

Die analytischen Resultate sind:

- 1) 0.3470 g Persulfocycansäure gaben 1.158 g CNSAg oder 1.609 g BaSO<sub>4</sub>.  
 2) 0.9025 g Persulfocycansäure gaben 3.1035 g CNSAg oder 4.1983 g BaSO<sub>4</sub>.

Theorie		Gefunden	
CNSAg	S	CNSAg	S
1.152	64.0	1.158	63.5 pCt.
3.000	—	3.1035 <sup>1)</sup>	63.8 »

### 315. A. Steiner: Die Zersetzungsprodukte des Nitroacetessigäthers.

[Der königl. ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 12. April 1882.]

(Eingegangen am 3. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zahlreichen Versuche das Nitroderivat der Essigsäure aus den Halogensubstitutionsprodukten derselben mittels salpetrigsauren Salzen darzustellen, hatten immer ein negatives Resultat zur Folge<sup>2)</sup>. Vor kurzer Zeit gelang es Forcrand<sup>3)</sup> auf dem schon oft betretenen Wege durch geringfügige Abänderungen, und zwar in Folge Einwirkung von Bromessigäther auf Silbernitrit den Aether der Nitroessigsäure zu erhalten. Er beschreibt denselben als ein bei 151—152° siedendes farbloses Liquidum, das durch Reduktion zu Amidoessigsäure als wahrer Nitroäther charakterisirt wurde. Forcrand sagt: »die Einwirkung beider Körper tritt sofort ein, man beobachtet dabei wenig salpetrige Dämpfe, welche auf eine Zersetzung hinwirken.«

Schon vor längerer Zeit habe ich die Forcrand'schen Versuche wiederholt, wobei mir die ungeheuer geringe Ausbeute an Nitroäther, sowie die fortwährende und regelmässige Gasentwicklung bei der Reaktion auffiel. Um nun die Ursachen kennen zu lernen, welche die Ausbeute des Aethers auf ein Minimum herabdrücken, liess ich, wie Forcrand, gleiche Moleküle vollständig trockenes Silbernitrit auf Bromessigäther einwirken. Die Umsetzung geht schon im Wasserbade vor sich, an dem Gelbwerden des Silbernitrits sowie an der eintretenden Gasentwicklung erkennbar. Das entweichende Gas ist anfangs braun,

<sup>1)</sup> Die Silberniederschläge enthielten etwas Chlorsilber.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 383. — V, 807. — V, 1030 und VI, 1169. — Journ. f. pr. Chem. 20, 159.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 88, 974 und Journ. f. pr. Chem. 19, 487.

wird jedoch nach dem Verdrängen der Luft aus dem Apparate farblos. Das farblose Gas wurde aufgefangen und untersucht. Es bräunt sich an der Luft und wird von Eisensulfatlösung unter Braunfärbung des Letzteren gelöst, aus der Lösung aber durch Erwärmen derselben ausgetrieben. Ein Theil des Gases besteht daher aus Stickoxyd. Das durch die Eisensulfatlösung unabsorbirt entweichende Gas in  $\text{BaO}_2\text{H}_2$  geleitet, wird daselbst vollständig zurückgehalten und giebt sofort einen starken Niederschlag von  $\text{BaCO}_3$ . Erhitzt man so lange, als noch Gasentwicklung stattfindet und destillirt sodann im Paraffinbade ab, so ist die Menge des bei  $151^\circ$  übergehenden Aethers gleich Null, während bei  $180^\circ$  ein öliges Produkt destillirt (zweckmässiger ist es den Bromsilberrückstand mit Aether auszuziehen), das der Analyse zufolge die Zusammensetzung des Oxalsäureäthers zeigt.

0.3645 g Aether gaben bei der Verbrennung 0.6545 g Kohlensäure und 0.2435 g Wasser.

	Theorie	Gefunden
C	48.97	49.32 pCt.
H	7.4	6.8 »

Ausserdem wurde derselbe durch die Oxamidreaktion als Oxalsäureäther charakterisirt.

Wenn man den reinen Nitroessigäther am Rückflusskühler erhitzt, beobachtet man dieselben Erscheinungen. Eine regelmässige Entwicklung des  $\text{NO}$ - und  $\text{CO}_2$ -gemenges tritt ein, und nach einigen Stunden ist der grösste Theil des Nitroäthers in Oxalsäureäther übergeführt, wobei noch eine geringe Menge Wasser, sowie eine sehr geringe Menge eines bei  $70$ — $90^\circ$  siedenden, stechend riechenden stickstofffreien Körpers entsteht, der sich in Wasser löst, die Jodoformreaktion giebt, daher sehr wahrscheinlich Alkohol ist.

Um den Nitroacetessigäther bei seiner Darstellung vor Zersetzung zu bewahren, fand ich am zweckmässigsten die in Reaktion tretenden Körper im Paraffinbade höchstens  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $120^\circ$  zu erhitzen. Die Umsetzung geht dann so schnell vor sich, dass man die Hälfte (dem Volume nach) des angewandten Bromessigäthers als Nitroäther erhalten kann.

Aus den hier gewonnenen Resultaten folgt, dass bei allen früheren Versuchen die Nitrosäure in der That in erster Linie gebildet wurde, dass aber dieselbe, in Folge des Verhaltens der Nitrogruppe gegenüber dem organischen Rest der Essigsäure, ein schon bei  $100^\circ$  höchst unbeständiger Körper ist, worauf die negativen Resultate früherer Versuche zurückzuführen sind.