

winnung gegenwärtig, wie ich glaube, Versuche im Grossen in Vorbereitung sind) dürfte gewiss keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten. Auch die Gefahr, dass durch eine eventuelle Zersetzung des Gases der Druck im Apparat nachträglich gesteigert werden möchte, wird sich vermeiden lassen, wenn man nicht mehr Schwefelwasserstoff in das Gefäss zwängt, als dass dasselbe, auch wenn gänzlich zersetzt und in Wasserstoff verwandelt, den vorgesehenen Druck ausübt. Freilich verflüssigter Schwefelwasserstoff, der eine sehr viel grössere Anreicherung in der Bombe gestatten würde, dürfte jedenfalls nur unter Beachtung der eben erwähnten Vorsicht angewandt werden, da eine Bombe, die ganz mit dieser Flüssigkeit gefüllt wäre, bei einer eventuellen Zersetzung zu Schwefel und Wasserstoffgas einem nicht zu bewältigenden Drucke ausgesetzt sein würde.

Meinen Assistenten Dr. E. Knövenagel und P. Askenasy sage ich für die mir bei diesen Versuchen geleistete wesentliche Hülfe meinen wärmsten Dank.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

671. Victor Meyer: Zur Kenntniss der aliphatischen Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 28. December.)

Als ich vor 20 Jahren in der Einwirkung des Silbernitrits auf Alkyljodüre ein Mittel fand, die damals noch unbekanntem Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe darzustellen, habe ich natürlich auch versucht, die Reaction, welche sich in der Reihe der Paraffine als allgemein gültig erwiesen hatte, auf andere Körpergruppen auszudehnen, jedoch ohne Erfolg. Allyljodid, Jodessigäther, Jodbenzyl, Methylenjodid, Aethylenbromid und -jodid, Aethylenchlorojodid u. a. wurden der Einwirkung des Silbernitrits ausgesetzt. Es resultirten stickstoffhaltige Oele, welche mit halogenhaltigen Flüssigkeiten vermenget waren, die aber, da sie weder flüchtig noch krystallisirbar waren, auf keine Weise rein erhalten werden konnten.

Vor 3 Jahren habe ich gemeinschaftlich mit R. Demuth diese Versuche wieder aufgenommen und zunächst das aus Aethylenjodhydrin und Silbernitrit entstehende, sehr complexe Product einer

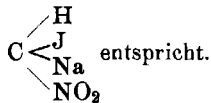
Reinigung unterzogen. Es gelang, durch Behandlung desselben mit Natriumäthylat das Salz $C_2H_3 \begin{matrix} \diagup OH \\ Na \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$ rein darzustellen, aus welchem

sich der Nitroäthylalkohol selbst, $\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-NO_2 \end{matrix}$, ohne Schwierigkeiten isoliren liess.

Diese Beobachtung gab die Veranlassung, auch die übrigen, früher in Angriff genommenen Reactionen einer neuen Untersuchung zu unterziehen. Zunächst veranlasste ich Hrn. Keppler, das Trimethylenjodid mit Silbernitrit zu behandeln. Es resultirt ein gelbes, nicht flüchtiges, noch mit Jodverbindungen verunreinigtes Oel, aus welchem man durch Zusatz von Natriumäthylat in reichlicher Menge ein weisses, nach dem Trocknen sehr explosives Natriumsalz einer Nitroverbindung isoliren kann. Mit der näheren Untersuchung ist Hr. Keppler soeben beschäftigt, sowie mit dem Studium der Einwirkung von Silbernitrit auf Trimethylenbromid, welche erst in höherer Temperatur eintritt, aber dann ebenfalls zu einem Nitrokörper führt.

Weitere Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. P. Askenazy angestellt.

Jodmethylen giebt in ätherischer Lösung mit Silbernitrit ein Oel, aus welchem man auf Zusatz von Natriumäthylat ein explosives, weisses Salz gewinnt, dessen Zusammensetzung der Formel



Jodallyl, in derselben Weise behandelt, liefert ein heftig explodirendes Salz, $C_3H_4NaNO_2$. Beim Ansäuern erhält man das Nitropropylen als ein leicht bewegliches Oel, welches schon mit Aetherdämpfen flüchtig ist. Mit Diazobenzolsulfat giebt die Natriumverbindung einen prächtig krystallisirenden Azokörper von der Formel: $C_3H_4(NO_2)-N_2-C_6H_5$.

Aethylenbromid liefert beim längeren Kochen mit Silbernitrit ein Oel, das ebenfalls mit Natriumäthylat ein explosives Salz abscheidet. Die Formel des letzteren habe ich noch nicht sicher ermittelt. Auch dies Salz giebt mit Diazobenzolsulfat eine charakteristische Azoverbindung.

Diese Versuche zeigen, dass aus den einfachsten aliphatischen Halogenverbindungen leicht noch zahlreiche, bisher unbekannte Nitroverbindungen erhalten werden können, deren Auffindung mir früher nur darum nicht gelang, weil ich auf das einfache Mittel, die Rohproducte mit Natriumäthylat zu fällen, damals nicht verfiel.

Ich beabsichtige, das hier angedeutete Gebiet eingehender zu untersuchen, und hoffe demnächst ausführliche Mittheilungen zunächst über das Nitroallyl (Nitropropylen) folgen zu lassen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

**672. Abraham Kronstein: Ueber neue Bildungsweisen
des Tribromhydrins.**

(Eingegangen am 28. December.)

Nach den Versuchen von A. W. v. Hofmann¹⁾, Caventou²⁾, Städel³⁾, Regnault⁴⁾ u. A. bildet sich bei der Bromirung von Bromäthyl Aethylidenbromid, bei der Chlorirung des Chloräthyls Aethylidenchlorid. Man schloss hieraus, dass bei Fettkörpern das neu eintretende Hologenatom die Nähe der bereits vorhandenen suche. Dem gegenüber gab Linnemann⁵⁾ an, dass Isopropylbromid, mit Brom behandelt, u. a. Tribromhydrin erzeugt, in welchem die drei Bromatome einander möglichst fern stehen. Er vermochte übrigens nicht, das Tribromhydrin rein zu erhalten.

Dieser eigenthümliche Gegensatz erregte den Wunsch, die Einwirkung des Broms auf andere Halogenderivate der Fettreihe näher zu studiren, um so mehr, als die Angabe Linnemann's mit Bezug auf die Synthese des Glycerins aus seinen Elementen von grosser Bedeutung ist. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich zunächst die Einwirkung von Brom auf Trimethylenbromid untersucht, um zu prüfen, ob hierbei Tribromhydrin oder ein Isomeres desselben entstehe. Aequivalente Mengen des Bromids und Brom wurden im geschlossenen Rohr 9 Stunden auf 120° C. erhitzt. Das erhaltene Product gab nach dem Waschen und dreimaliger Fractionirung ein schweres, farbloses Oel, das bei 219—222° constant und ohne Zersetzung siedet; es besitzt das spec. Gew. 2.44 bei 25° C. und erstarrte, nach geeigneter Reinigung, in Eis zu einer weissen Krystallmasse.

Die Analyse ergab:

0.63225 g Substanz liefern 1.282 g Bromsilber.

0.6740 g Substanz liefern 0.2214 g Kohlensäure und 0.1184 g Wasser.

¹⁾ Jahresbericht für 1860, 346.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 322.

³⁾ Zeitschr. f. Ch. 1871, 197.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 33, 312.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 168.