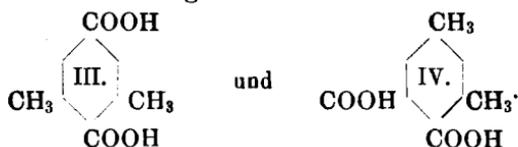


diesen Gegenstand zurück. Für die zweite Säure ergeben sich auf Grund ihrer nicht vollständigen Esterificirbarkeit die Formeln



Da unsere Säure beim Schmelzen kein Anhydrid und ebensowenig mit Resorcin erhitzt eine Fluoresceïnreaction lieferte, so kommt ihr wohl die Formel III zu, wonach sie eine Dimethyl-Terephthal-säure wäre. —

Mit den früher dargestellten Dimethyldicarbonsäuren sind weder von Jacobsen ¹⁾, noch von Bielefeldt und dem Einen von uns ²⁾ exacte Trennungsversuche unternommen worden, daher können dieselben auch nicht als einheitliche chemische Individuen angesehen werden, sondern sie waren noch Gemische. Ueber die Ergebnisse der weiteren Oxydation unserer beiden zweibasischen Säuren werden wir demnächst berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, März 1895.

119. Eug. Bamberger und Alfred Kirpal: Nitrirung aliphatischer Basen.

(Eingegangen am 14. März.)

Der Eine von uns hat kürzlich ³⁾ gezeigt, dass die Nitrate (primärer) aromatischer Basen unter der wasserentziehenden Wirkung des Essigsäureanhydrids in Nitramine (Diazosäuren) übergehen. Die folgenden Versuche zeigen, dass die gleiche Reaction auch in der Fettreihe ⁴⁾ ausführbar ist.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1853.

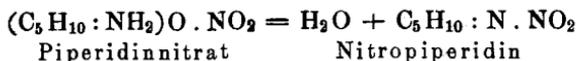
²⁾ Ann. d. Chem. 198, 380.

³⁾ Diese Berichte 28, 399, Secundäre aromatische Basen wurden der Reaction bisher noch nicht unterzogen.

⁴⁾ Hier ist die directe Darstellung von Nitraminen (durch Anhydrisirung von Nitraten) nicht neu, denn Lachmann und Thiele, diese Berichte 27, 1519, haben z. B. Harnstoffnitrat durch conc. Schwefelsäure in Nitroharnstoff und ferner Urethan mittels der berechneten Menge Salpeter und conc. Schwefelsäure in Nitrourethan verwandelt. Guanidin ist schon vor längerer Zeit direct nitriert worden. Indess dürfte die Anwendung conc. Schwefelsäure häufig nicht zum Ziel führen, da viele Nitramine (abgesehen von allen bisher bekannten aromatischen, auch aliphatische) empfindlich gegen conc. Schwefelsäure sind. Die Anwendung von Essigsäureanhydrid gestattet, Franchimont'sche Nitramine, welche bisher nur indirect zugänglich waren, direct darzustellen und ergänzt insofern die glänzenden Arbeiten des holländischen Forschers.

Nitropiperidin $C_5H_{10} : N.(NO_2)$ aus *Piperidinnitrat*.

Die Reaction verläuft nicht lediglich im Sinne der Gleichung:



denn neben Nitropiperidin bildet sich auch Nitrosopiperidin. Vermuthlich entsteht durch die Massenwirkung des reichlich angewendeten Essigsäureanhydrids Salpetersäureanhydrid oder Salpetersäure, welche in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfallen und auf diese Weise nitrosirend wirken. Die Bildung nitroser Gase ist thatsächlich zu constatiren.

Sorgfältig getrocknetes, fein pulverisirtes Piperidinnitrat (10 g) wurde mit Essigsäureanhydrid (20 g) auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Salz geht rasch in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel und entwickelt salpetrige Dämpfe, welche mittels Jodkaliumstärkepapier nachweisbar sind. Bei fortgesetztem Erwärmen wird die Gasentwicklung stürmisch und es tritt starke Selbsterwärmung ein. Um dies zu vermeiden, ist die äussere Wärmezufuhr sofort abzustellen, wenn sich die ersten Gasblasen bemerkbar machen. Nachdem die Lösung etwa eine halbe Stunde sich selbst überlassen ist, wird sie abermals bis zu beginnender Gasentwicklung erwärmt und diese Operation so oft wiederholt, bis bei erneutem Anwärmen keine Reaction mehr sichtbar ist.

Die erkaltete Flüssigkeit wird erst mit Natronlauge, dann mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt und nach etwa einstündigem Stehen mit Aether extrahirt, welcher das reichlich abgeschiedene, gelbe Oel aufnimmt. Der zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Piperidins mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelte und mit Chlorcalcium getrocknete Extract hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein Gemisch von Nitroso- und Nitropiperidin ¹⁾, welches wir nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zu trennen vermochten, indem wir durch die eisgekühlte ätherische Lösung so lange einen Strom getrockneten Salzsäuregases leiteten, bis kein Niederschlag mehr hervorgebracht wurde. Wir hatten uns nämlich zuvor überzeugt, dass Nitrosopiperidin unter diesen Umständen fast vollständig als Chlorhydrat gefällt wird, während Nitropiperidin unverändert in der Lösung verbleibt.

Das weisse krystallinische Salz, welches auf diese Weise aus dem Reactionsproduct abgeschieden war, wurde mittels sodahaltigen Wassers zersetzt und das sofort sich absondernde Nitrosopiperidin durch

¹⁾ Der ätherische Rückstand siedete unter einem Druck von 14 mm zwischen 100 und 117°. Die letzte Fraction ergab einen Stickstoffgehalt von 23½ pCt., während sich für Nitrosopiperidin 24.56, für Nitropiperidin 21.54 berechnen.

Ausäthern etc. . . . isolirt. Es siedete scharf bei 215° (721^{mm}) — genau übereinstimmend mit einem in üblicher Weise zum Vergleich hergestellten Präparat. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_5H_{10}N.NO$.

Procente: C 52.63, H 8.77, N 24.56.
Gef. » » 52.40, » 8.89, » 24.60.

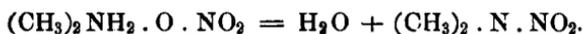
Die vom salzsauren Nitrosopiperidin abfiltrirte Lösung wurde, nachdem die gelöste Salzsäure mittels eines Luftstroms entfernt war, mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Chlorecalcium getrocknet und vom Aether befreit. Das rückständige, gelbe Oel siedete uncorrectirt bei 235.5° (724^{mm}); genau ebenso unter Anwendung des gleichen Thermometers ein nach Franchimont's Angaben ¹⁾ aus Piperylharnstoff hergestelltes Präparat von Nitropiperidin. Dass thatsächlich diese Substanz vorlag, zeigte auch die Analyse:

Ber. für $C_5H_{10}N.NO_2$.

Procente: C 46.15, H 7.68, N 21.54.
Gef. » » 45.86, » 7.75, » 21.76.

Auch im Uebrigen zeigte unser Reactionsproduct die Eigenschaften des Franchimont'schen Körpers: Flüchtigkeit mit Wasserdampf, nicht unerhebliche Löslichkeit in Wasser und die Fähigkeit, mittels Natriumamalgam in eine, Fehling's Lösung in der Wärme stark reducirende Substanz (wohl Piperylhydrazin) verwandelt zu werden.

Nitrodimethylamin $(CH_3)_2N.NO_2$ aus *Dimethylaminnitrat*.



10 g Dimethylaminnitrat — sorgsam getrocknet — wurden bei Zimmertemperatur der Einwirkung von 20 g Essigsäureanhydrid unter häufigem Umschütteln überlassen. Das Salz geht allmählich unter Entwicklung geringer Mengen salpetriger Säure in Lösung. Nach der dazu erforderlichen Zeit wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit etwas weniger als der nothwendigen Menge Natronlauge und zum Schluss mit Soda neutralisirt. Nach kurzem Stehen entzieht man der Lösung das Dimethylnitramin durch oft wiederholtes Ausäthern. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in prächtig weissen, centimeterlangen, glänzenden Nadeln, welche in einer öligen (wohl grossentheils aus Nitrosodimethylamin bestehenden) Mutterlauge eingebettet sind. Auf Thon getrocknet und zwei Mal aus Aether umkrystallisirt, zeigen sie den constanten Schmelzpunkt 57° — genau übereinstimmend mit den Angaben Franchimont's, welcher dieselbe Substanz auf indirectem Wege dargestellt hat. Nach dem Schütteln

¹⁾ Rec. trav. chim. 8, 299. Der correctirte Siedepunkt unseres Präparats lag bei 245° , welche Zahl auch Franchimont angiebt.

mit Natriumamalgam bekundete die Lösung gegenüber erwärmter Fehling'scher Lösung kräftiges Reductionsvermögen. Das Analysenergebniss war folgendes:

Ber. für $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2$.

Procente: C 26.66, H 6.66, N 31.11

Gef. » » 26.64, » 6.75, » 30.76—30.87.

Mit Wasserdampf zeigte sich das Nitramin leicht flüchtig.

Zürich, chem.-analytisch. Laborator. d. eidgenöss. Polytechnicums.

120. Eug. Bamberger: Ueber eine Explosion. Zur Warnung.

(Eingegangen am 14. März.)

Meine Herren Assistenten haben das krystallisirte *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (seit dem Sommer 1894) wohl Dutzende von Malen dargestellt, die Substanz wiederholt energisch auf dem Thonteller gedrückt und mit dem Hornspatel verrieben, ohne dass je die geringste Explosionserscheinung bemerkbar gewesen wäre. Das Salz ist ausserordentlich viel weniger explosiv¹⁾ als gewöhnliches Diazobenzolnitrat. Während eine ganz geringe Menge von letzterem beim Erhitzen laut detonirt, verpufft die gleiche geringe Quantität des Nitroderivats nur unter verhältnissmässig schwachem Knall. Wir haben das Salz in Mengen von 30—40 g häufig auf porösen Thontellern ohne alle Vorsicht verrieben.

Leider hat sich kürzlich eine furchtbare Explosion zugetragen, welche mit den bisherigen Erfahrungen kaum vereinbar scheint und deren Ursachen nicht sicher aufgeklärt werden konnten. Hr. F. Goose hatte etwa 20 g des Salzes unter der Anleitung meines Privatassistenten, Hrn. Dr. Meimberg, dargestellt und schaufelte die auf einem glatten Thonteller befindlichen Krystalle — vor seinem Platz herumgehend — ganz lose mit einem glasirten Porzellanspatel um, welcher keine scharfen Ecken oder Kanten hatte — als plötzlich eine Explosion erfolgte unter furchtbarem Knall und verheerendster Wirkung²⁾. Hr. Goose hat — immerhin

¹⁾ Den stabilisirenden Einfluss einer Nitrogruppe kann man häufig beobachten; so sind z. B. auch *p*-Nitrodiazobenzolimid, *p*-Dinitrodiazoamidobenzol und *p*-Nitrodiazobenzolsäure sehr viel beständiger als ihre Stammsubstanzen. Auch *o*-Nitrodiazobenzolnitrat und *p*-Nitro-*o*-diazotoluolnitrat sind bei weitem nicht so explosiv wie Diazobenzolnitrat.

²⁾ Der unglückliche Hr. Goose hat 8 Finger — einige ganz, andere theilweise — verloren. Auch hat das Sehvermögen des linken Auges stark gelitten.