

dung, doch ist sie beständiger. Von rauchender Salzsäure wird sie erst beim andauernden Kochen angegriffen und in eine Verbindung verwandelt, die durch Abdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes in langen weissen, seidenglänzenden Spiessen erhalten wird.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen und füge nur noch an, dass die Diazoderivate des Ortho- und Paratoluidins mit Natriumnitromethan ebenfalls kirschrothe Verbindungen geben, die der eben beschriebenen sehr ähnlich sind, aber nicht ganz so leicht wie diese rein erhalten werden.

Zürich, August 1875.

Laboratorium von Prof. V. Meyer.

324. Edmund ter Meer: Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. August.)

Dinitroäthan.

Grössere Quantitäten des von mir beschriebenen Dinitroäthans¹⁾ erhielt ich auf folgende Weise:

21 Gramm Monobromnitroäthan, gelöst in der doppelten Quantität Alkohol, wurden nach dem Vermischen mit einer Lösung von 12 Gramm Kaliumnitrit in 12 Gramm Wasser allmählig unter Köhlen mit 46 Gramm alkoholischem Kali (Verhältniss 5 : 1) versetzt. Ohne erhebliche Erwärmung scheiden sich die gelben Krystalle des Dinitroäthan-kalium nebst Bromkalium ab. Dieselben werden nach 1- bis 2stündigem Stehen abfiltrirt, gut ausgewaschen mit Alkohol und Aether und hernach von der Hauptmenge Bromkalium durch kaltes Wasser befreit. Durch verdünnte Säure scheidet man alsdann das Dinitroäthan ab; dieser Weg zur Isolirung desselben ist sicherer als der durch Umkrystallisiren des Kaliumsalzes aus heissem Wasser, da hierbei durch Anwesenheit einer noch unbekanntenen Verunreinigung zuweilen Zersetzung eintritt.

Das so gebildete Dinitroäthan ist nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ein farbloses, stark lichtbrechendes, mit Wasser nicht mischbares Oel, von schwach alkoholischem Geruch und eigenthümlich süssem Geschmack. Es siedet constant bei 185°—186° (corrigirt, beobachtet 180°—181°) und ist bei —17° noch flüssig. Sein spec. Gewicht beträgt bei 23°.5 1.3503 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Das Dinitroäthan ist eine ziemlich starke Säure und

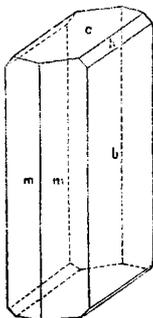
¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 793.

verdrängt, wenn auch nicht sehr leicht, Kohlensäure. Blaues Lakmuspapier wird geröthet.

Salze des Dinitroäthan.

Das Dinitroäthan bildet wohlcharakterisirte Salze. Das schon (l. c.) von mir beschriebene, durch seine Aehnlichkeit mit Kaliumpicrat auffallende Kalisalz krystallisirt nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Arzruni in Strassburg monoklinisch.

Vorkommende Flächen: $m = \infty P$, $b = \infty P \infty$, $c = o P$, $K = P \infty$.



Krystalle von gelber Farbe, glänzend, aber bald trübe werdend; lang gezogen in der Richtung der Vertikalaxe; sehr vollkommen spaltbar nach $c = o P$.

An den beobachteten Flächen sind folgende Winkel gemessen worden:

	Gemessen.	Berechnet.
* $m : b$	$118^{\circ} 31'$	—
$m : m$	$123^{\circ} 0'$	$122^{\circ} 58'$
* $K : b$	$134^{\circ} 43'$	—
$K : c$	$135^{\circ} 23'$	$135^{\circ} 17'$
$K : K(\text{oben})$	$90^{\circ} 46'$	$90^{\circ} 34'$
* $m : c$	$208^{\circ} 11'$	—

Aus den mit * bezeichneten Werthen leitet sich das Axenverhältniss ab:

$$a : b : c = \text{Klinodiagonale} : \text{Orthodiagonale} : \text{Vertikalaxe} \\ = 0.58124 : 1 : 0.99016$$

und die Neigung der Axen a und $c = \beta = 110^{\circ} 48'$.

Der bedeutenden Trübe und vollkommenen Spaltbarkeit wegen liessen die Krystalle weder die Bestimmung der Ebene der optischen Axen, noch das Schleifen zu.

Das Dinitroäthankalium ist in kaltem Wasser schwer, leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Am Lichte färben sich die gelben Krystalle orange.

Durch Versetzen von Dinitroäthan mit alkoholischem Natron erhält man das Natronsalz in schönen, gelben Nadeln, die dem Kalisalz vollkommen ähnlich sind, jedoch viel löslicher in Wasser und Alkohol sind als dieses. — Auf analoge Weise bildet sich das gleich aussehende Ammoniumsalz.

Die gelbe Lösung von Dinitroäthan in der äquivalenten Menge gesättigtem Barytwasser giebt nach dem Concentriren durch successives Behandeln mit wenig Alkohol und viel Aether das Barytsalz in gelben Nadeln oder kleinen Tafeln. — Auf gleiche Weise wurde das Kalksalz erhalten.

Wässrige Lösungen von Binitroäthankalium werden nicht durch Kalk-, Baryt-, Strontian-, Thonerde-, Eisenoxydul-, Cobaltoxydul-Salz gefällt. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen, Bleizucker fällt einen gelben, krystallinischen, Bleiessig einen gelben, voluminösen Niederschlag. Kupfersulfat fällt Dinitroäthankalium hellblau, Quecksilberchlorid hellbraun. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen grauschwarzen, bald hell werdenden Niederschlag, der sich in farblose Krystalle umwandelt.

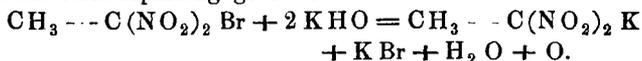
Versetzt man eine warme Lösung von Dinitroäthankalium mit einer ebenfalls warmen Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt aus der Lösung das Dinitroäthansilber $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{Ag}$. Die Silberbestimmung mittelst Salzsäure ergab 47.50 pCt. statt 47.58 pCt. Ag. Das Salz bildet kleine, gelbe, stark metallglänzende Blättchen, sie sind explosiv wie das Kalisalz, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Einwirkung von Brom auf Dinitroäthan.

Brom wirkt sehr leicht auf Dinitroäthan in alkalischer Lösung ein; es entsteht ein farbloses, schweres, wie die übrigen Bromnitrokörper der Fettreihe riechendes Oel. Wendet man einen Ueberschuss von Brom an, so zeigt das entstandene Produkt einen zu hohen Bromgehalt, wahrscheinlich durch Bildung von Dibromnitroäthan.

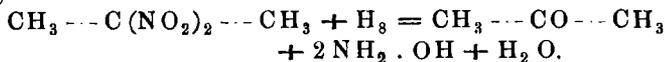
Eine gewogene Menge Dinitroäthankalium, gelöst in Wasser, wurde allmählig unter Schütteln mit der berechneten Menge Bromwasser versetzt, es entsteht ein farbloses Oel, welches von der wässrigen Lösung abgeschieden, mit Wasserdämpfen destillirt, getrocknet und analysirt wurde. Die Analyse stimmte auf Monobromdinitroäthan $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{Br}$. Gefunden: 40.26 pCt., berechnet 40.20 pCt. Br. Dasselbe zersetzt sich beim Destilliren für sich unter Bromabspaltung, erstarrte nicht in einer Kältemischung von -17^0 ; es ist etwas löslich in Wasser, ist schwerer als dieses und riecht stechend und zu Thränen reizend. — Alkoholisches Kali wirkt sehr energisch ein, es entstehen sofort unter Erwärmen gelbe Krystalle, die aber nicht, wie zu erwarten, Dinitroalkoholkalium, sondern Dinitroäthan-

kalium sind, wie Eigenschaften und Analyse beweisen: K gefunden 24.57 pCt., berechnet 24.68 pCt. — Auch durch Kochen mit wässriger Kalilauge, selbst durch kohlen-saures Kali wird Dinitroäthanalium unter Sauerstoffabspaltung gebildet:



Reduction des Dinitroäthan mittelst Zinn und Salzsäure.

Hr. V. Meyer hat gezeigt, dass Körper, die an einem Kohlenstoffatom zwei Nitrogruppen enthalten, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht Diamine, sondern Hydroxylamin geben, während an Stelle der Stickstoffaffinitäten eine entsprechende Anzahl Sauerstoffaffinitäten tritt. Aus seinem Dinitropropan erhielt er so reines Hydroxylamin und Aceton:



Es war daher zu erwarten, dass bei der Reduction des Dinitroäthans, $\text{CH}_3 \text{--- CH}(\text{NO}_2)_2$, Aldehyd und Hydroxylamin entstünden.

3 Gramm Dinitroäthan wurden mit granulirtem Zinn und sehr verdünnter Salzsäure (bei Anwendung starker Salzsäure entwickeln sich rothe Dämpfe) am aufsteigenden Kühler digerirt, bis sie gelöst waren. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurden etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat riecht schwach nach Aldehyd und reagirt sauer (ohne Anwesenheit von HCl). Es wurde mit Barytwasser übersättigt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit nach dem Filtriren destillirt, bis das übergebende Produkt nicht mehr nach Aldehyd riecht und alsdann die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand zeigte die Eigenschaften des Bariumacetats; er wurde in wenig Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die bekannten Krystalle des essigsäuren Silbers mit allen dessen Eigenschaften. Die Analyse, bei der durch Zufall ein kleiner Verlust eintrat, ergab 63.91 pCt. Ag, berechnet 64.67. pCt.

Das nach Aldehyd riechende Destillat enthielt so wenig Aldehyd, dass derselbe nur durch seine Reactionen nachgewiesen wurde.

In die zinnhaltige Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet, dann filtrirt und eingedampft; sie ergab einen beträchtlichen krystalinischen Rückstand, welcher aus einer Mischung von salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak bestand. Derselbe zeigte die reducirenden Eigenschaften des Hydroxylamins, entwickelte mit Alkalien Ammoniakgeruch und gab ein Platindoppelsalz. — Der Rückstand wurde daher in verdünntem Alkohol gelöst, filtrirt und mit alkoholi-

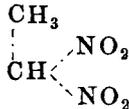
schem Platinchlorid und Aether versetzt. Das ausgeschiedene Platindoppelsalz erwies sich als reiner Platinsalmiak; gefunden 44.55 pCt. Pt, berechnet 44.30 pCt.

Die in dem Platinsalz enthaltene Base besass Geruch und Eigenschaften des Ammoniak und gab mit Chloroform und alkoholischem Kali absolut keinen Carbylamingeruch.

Die vom Platinsalz abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure eine schöne, durch etwas Platinchlorid rothgefärbte, anorganische Krystallmasse. Diese wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkohol versetzt und aus der Lösung mit Aether als schön weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher durch alle so charakteristischen Reactionen und durch eine Chlorbestimmung sich als reines salzsaures Hydroxylamin erwies.

Gefunden 51.06 pCt. Cl, berechnet 51.08 pCt.

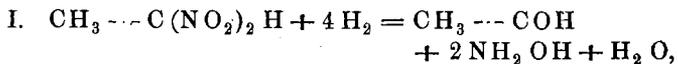
Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ist also entstanden: in grosser Menge Hydroxylamin, Essigsäure und Ammoniak; nebenbei geringe Quantitäten Aldehyd. Da es unmöglich ist, dass die Essigsäure sich direkt aus einem Körper der Formel:



durch Wasserstoff gebildet hat, so lag die Vermuthung nahe, dass die Reduction zunächst, wie erwartet, verlaufen, dass sich 2 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Aldehyd gebildet habe, dass aber letzterer bei seiner grossen Unbeständigkeit in statu nascendi durch 1 Molekül Hydroxylamin zu Essigsäure oxydirt wurde unter Bildung von Ammoniak.

Der Versuch bestätigte vollkommen diese Ansicht. In eine kochende, saure Lösung von absolut reinem, salzsauren Hydroxylamin, vermischt mit ein wenig (aus wässrigem Platinchlorid) frisch reducirtem Platinschwamm wurde einige Zeit ein mit Aldehyddämpfen gesättigter Kohlensäurestrom geleitet. Nach Verlauf von einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen, die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft. Der Rückstand enthielt Salmiak und es wird also der Aldehyd in der That, wie vorausgesetzt, durch Hydroxylaminsalze zu Essigsäure oxydirt. — Die Gegenwart von Platinschwamm (welcher hier den im obigen Versuche vorhandenen Entstehungszustand des Aldehyds ersetzt) ist übrigens nothwendig, da (bei Anwendung fertigen Aldehyds) ohne Platin keine Einwirkung stattfand.

Die Reduction des Dinitroäthan mittelst Zinn und Salzsäure verläuft also bis auf die geringe Quantität Aldehyd, die sich der Einwirkung entzogen, nach folgenden Gleichungen:



Dass V. Meyer aus seinem Dinitropropan



nur Aceton und Hydroxylamin ohne Spuren von Ammoniak erhielt, erklärt sich einfach, da eben das Aceton nicht, wie Aldehyd, reducierend auf Hydroxylamin einwirkt.

Verschiedene Reactionen des Dinitroäthans.

In der Hoffnung zu einem Pseudonitrol zu gelangen, liess ich Kaliumnitrit und Schwefelsäure in der bekannten, bei der Darstellung der Nitrolsäuren und Pseudonitrole von V. Meyer angegebenen Weise auf Dinitroäthankalium einwirken. Es wurde jedoch nur ein wenig Aethylnitrolsäure erhalten.

Schischkoff hat aus Trinitromethan durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure Tetranitromethan erhalten. Bei ähnlicher Behandlung des Dinitroäthans beobachtete ich keine Einwirkung. Erhitzt man aber letzteres mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130—150°, so entsteht eine kleine Menge weisser Krystalle, wahrscheinlich Trinitroäthan. Das Meiste ist jedoch verbrannt, wie der starke Druck beim Öffnen der Röhre zeigt. Erhitzt man nur auf 103°, so tritt noch keine Reaction ein. Die erhaltenen Krystalle sind unlöslich in Kalilauge; mit alkoholischem Kali bilden sie sofort gelbe Krystalle, wahrscheinlich Dinitroäthankalium. Sie besitzen einen schwach alkoholischen Geruch und verflüchtigen sich an der Luft.

Kaliumnitrit scheint nicht auf Monobromdinitroäthan einzuwirken. Hoffentlich wird es gelingen, mittelst salpetrigsäurem Silber oder des in Alkohol löslichen Bariumnitrit von ihm aus zum Trinitroäthan zu gelangen.

Jodmethyl wirkt energisch auf Dinitroäthansilber ein, jedoch entstand nicht nach Erwartung ein Dinitropropan. Das entstehende Oel zersetzt sich mit alkoholischem Kali und bildet gelbe Krystalle, sehr wahrscheinlich von Dinitroäthankalium. — Ich gedenke die Reaction zu verfolgen.

Natriumamalgam wirkt anders reducierend auf Dinitroäthan als Zinn und Salzsäure. Das in geringer Menge entstehende, in gelben Nadeln krystallisirende Produkt konnte noch nicht näher untersucht werden.

α -Dinitropropankalium.

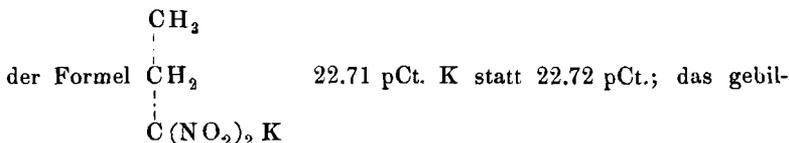
Um zu einem Dinitropropan zu gelangen, das die Nitrogruppen in einer der beiden CH_3 -Gruppen enthält, verfuhr ich wie in der

Aethanreihe. — Durch Destillation von normalem Jodpropyl mit Silbernitrit stellte ich das Gemisch von Nitropropan und Salpetrigsäurepropyläther dar; aus diesem wurde durch Versetzen mit alkoholischem Natron das Natriumsalz des normalen Nitropropans gefällt, welches durch Waschen mit Alkohol und Aether rein erhalten wurde. Durch Eintragen einer wässrigen Lösung des Salzes in die berechnete Menge Brom unter Köhlen und durch Fractioniren des entstandenen Productes erhielt ich leicht erhebliche Mengen fast reinen Monobromnitropropans vom Siedepunkt 160—165°.

27 Gramm normales Monobromnitropropan,



vermischt mit 27 Gramm Alkohol und 28 Gramm einer wässrigen Lösung von Kaliumnitrit (Verhältniss 1 : 1) wurden unter Abkühlen allmählig mit 54 Gramm alkoholischem Kali (Verhältniss 5 : 1) versetzt. Es tritt alsbald eine orange Färbung ein und nach Kurzem scheiden sich gelbe Krystalle und Bromkalium in grosser Menge ab. Dieselben werden nach 1 bis 2 Stunden filtrirt und mit Alkohol, Aether und hernach mit kaltem Wasser ausgewaschen. Für die Analyse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, sie ergab entsprechend

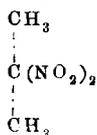


dete Salz ist α -Dinitropropankalium.¹⁾

Dasselbe hat grosse Aehnlichkeit mit dem Dinitroäthankalium; es bildet sehr explosive, dem Kaliumpicrat gleichende Krystalle, die Farbe ist etwas heller als bei der Aethanverbindung; beim raschen Umkrystallisiren erhält man es in glänzenden, hellgelben Blättchen, beim langsamen Erkalten heisser Lösungen in Nadeln und stark gestreiften Säulen bis zu zwei Centimeter Länge von etwas dunklerer Farbe. Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer mit rein gelber, in siedendem Wasser leicht mit orangegelber Farbe. In absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Durch Eintragen des bei der Darstellung erhaltenen, nicht um-

¹⁾ Ich schlage zum Unterschiede für das von Locher und mir dargestellte



den Namen β -Binitropropan vor.

V. Meyer.

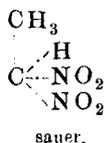
krystallisirten Dinitropropankaliums in verdünnte Schwefelsäure bereitet man das

α -Dinitropropan

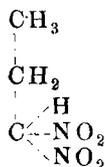
als farbloses, schwach alkoholisch riechendes, wie das Dinitroäthan schmeckendes Oel vom spec. Gewicht von 1.258 bei 22^o.5. Die Siedepunktsbestimmung, zu welcher 9 Gramm des über Chlorcalcium getrockneten Oeles verwandt wurden, ergab den absolut constanten Siedepunkt 189^o (corrigirt, gefunden 182.5). Es ist auffallend, dass nur eine Differenz von 3 $\frac{1}{2}$ ^o C. zwischen den (corrigirten) Siedepunkten des Dinitropropan und des ihm homologen Dinitroäthan besteht. Das isomere β -Dinitropropan von V. Meyer und Locher besitzt total verschiedene Eigenschaften; es bildet kampherartige Krystalle, die bei 53^o schmelzen und bei 185^o.5 sieden. — Das Dinitropropan ist eine ziemlich starke Säure, röthet Lakmus und gleicht überhaupt dem Dinitroäthan. Bei -17^o ist es noch flüssig. Es löst sich in den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden. Die Salze können dargestellt werden, wie in der Aethanreihe beschrieben. Das Barytsalz bildet schön gelbe Nadeln. Eisenchlorid fällt aus der Lösung des Kalisalzes einen rothbraunen, Bleizucker einen krystallinischen, gelben, Bleiessig einen voluminösen, gelben Niederschlag. — Versetzt man eine nicht zu concentrirte, heisse Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschuss einer heissen Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz krystallisirt aus. Die Ag-Bestimmung mit Salzsäure ergab 44.98 pCt. statt 44.81 pCt. Ag, die sich für CH₃ - CH₂ - CAg(NO₂)₂ berechnen. Es bildet grüngelbe Blättchen mit starkem, stahlblauen Glanz; es ist explosiv und nimmt am Licht eine dunklere Farbe an.

Verschiedene Versuche zeigten, dass das α -Dinitropropan sich fast ganz gleich wie das Dinitroäthan verhält. So bildet sich z. B. auch hier bei der Behandlung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure kein Pseudonitrol, sondern nur ein wenig Propylnitrolsäure. Weitere Resultate werde ich später mittheilen.

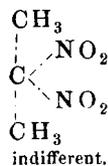
Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass im vollkommenen Einklang mit der Theorie die beiden von mir dargestellten Binitrokörper Säuren sind, während das von V. Meyer und Locher erhaltene β -Binitropropan ein ganz indifferenter Körper ist:



sauer.



sauer.



indifferent.

Erwähnen will ich hier, dass Monobromnitromethan sehr heftig mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali reagirt. Bisher ist es mir jedoch noch nicht gelungen, Binitromethan zu erhalten.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer, im August 1875.

325. Adolf Mayer: Ueber Sauerstoffabscheidung aus Pflanzentheilen bei Abwesenheit von Kohlensäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. August.)

Im Verlaufe einer grösseren Arbeit über die Functionen der organischen Säuren in den Pflanzen bin ich auf eine merkwürdige Thatsache gestossen, welche im Widerspruche steht mit einem bis dahin Geltung habenden Hauptsatze der Pflanzenphysiologie, Seit der Zeit, als Sennebier im Jahre 1784 nachwies, dass die Sauerstoffabscheidung aus grünen lebenden Pflanzentheilen nur stattfinden könne, wenn man denselben Kohlensäure zur Verfügung stellte, ist keine Beobachtung gemacht worden, welche eine Modification an der daraus sich ergebenden Anschauung nothwendig gemacht hätte — an der Anschauung, dass diese höchst oxydirte Kohlenstoffverbindung der einzige Ausgangspunkt für den Reductionsprocess in der chlorophyllhaltigen Zelle sei. In unserem Jahrhundert ist der fragliche Fundamentalprocess überhaupt nur in sofern näher definirt worden, als man sich eine klare Vorstellung über das sichtbare Erstlingsprodukt der chemischen Arbeit im Chlorophyllapparat zu bilden vermochte — eine Entdeckung, welche von Nägeli und H. v. Mohl vorbearbeitet, von J. Sachs abgeschlossen worden ist. Daneben hat man sich, namentlich von Seiten der modernen Structurchemie, wohl allerlei Speculationen hingegeben in Betreff der Zwischenglieder zwischen Kohlensäure und Wasser einerseits, Stärkemehl und Zucker andererseits; allein experimentelle Anhaltspunkte standen dafür keine zur Verfügung.

Ich habe nun einzelne Pflanzensäuren hinsichtlich der Bedingungen ihres Entstehens und ihres Verschwindens einer genaueren Prüfung unterworfen und z. B. für die weitverbreitetste Oxalsäure nachgewiesen, dass sie unabhängig von den im Lichte verlaufenden Reductionserscheinungen auftritt, und wo sie verschwindet, dies durch weitere Verbrennung geschieht; dass sie mit andern Worten ein Endprodukt des vegetabilischen Stoffwechsels ist, unfähig, wieder in denselben einzutreten.

Dies ist indessen nicht das gemeinsame Loos aller Pflanzensäuren. Dass sich andere Säuren möglicher Weise anders verhalten könnten, darauf bin ich zunächst durch alte, längst verschollene Beobachtungen von Benj. Heyne und Link aufmerksam gemacht worden, nach