

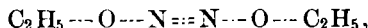
säure abdampfen lässt, ohne die geringste Menge von Salmiak zu bilden.

Es ist hiernach wohl kaum mehr eine Frage, dass die Säure, welche Posen dargestellt hat, Phenyl- β -amidopropionsäure und das als Ausgangspunkt benutzte Bromwasserstoffadditionsprodukt der Zimmtsäure Phenyl- β -brompropionsäure ist.

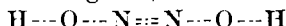
193. W. Zorn: Ueber die Basicität der untersalpetrigen Säure.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichtete ich über die Verbindung, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrosylsilber entsteht und welche ich in Berücksichtigung ihrer Eigenschaften Diazoäthoxan nannte. Ihre Zusammensetzung, Dampfichte und chemisches Verhalten führen auf ungezwungene Weise zu der Formel:



welche ebenso gut als die einer Diazoverbindung wie als die eines Esters aufgefasst werden kann. Bei letzter Auffassung würde sich sofort die zweibasische Natur der dem Nitrosylsilber zu Grunde liegenden untersalpetrigen Säure ergeben, welche die Zusammensetzung



haben müsste.

Die Eigenschaften des Diazoäthoxans aber, welche vollständig die einer Diazoverbindung sind, sowie die Unmöglichkeit, durch Verseifung aus demselben Nitrosylverbindungen zurückzugewinnen, veranlassten mich, dasselbe für eine wirkliche Diazoverbindung und nicht für den Ester der zweibasischen untersalpetrigen Säure anzusehen.

Keinenfalls war ein sicherer Rückschluss von dem Molekulargewicht des nach Esterart entstehenden Diazoäthoxans auf die Basicität der untersalpetrigen Säure möglich und ich suchte daher auf anderen Wegen das Molekulargewicht der letzteren zu ermitteln.

Es war denkbar, dass ein saurer Ester der untersalpetrigen Säure bereits bekannt war, ohne als solcher erkannt worden zu sein.

Es ist dies die von Frankland²⁾ entdeckte, durch Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkäthyl entstehende Dinitroäthylsäure, welche sowohl in freiem Zustande, besonders aber in Form von Salzen gut bekannt ist. Ihre empirische Zusammensetzung ist



¹⁾ Diese Berichte XI, 1630 und Habilitationsschrift, Zürich 1879.

²⁾ Ann. 99, 369.

und da über ihre Constitution nichts feststeht, so war auch folgende



möglich, welche als die eines sauren Esters der zweibasischen untersalpetrigen Säure aufgefasst werden kann. In diesem Falle müsste aus dinitroäthylsauren Salzen durch Verseifung die so äusserst leicht erkennbare Nitrosylgruppe abgespalten werden können.

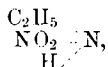
Behandelt man dinitroäthylsaures Zink mit alkoholischem Kali, so findet schon bei geringer Temperaturerhöhung eingreifende Zersetzung statt, wobei ammoniakalische Dämpfe entweichen. In der Lösung ist jedoch nicht die geringste Spur von untersalpetriger Säure nachzuweisen¹⁾, woraus hervorgeht, dass die Dinitroäthylsäure in keiner Beziehung zur untersalpetrigen Säure steht.

Es blieb also nur übrig zu untersuchen, ob saure, untersalpetrigsaure Salze (oder solche mit mehreren Metallen) existiren und sich darstellen lassen. Mit negativem Erfolge habe ich derartige Versuche mit einer Reihe von Metallen angestellt; beim Zusammenbringen von freier untersalpetriger Säure mit untersalpetrigsaurem Kalium,- Natrium,- Thallium-Silber kann kein neues Salz gewonnen werden; das untersalpetrige Silber wird zwar gelöst, was für die Bildung eines sauren Salzes spricht, beim Verdampfen hinterbleibt aber nur das ursprüngliche Salz.

Dagegen kann aus untersalpetrigsaurem Baryum saures untersalpetrigsaures Baryum gewonnen werden, wie folgende Versuche beweisen.

Untersalpetrigsaures Baryum entsteht beim Vermischen der Lösungen von untersalpetrigsaurem Natrium (aus AgNO und NaCl) und einem Barytsalz als weisser, voluminöser, in kürzester Zeit deutlich krystallinisch werdender Niederschlag, wenn die Lösungen auch nur einigermassen concentrirt sind; vermischt man sehr verdünnte Lösungen beider Salze, so entstehen nach kurzer Zeit prachtvolle, oft centimeterlange Nadeln von reinem untersalpetrigsaurem Baryum.

¹⁾ Die Zersetzungsprodukte sind: Aethylamin und salpetersaures Salz. Diese Zersetzung erinnert an das Zerfallen des Isocyansäureäthylesters durch Kali in Aethylamin und kohlensaures Salz und dürfte daher die Dinitroäthylsäure ebenfalls als Imid aufzufassen sein und ihr die Formel



das ist Aethylnitroimid, zukommen. Hiermit steht auch die durch Zuckerschwerdt beobachtete Reduktion der Dinitroäthylsäure zu Aethylamin (und NH_3 oder NH_2OH ?) in Uebereinstimmung. Versuche, aus Aethylnitrosamin durch Oxydation den Ester der Dinitroäthylsäure zu erhalten, waren ohne Erfolg, da das Nitrosamin sich auch gegen die stärksten Oxydationsmittel indifferent verhält.

Dieses Salz ist in Wasser fast absolut unlöslich, zersetzt sich mit diesem bei längerem Stehen, noch rascher beim Erwärmen, indem Stickoxydul entweicht und Barythydrat sich bildet, ebenso wird es in nicht vollkommen trockenem Zustande durch die Kohlensäure der Luft vollständig zersetzt.

Es löst sich in concentrirten Säuren unter Zersetzung und stürmischer Stickoxydulentwicklung, dagegen leicht und ohne Zersetzung in verdünnter Essigsäure, aus welcher Lösung es durch Neutralisation mit Ammoniak oder Barytwasser unverändert wieder gefällt wird. Diese Eigenschaft ermöglicht die sehr leichte und rasche Reinigung des Salzes von zufälligen Beimengungen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2586 g Substanz gaben 0.3078 g $\text{BaSO}_4 = 69.9$ pCt. Ba. Die

Formel $\text{Ba} \begin{matrix} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \end{matrix}$ verlangt 69.6 pCt. Ba;

ferner gaben 0.2753 g Substanz nach dem Lösen in verdünnter Essigsäure, Versetzen mit Silbernitrat und nachheriger Neutralisation mit Ammoniak (AgNO_3 ist in verdünnter Salpetersäure löslich) 0.3846 g AgNO_3 entsprechend

30.37 pCt. NO, während obige Formel verlangt 30.4 pCt. NO.

Das Salz hat also die erwartete Zusammensetzung und ist neutrales, untersalpetrigsaures Baryum.

Wird nun diesem in Wasser suspendirten Salz allmählich verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, so bildet sich ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz und die Reaktion der Lösung bleibt neutral, so lange nicht mehr als 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 2 Aequivalente Barytsalz zugesetzt ist, bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure wird dieselbe stark sauer, während reichliche Mengen Baryt in Lösung sich befinden. Die eben noch neutrale Lösung liefert auf Zusatz von Ammoniak oder Barytwasser den Niederschlag von reinem neutralen untersalpetrigen Baryum von obiger Zusammensetzung zurück, enthält also saures untersalpetrigsaures Baryum, da keine andere Säure als untersalpetrige Säure in der Lösung vorhanden ist. Die Lösung des sauren, untersalpetrigsauren Baryums zeigt die Zersetzbarkeit der Lösungen aller untersalpetrigsauren Salze in hohem Maasse. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Entwicklung von Stickoxydul und die Ausscheidung von schön krystallisirendem, neutralem untersalpetrigsauren Baryum. Noch rascher tritt diese Zersetzung bei gelindem Erwärmen ein.

Aus diesem Grunde ist es unmöglich, das saure Salz durch Eindampfen der Lösung frei von durch Zersetzung daraus entstehendem neutralen Salz zu erhalten. Selbst beim Eindampfen concentrirter

Lösungen des sauren Salzes im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid findet Gasentwicklung und Ausscheidung geringer Mengen des neutralen Salzes statt, dagegen besteht der grössere Theil des Rückstandes aus langen Krystallnadeln von anderem Habitus als dem des neutralen Salzes, welche sich leicht in Wasser lösen und dann die Reactionen der ursprünglichen Lösung zeigen, also offenbar das krystallisirte, saure Salz sind. Bei der Unmöglichkeit dieses in festem Zustande vollkommen unzersetzt zu erhalten, war dessen Analyse nicht ausführbar, dagegen ist die wässrige Lösung nicht so zersetzlich, als dass nicht in derselben bei raschem Operiren die Feststellung der Aequivalente von Basis und Säure mit der nöthigen Genauigkeit vorgenommen werden kann.

Ich verfuhr folgendermaassen: Eine beliebige Menge reines neutrales untersalpetrigsaures Baryum (etwa 1—2 g) wurde in Wasser suspendirt und mit etwas weniger als $\frac{1}{2}$ Aequivalent verdünnter Schwefelsäure versetzt, geschüttelt und die neutrale Flüssigkeit möglichst rasch in eine Lösung von Silbernitrat hineinflütrirt. Hierbei entsteht sofort der Niederschlag von Nitrosylsilber und die Lösung wird von freier Salpetersäure sauer. Auch hier muss durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak das Lösen von Nitrosylsilber in Salpetersäure verhindert werden und man erhält dann sämmtliche in Lösung gewesene untersalpetrige Säure als Silbersalz, welches auf gewogenem Filter gesammelt wird. Im Filtrat ist sämmtliches an die untersalpetrige Säure gebunden gewesenes Baryum, welches auf die gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Durch Division beider Zahlen durch die resp. Verbindungsgewichte erhält man das Verhältniss der Aequivalente der Componenten.

So wurde erhalten aus einem Quantum frisch bereiteter Lösung des sauren Salzes:

0.8401 g AgNO und 0.3508 g BaSO₄.

In der Lösung verhält sich also:

NO : Ba wie 60.8 : 15.06 oder
wie 4.03 : 1.

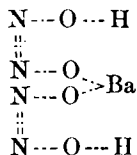
Aus einer anderen Portion frischer Lösung wurde erhalten: 0.6487 g Ag (durch Glühen des Nitrosylsilbers) und 0.3508 g BaSO₄.

Hieraus folgt das Verhältniss:

NO : Ba wie 60.65 : 15.17 oder
wie 3.998 : 1.

In der Lösung dieses Salzes finden sich also auf 1 Aequivalent Baryum 4 Aequivalente untersalpetrige Säure, während im neutralen Salze auf 1 Aequivalent Baryum nur 2 Aequivalente Säure kommen.

Es folgt daraus, dass das aus dem neutralen Salze durch Säure-zusatz erhaltene wasserlösliche Salz ein saures ist, ihm also die Formel



zukommt.

Aus der Existenz eines sauren Salzes der untersalpetrigen Säure von obiger Zusammensetzung folgt die zweibasische Natur der untersalpetrigen Säure.

Heidelberg, 22. April 1882.

194. James Eisenberg: Ueber Mesidin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVII.]

(Eingegangen am 24. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Identität der Basen von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NH}_2$, welche von Fittig und Storer¹⁾ durch Reduktion der Mononitroverbindung des Mesitylens, von Hofmann²⁾ aus Anilin durch Erhitzen mit Methylalkohol unter Druck auf sehr hohe Temperatur erhalten wurden, wies letzterer³⁾ nach, nachdem von Ladenburg⁴⁾ sowohl wie von Biedermann und Ledoux⁵⁾ grössere Mengen dargestellt und die Eigenschaften dieser Verbindung näher präcisirt worden waren.

Ich habe versucht einen Ueberblick über alle unter den verschiedensten Namen bekannten Basen von derselben Zusammensetzung zu verschaffen, (Inauguraldissertation des Verfassers, Berlin 1882) wobei sich dieselben als die Amidoderivate folgender Kohlenwasserstoffe zeigten. Das Cumidin von Nicholson⁶⁾ und Cahours⁷⁾, auch Amidocumol und Cumenylamin genannt, leitet sich vom Isopropylbenzol (Cumol) ab; das Cumidin (Pseudocumidin) von Schaper⁸⁾ vom

¹⁾ Fittig und Storer, Ann. Chem. Pharm. 147, 1. Storer, Inaug.-Dissertation, Göttingen 1867.

²⁾ Diese Berichte V, 715.

³⁾ Diese Berichte VIII, 61.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 1133.

⁵⁾ Diese Berichte VIII, 57.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 65, 58.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 396. Jahresbericht III, 492.

⁸⁾ Jahresberichte 1867, 698. Zeitschrift f. Chemie 1867, 12.