

Bei der Analyse lieferten 0.1767 g des Körpers 0.2956 g Bromsilber und 0.1978 g 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 755 mm Barometerstand.

Ber. für $\text{CNO}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNO}_2\text{Br}_2$		Gefunden
Br	71.1	71.18 pCt.
N	6.22	6.2 >

Im Uebrigen verhält sich unsere Substanz in mancher Hinsicht analog dem Nitroäthylalkohol: Die charakteristischen Reactionen der Nitrokörper lassen sich mit ihm theilweise nur schwierig oder gar nicht hervorrufen.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure liefert der Körper hauptsächlich Ammoniak, vielleicht gelingt es denselben nach der Tafel-Goldschmidt'schen Methode zu Trimethyldiamin zu reduciren. — Mit salpetriger Säure giebt er die Nitrosäurereaction, mit Salzsäure erhitzt, spaltet er Hydroxylamin ab, vermuthlich unter Bildung von Malonsäure. Diese hier nur angedeuteten Reactionen sollen demnächst eingehender untersucht werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

254. Alfred Kirpal: Zur Kenntniss der ersten Reductionsproducte von Nitrokörpern durch Zinnchlorür.

(Eingegangen am 25. Mai).

Identificirung des Methylhydroxylamins aus Nitromethan mit dem β -Methylhydroxylamin.

Schon das allgemeine Verhalten des, von Eduard Hoffmann und Victor Meyer¹⁾ aus Nitromethan durch Reduction gewonnenen Methylhydroxylamins liess dieses mit Wahrscheinlichkeit als identisch erscheinen mit dem, von Dittrich²⁾ durch Spaltung von β -Benzaloximmethyläther dargestellten β -Methylhydroxylamin. Da indessen die Eigenschaften des Körpers eine sichere Identificirung nicht leicht machen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer einen genauen Vergleich der beiden Substanzen vorgenommen. Zunächst bestimmte ich quantitativ die Menge Fehling'scher Lösung, welche die Substanzen zu reduciren vermögen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3628.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3597.

Ich bediente mich hierbei der Donath'schen Methode ¹⁾, indem ich direct das abgeschiedene Kupferoxydul bestimmte.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Erster Versuch:

0.2443 g des nach Dittrich dargestellten salzsauren β -Methylhydroxylamins gaben ein Quantum Kupferoxydul, welches nach der Oxydation mit Salpetersäure 0.4612 g Kupferoxyd gab.

Demnach reducirte ein Molekül des Salzes 156.7 Theile Kupferoxyd, entsprechend 15.87 Theilen, gleich einem Atom Sauerstoff.

Zweiter Versuch:

0.1112 g der, nach E. Hoffmann und V. Meyer durch Reduction aus Nitromethan dargestellten, salzsauren Base reducirten 0.2077 g Kupferoxyd, daher reducirt ein Molekül des Salzes 155 Theile Kupferoxyd entsprechend 15.3 Theilen, rund einem Atom Sauerstoff.

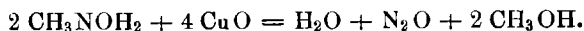
Es ist somit erwiesen, dass beide Körper auf Fehling'sche Lösung dieselbe reducirende Kraft ausüben, und zwar vermag je ein Molekül Substanz zwei Moleküle Kupferoxyd zu reduciren.

Ferner wurde der Schmelzpunkt dieser Salze untersucht und ergab sich bei beiden zwischen 85—90°; ein schärferes Resultat ist bei der grossen Zerfliesslichkeit der Substanz nicht zu erwarten. Das durch Reduction aus Nitromethan gebildete salzsaure Methylhydroxylamin ist sehr schwer rein darzustellen und sind die letzten Spuren des anhaftenden salzsauren Methylamins nur durch wiederholte Aetherfällung zu entfernen. Auf seine Reinheit prüft man es am besten mit Platinchlorid, mit dem es keinen Niederschlag geben darf, oder auch mit einem Tropfen Kalilauge auf dem Uhrglas, mit der es keinen Geruch nach Methylamin geben darf. Zu meiner Untersuchung wurden nur Substanzen verwendet, die diesen Anforderungen entsprachen.

Alle vorgenommenen Versuche ergaben unzweideutig die Identität beider Körper.

Ueber die Einwirkung von β -Methylhydroxylamin auf Fehling'sche Lösung.

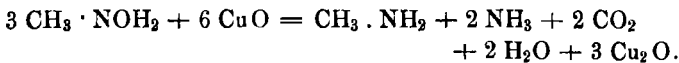
Es war von Interesse zu erfahren, welche Producte bei der Reduction mit Fehling'scher Lösung gebildet werden. Hydroxylamin wird bekanntlich unter Verbrauch eines Atoms Sauerstoff glatt zu Stickoxydul oxydirt. Eine analoge Reaction würde bei Methylhydroxylamin zu folgender Formel führen:



Es müssten sich demnach zwei Moleküle Methylalkohol bilden. Zur Prüfung auf denselben verfuhr ich folgendermaassen:

¹⁾ Diese Berichte X, 766.

In einem Kolben von ungefähr 500 ccm Inhalt, der mit Tropftrichter und Kühler versehen war, wurde Fehling'sche Lösung zum Kochen erhitzt und dann eine Lösung von 0.6 g Methylhydroxylamin zufließen gelassen. Nun wurde ungefähr die Hälfte der ganzen Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat mit Schwefelsäure versetzt und nochmals destillirt. Die ersten übergehenden Tropfen wurden aufgefangen und mit Potasche versetzt. Auch nach längerem Stehen schied sich jedoch kein Methylalkohol ab. Nun lag die Vermuthung nahe, dass die Oxydation vielleicht bis zur Ameisensäure weiter gehe, doch eine Prüfung auf dieselbe verlief ebenfalls im negativen Sinne. Da weder Methylalkohol noch seine ersten Oxydationsproducte nachzuweisen waren, vermuthete ich schliesslich, die Reaction könnte in ganz anderem Sinne, und zwar folgendermaassen verlaufen:



Sollte die Reaction nach dieser Gleichung verlaufen, so durfte vor Allem das Auftreten eines Gases nicht zu bemerken sein.

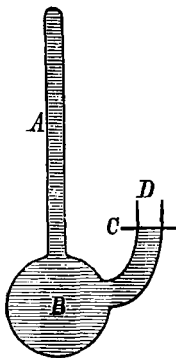
Zu dieser Untersuchung bediente ich mich bestehenden Apparates.

Das ganze Gefäss wurde mit so viel Fehling'scher Lösung gefüllt, dass die Flüssigkeit bis zur Marke *C* reichte. Die Lösung musste vorher gekocht werden, um die Luft aus derselben zu vertreiben.

Das Zusatzrohr *A*, bestimmt das etwa gebildete Gas aufzufangen, wurde mit einem Kühler versehen, wodurch es möglich war, die Flüssigkeit durch Erhitzen der Kugel *B* im Kochen zu erhalten.

Nun wurde mit Hülfe einer gekrümmten Pipette eine Lösung der salzsauren Base durch das seitliche Rohr *D* in das Gefäss *B* eingeführt. Dies musste mit entsprechender Vorsicht geschehen, um nicht Luft mit hinein zu bringen. Die Reduction trat sofort ein und zwar ohne Gasentwicklung, die auch nach fortgesetztem Erhitzen des Kugelinhaltes zum Sieden nicht erfolgte.

Demnach entwickelt sich in der That bei der Oxydation von β -Methylhydroxylamin durch Fehling'sche Lösung ganz im Gegensatz zum Verhalten des Hydroxylamins nach den Versuchen von Donath¹⁾ keinerlei Gas. Ich schritt nun zur Prüfung auf Ammoniak und Methylamin. Ich verfuhr wie bei der Untersuchung auf Methylalkohol, nur destillirte ich die Flüssigkeit nicht direct, sondern trieb einen starken Strom Wasserdampf durch. In die Vorlage brachte ich



¹⁾ Diese Berichte X, 766.

etwas verdünnte Salzsäure. Das Destillat, etwa anderthalb Liter, wurde noch mit Salzsäure versetzt und eingedampft.

Eine Probe des Rückstandes gab mit Nessler'schem Reagens einen starken rothbraunen Niederschlag und mit Chloroform und alkoholischem Kali eine sehr deutliche Isonitrilreaction.

Da nun zu meinem Versuche von Ammoniak und Methylamin völlig freies salzsaures β -Methylhydroxylamin zur Verwendung kam, so ist dadurch meine Annahme in qualitativer Hinsicht bestätigt.

Dass die Reaction quantitativ nach der von mir angeführten Gleichung verläuft, möchte ich freilich keineswegs behaupten. Ein diesbezüglicher Versuch, darin bestehend, dass das eingedampfte Destillat direct zur Wägung gebracht wurde, stimmte bloss auf die Hälfte der erforderlichen Menge.

Berechnet für Salmiak und salzsaures Methylamin zusammengekommen 0.12 g gefunden 0.0576.

Reduction einiger anderer Nitrokörper.

Es schien von Interesse zu prüfen, welche Nitrokörper bei der Reduction substituirte Hydroxylamine geben, nachdem gezeigt war, dass dies beim Nitromethan und -Butan, nicht aber beim Nitrobenzol der Fall ist.

Nitroäthan mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt unter Beibehaltung der bei Nitromethan¹⁾ angewandten Gewichtsverhältnisse, gab nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff eine Base, welche ebenfalls Fehling'sche Lösung stark reducirte. Es sei bemerkt, dass die Ausfällung des letzten Restes von Zinn in diesem Falle und auch bei dem Versuche mit den nächst höheren Homologen ungleich leichter erfolgte, als dies beim Nitromethan der Fall war.

Nitropropan mit Zinnchlorür reducirt ergibt ebenfalls eine Base, welche Fehling'sche Lösung stark reducirt. Das salzsaure Salz ist viel beständiger und nicht so hygroskopisch wie das salzsaure Methylhydroxylamin.

Aus Nitropentan wird ebenfalls eine stark reducirende Base erhalten, welche dasselbe Verhalten zeigt.

Auch das neuerdings im hiesigen Laboratorium erhaltene Nitropropylen $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2(\text{NO}_2)$ giebt bei der Reduction eine sehr stark reducirende Base.

Mit Chlorpikrin und Bromnitroäthan wurden auch einige Versuche gemacht. Es ergaben sich Substanzen, welche halogenhaltig waren und Fehling'sche Lösung stark reducirten. Sie erwiesen sich

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3528.

jedoch als wenig beständig. Da sie ferner von Salmiak nicht völlig zu befreien waren, wurden quantitative Bestimmungen derselben nicht vorgenommen.

In der aromatischen Reihe wurden ebenfalls zahlreiche Reductionsversuche angestellt um analoge reducirende Basen zu erhalten, doch waren die Ergebnisse negative, was wohl in Rücksicht auf die schon früher¹⁾ in Erwägung gezogene Structurverschiedenheit von Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe von Interesse erscheint. Es sei daran erinnert, dass Löwenherz²⁾ auf Grund seiner wichtigen physikalischen Bestimmungen zu der Ansicht geführt worden ist, dass die Nitrogruppe im Nitroäthan und Nitrobenzol nicht dieselbe Structur habe. Weitere Versuche über diese Frage erschienen von hohem Interesse.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

255. Karl Thal. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureester und Diacetbernsteinsäureester.

(Eingegangen am 25. Mai.)

1877 und in den folgenden Jahren untersuchten V. Meyer und seine Schüler die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und seine Homologen. Diese Untersuchungen führten bekanntlich zur Auffindung der Isonitrosoketone und der Isonitrososäuren. Es schien von Interesse, mit sauren Resten wie $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ substituirte Acetessigester in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor V. Meyer habe ich daher die folgenden Versuche angestellt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäureäthylester.

5 g des Esters wurden mit 5 g Aetzkali, gelöst in 100 g Wasser, versetzt und in mässiger Kühle 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurden 2 g Natriumnitrit, gelöst in 50 g Wasser, hinzugefügt und verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis freie Mineralsäure nachgewiesen werden konnte. Der Zusatz von Schwefelsäure geschah unter Eiskühlung.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3535.

²⁾ Zeitschr. Phys. Chem. VI, 552.