge Körper liefern.