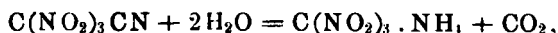


83. A. Hantzsch und A. Rinckenberger: Ueber Nitroform.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von
Hrn. R. Stelzner.)

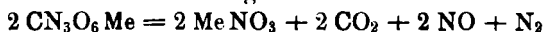
Das von Schischkoff zuerst aus Trinitroacetonitril durch Zersetzung mit Wasser als Ammoniumsalz erhaltene Trinitromethan¹⁾,



ist von ihm, anscheinend wohl wegen dieser mühsamen Darstellungsmethode, nicht näher untersucht worden, bot aber mit Rücksicht auf die neuerdings entdeckten Isomerien bei Nitrokörpern ein erneutes Interesse dar. Die von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Neubearbeitung des Nitroforms wurde wesentlich erleichtert durch eine zufällig aufgefundene neue, sehr einfache Bildungsweise: Tetranitromethan, welches von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum dargestellt wird und im Gegensatze zu dem wegen seiner Explosibilität nicht versendbaren Trinitromethan daher bezogen werden kann, liefert durch alkoholisches Kali glatt Nitroformkalium neben Aethylnitrat:

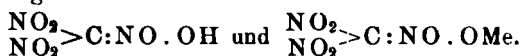


Nitroformkalium, Nitroformammonium und alle übrigen Nitroformsalze sind intensiv gelb, etwa von der Farbe der Pikrate, auch mit gelber Farbe in Wasser löslich, von neutraler Reaction und ohne jede Spur von Hydrolyse. Sie sind an sich geruchlos und in festem Zustande wenig haltbar; sie verwandeln sich schliesslich in Nitate und zwar in einer der Gleichung:



genau entsprechenden Menge. Auffallend ist das wasserhaltige Silbersalz durch seine Löslichkeit in Aether.

Das bereits von Schischkoff aus Nitroformammonium durch concentrirte Schwefelsäure erhaltene und als starke Säure erkannte freie Nitroform ist zwar farblos, giebt aber gleich den Salzen intensiv gelbe wässrige Lösungen und verhält sich in diesen zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen als eine der stärksten organischen, einbasischen Säuren. Gleich wie bei der Trichloressigsäure ist auch die Affinitätsconstante des Nitroforms wegen des hohen Dissociationsgrades nicht zu bestimmen. Ebenso ist die grosse Beständigkeit der wässrigen Lösung wegen der Explosibilität des wasserfreien Nitroforms hervorzuheben. Nitroform in wässriger Lösung ist also vielmehr aufzufassen als das direct salzbildende Isonitroform, seine Salze sind Isonitroformsalze gemäss der Formeln:



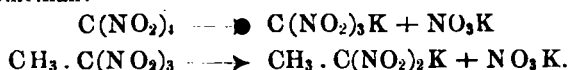
¹⁾ Ann. d. Chem. 103, 364.

Die ausserordentliche Steigerung der sauren Natur innerhalb der Isonitromethanreihe durch Vermehrung der Nitrogruppen zeigt der folgende Vergleich: Iso-Mononitromethan ist eine schwache, Iso-Dinitromethan eine mittlere, Iso-Trinitromethan eine sehr starke Säure.

Dass nicht nur die Ionen des Isonitroforms gelb sind, sondern dass auch der Isonitroformtypus an sich durch gelbe Körperfarbe ausgezeichnet ist, ergibt sich, worauf besonders aufmerksam zu machen ist, aus der gelben Farbe aller festen, wasserfreien Nitroformsalze. Wasserfreies Nitroform ist aber, wie schon Schischkoff fand, in festem Zustande und auch in allen wasserfreien Lösungsmitteln farblos, ebenso wird die gelbe wässrige Lösung durch starken Ueberschuss concentrirter Mineralsäuren schliesslich entfärbt.

Wie in der vorangehenden Arbeit von Hantzsch entwickelt ist, ist danach das wasserfreie, mit Phosphorpentachlorid nicht reagierende Nitroform wahrscheinlich das echte Trinitromethan, das sich aber in Berührung mit Wasser sofort zu den Ionen des Isonitroforms isomerisirt. Entsprechend dieser grossen Tendenz, sich durch Wasser umzulagern, kann es auch nicht überraschen, dass Ammoniak die gleiche Wirkung ausübt: auch wasserfreies Nitroform wird durch trocknes Ammoniak anscheinend sofort als Isonitroformammonium gefällt.

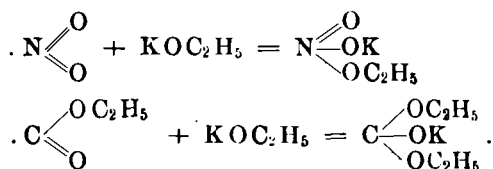
Durch Alkylierung des Silbersalzes (nicht des Kaliumsalzes) entsteht leicht und quantitativ ein Methylnitroform, das aber nicht etwa ein Sauerstoffäther, $(\text{NO}_2)_2\text{C} \cdot \text{NO} \cdot \text{OCH}_3$, sondern vielmehr ein Kohlenstoffäther ist; denn es ist erstens identisch mit dem bereits von Franchimont kurz charakterisirten Trinitroäthan¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, und ist auch zweitens leicht in echtes Dinitroäthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$, überführbar. Durch wässrige Alkalien wird nämlich das Trinitroäthan langsam unter Abspaltung einer Nitrogruppe als Kaliumnitrat in Dinitroäthankalium übergeführt. Dieser Process ist, wie man sieht, ganz analog dem eingangs erwähnten Uebergang von Tetranitromethan in Trinitromethan:



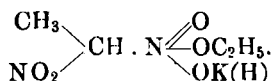
Eigenthümlich ist das Verhalten des Trinitroäthans gegen alkoholisches Kali. Aus dem primär entstehenden Gemisch eines gelben und eines rothen Salzes erhält man das Kaliumsalz eines sehr beständigen Dinitroäthanalkoholats, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}_2\text{O}_4\text{K} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, das trotz seiner Aehnlichkeit mit dem Dinitroäthankalium den Alkohol so fest gebunden hält, dass es eine einheitliche Verbindung und nicht ein blosses Additionsproduct darstellt, zumal es direct aus Dinitroäthan oder Dinitroäthansalzen und Alkohol nicht dargestellt werden kann. Auch das dem Kaliumsalze zugehörige, freie Dinitroäthanalkoholat ist vom freien Dinitro-

¹⁾ Rec. trav. chim. 5, 283.

äthan wesentlich verschieden; dieses ist in wässriger Lösung keine Säure, sondern isomerisirt sich stets zur Pseudosäure, d. i. zum indifferenten, echten Nitrokörper; das Alkoholat dagegen ist in wässriger Lösung als wohlausgesprochene, echte Säure von ziemlich beträchtlicher Stärke nachzuweisen, die auch wieder die ursprünglichen Alkoholat Salze regenerirt. Die Constitution dieser Alkohol - Additionsproducte kann schwerlich anders als dadurch erklärt werden, dass die Nitrogruppe mit Kaliumäthylat zuerst additionell zusammentritt, ähnlich wie die Carboxylgruppe in gewissen Säureestern, z. B. dem Benzoëster:



Dinitroäthanalkoholat beziehungsweise seine Salze erhalten danach die Constitution



Wie man sieht, liegt in diesem Dinitroäthan-Alkoholat ein Glied einer neuen Classe von Verbindungen vor, von der übrigens bereits auch andere Repräsentanten, wenigstens in Form von Salzen, bekannt sind — so die Additionsproducte von Natriummethylat an aromatische Polynitrokörper, z. B. an Trinitrobenzol¹⁾, an Pikrinsäureäther²⁾ und, wie noch nicht publicirt, an Nitrobenzylnitramin. Daher empfiehlt es sich, dieselben mit einem neuen Namen zu belegen, und zwar von folgendem Gesichtspunkte aus:

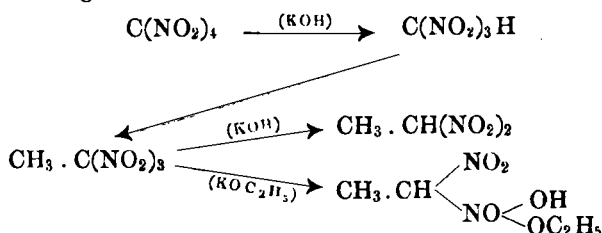
Die einfachsten hierhergehörigen, bisher aber noch nicht isolirten Verbindungen würden durch Addition von Wasser an die Nitrokörper entstehen, also analog den Phosphorsäuren $\text{R} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ als Nitrosäuren, $\text{R} \cdot \text{NO}(\text{OH})_2$, zu bezeichnen sein. Die obigen Alkoholate sind danach saure Ester der Nitrosäuren, bezw. Salze dieser Estersäuren. Danach könnte also z. B. Dinitroäthanalkoholat bezeichnet werden als Nitroäthan-Esternitrosäure, die Additionsproducte von Alkali-Alkoholaten an Trinitrobenzol bezw. Pikrinsäureäther (Trinitroanisol) als Kaliumsalze der Dinitrobenzol- bezw. Dinitroanisol-Nitroestersäure. Da jedoch diese Namen etwas schleppend werden, möchten wir die neuen Namen einfach durch Anhängung der Endsilbe -Säure bezw. Estersäure an die ursprünglichen Nitrokörper bilden; also das Dinitroäthan-Alkoholat bezeichnen als Dinitroäthan-Estersäure und die

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 89, 151. Diese Berichte 29, 849.

²⁾ Centralblatt 1898, II, 284.

Additions-Producte des Trinitrobenzols oder Trinitranisols als Kaliumsalze der Trinitrobenzol- bzw. Trinitranisol-Estersäure.

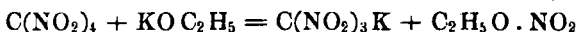
Die genetischen Beziehungen der hier behandelten Polynitrokörper lassen sich folgendermaassen kurz darstellen:



Experimentelles.

Nitroformkalium $(\text{NO}_2)_2\text{C:NO} \cdot \text{OK}$ aus Tetranitromethan.

Versetzt man alkoholisches Kali oder besser Kaliumäthylat tropfenweise unter Abkühlung mit Tetranitromethan bis zur bleibenden alkalischen Reaction, so scheidet sich das nach Gleichung



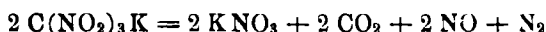
gebildete Nitroformkalium als gelbe Krystallmasse aus, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether bereits rein ist.

$\text{CN}_2\text{O}_8\text{K}$. Ber. N 22.22, K 20.6.

Gef. » 22.33, » 20.67, 20.54, 20.61.

Nitroformkalium, welches bisher noch nicht beschrieben wurde, ist ein intensiv gelbes und in unzersetztem Zustande völlig geruchloses Salz. Es ist mit gelber Farbe und neutraler Reaction leicht löslich in Wasser, woraus es auch am besten umkrystallisirt werden kann, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die gelbe Lösung wird durch starke Mineralsäuren ohne Trübung entfärbt, nicht aber durch Eisessig, der sogar das trockene Salz reichlich mit gelber Farbe löst. Die wässrige Lösung giebt mit keinem andern Metallsalze, namentlich nicht mit Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen Fällungen, auch eine Eisenchloridreaction ist nicht vorhanden. Der Explosionspunkt des frisch dargestellten Salzes liegt zwischen 97 und 99°; doch verpufft das Salz beim Trocknen meist schon zwischen 60 und 70° unter Entwicklung dichter, weisser Dämpfe. Das frisch bereitete Nitroformkalium bleibt im Exsiccator über Chlorcalcium einige Stunden völlig gewichtsconstant, verliert aber später unter Entwicklung von sauren, unangenehm riechenden Dämpfen ziemlich schnell an Gewicht. Diese Gewichtsabnahme erfolgt, einmal eingetreten, in den ersten Stunden und Tagen sehr rasch, verlangsamt sich aber dann so sehr, dass sie noch Monate lang zu beobachten war. Sie betrug z. B. nach den ersten 14 Tagen schon 43 pCt., um nach 6 Monaten mit rund

47 pCt. constant zu bleiben. Schneller ging die Gewichtsabnahme, also die Zersetzung, in directem Sonnenlichte vor sich. Der Salzkückstand war völlig weiss geworden, reagirte neutral und erwies sich als Kaliumnitrat, frei von Kaliumnitrit. Der nach der Zersetzungsgleichung



berechnete Gewichtsverlust und Rückstand stimmte fast genau mit den gefundenen Zahlen überein:

Gewichtsverlust Ber. 46.6. Gef. 46.9, 47.4.

Rückstand (KNO_3) » 53.4. » 53.1, 52.6.

Das nach obiger Umsetzungsgleichung aus Tetranitromethan neben Nitroformkalium entstandene Aethylnitrat liess sich im Filtrat von Nitroformkalium durch Destilliren der alkoholischen Mutterlauge und Kochen des Destillats mit alkoholischem Kali nachweisen, wobei Salpeter ausgeschieden wurde. Frisch bereitetes Nitroformkalium giebt, im Gegensatze zu Kaliumnitrat, auch nach dem Kochen der wässrigen Lösung keine Reaction auf Salpetersäure, selbst nicht bei Gegenwart von Mineralsäure; auch durch Jodkaliumstärke tritt nur allmählich eine geringe Bläuung ein.

Die Leitfähigkeit des Nitroformkaliums nach den bekannten Methoden bei 0° und v_{32} ermittelt, betrug $\mu = 51.9$, bei 25° im Mittel aus 2 gut übereinstimmenden Versuchen

v	32	64	128	256	512	1024	Δ 1024-32
μ	98.3	102.3	105.2	108.3	111.0	111.2	12.6

Nitroformkalium verhält sich also genau wie Chlorkalium, die Differenz $\Delta_{1024-32}$ beträgt in beiden Fällen 12.6 Einheiten.

Das zur Bestimmung des Grenzwertes am zweckmässigsten zu verwendende Natriumsalz des Nitroforms konnte in Folge seiner Leichtlöslichkeit nicht in analoger Weise wie das Kaliumsalz isolirt werden. Seine Lösung wurde am bequemsten durch Titiren einer wässrigen Nitroformlösung mit kohlenstofffreier Natronlauge bis zum neutralen Punkt hergestellt und dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht. So ergab sich für Nitroformnatrium bei 25°

$$\mu_{32} = 80.2; \mu_{64} = 83.0$$

und hierdurch, nach Bredig's bekannten Extrapolationen, für Nitroformnatrium $\mu_\infty = 94.1$ und die Wanderungsgeschwindigkeit des Nitroform-Ions (CN_3O_2) im Mittel zu $94.1 - 49.2 = 44.9$.

Freies Nitroform, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, konnten wir nach Schischkoff bei Behandlung des festen Nitroformkaliums mit concentrirter Schwefelsäure an der Oberfläche als eine dünnflüssige, beim Erkalten erstarrende Schicht abscheiden; für die meisten Zwecke verfährt man aber bequemer folgendermaassen: Aus der gelben wässrigen Lösung des Nitro-

formkaliums, welche durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zuerst lichter und bei sehr grossem Ueberschusse von Säure endlich farblos wird, immer aber völlig klar bleibt, wird das freie Nitroform am besten mit Aether, weniger leicht durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol oder Chloroform extrahirt. Letztere Lösungen sind von vorn herein farblos, die ätherische ist dagegen deutlich gelb und wird erst durch Trocknen über Chlorcalcium, nicht über entwässertem Natriumsulfat, entfärbt. Nach dem Verdunsten dieser Lösungen im Vacuum hinterbleibt das Nitroform als unangenehm riechendes, mit Wasser mischbares, etwas flüchtiges Oel von stark saurer Reaction und saurem Geschmack, das in diesem Zustande in Folge eines geringen Wassergehaltes stets gelblich war, aber nach dem Erstarren in einer Kältemischung durch Abpressen auf Thon völlig farblos vom Schmp. 15° erhalten wurde.

Auch das farblose, wasserfreie Nitroform wird sehr rasch durch Wasseranziehung gelb; farblos sind überhaupt nur die Lösungen der Nitroforms in völlig wasserfreien Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und ganz absolutem Aether, desgleichen in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure. Deutlich gelb ist jedoch die Lösung des Nitroforms in Eisessig, Alkohol und wasserhaltigem Aether; letztere wird durch Entwässern farblos, aber durch Wiederaufnahme von Wasser gelb. Intensiv gelb ist die wässrige Lösung, die aber durch viel concentrirte Salzsäure und namentlich Schwefelsäure völlig entfärbt wird.

Colorimetrische Versuche zur quantitativen Verfolgung dieser Erscheinungen gaben vorläufig deshalb kein exactes Resultat, weil das hierfür benutzte Dubosq'sche Colorimeter anscheinend für gelbes Licht besonders wenig empfindlich ist. Immerhin liess sich feststellen, dass gleich concentrirte wässrige Lösungen von freiem Nitroform, deren Gehalt ja titrimetrisch leicht bestimmbar ist, und von Nitroformkalium fast gleich intensiv gelb gefärbt sind, und dass die ätherische Lösung, je nach ihrem Wassergehalte verschieden, stets aber sehr viel, ca. 40-mal schwächer gefärbt ist, als die gleich concentrirte wässrige Lösung.

Abgesehen von der bereits von Schischkoff hervorgehobenen Explosibilität beim Erhitzen, ist das Nitroform eine relativ recht beständige Substanz. Es ist mit Wasserdampf unverändert flüchtig, auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure. Hierbei ist das Destillat natürlich gelb, der Dampf vor der Condensation jedoch farblos, sodass im Gaszustande wohl nur Moleküle des echten Nitroforms neben den Wassermolekülen unverändert existiren. Erst durch concentrirte Mineralsäure wird es langsam zerstört, denn, während freies Nitroform sich mit Jodkaliumstärke nach dem Ansäuern nur schwach blau färbt,

zeigt seine durch concentrirte Mineralsäure entfärbte Lösung nach Wasserzusatz diese Reaction sehr stark.

Leitfähigkeit und Stärke des Nitroforms, d. i. Isonitroforms.

Zur Darstellung reiner wässriger Nitroformlösungen wurde aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Nitroformkaliums das Nitroform mit reinem Benzol extrahirt, und hieraus wieder durch Schütteln mit Leitfähigkeitswasser eine rein wässrige Nitroformlösung erhalten; der anhaftende Benzolgeruch verschwand nach dem Durchleiten von Luft. Die Einstellung der Lösung geschah durch Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator, wobei der Umschlag von Gelb in Roth deutlich wahrnehmbar war. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden bei 25° und bei 0° ausgeführt. Der Grenzwert ergibt sich bei 25° zu $325 + 45 = 370$, und bei 0°, woselbst $H = 213.9^1)$ zu $213.9 + 20 = 233.9$.

t = 25°			t = 0°	
v	μ	100 m	μ	100 m
32	327	88.1	—	—
64	336.5	90.9	219.7	93.93
128	347.7	94.0	223.7	95.64
256	349.5	94.5	225.9	96.58
512	351.2	94.9	226.1	96.66

Hiernach erweist sich das Nitroform als eine sehr starke Säure, da μ schon bei geringer Verdünnung sehr gross ist und mit wachsendem v nur sehr wenig steigt, also bereits bei mässiger Verdünnung seinem Grenzwert nahe ist. Wie bei allen sehr starken Säuren sinkt die Dissociations-Constante sehr stark mit der Verdünnung. Aus den Werthen bei 25° und bei 0° ergibt sich der Temperaturcoefficient gemäss Kohlrausch's Formel

$$C_{0-25} = \frac{\mu_{25} - \mu_0}{\mu_{25} (t_{25} - t_0)} = 0.0138.$$

Man ersieht hieraus, dass derselbe von denen anderer starker Säuren nicht wesentlich abweicht, da

$$C_{0-25} \text{ für Salzsäure} = 0.0144$$

$$C_{0-25} \text{ » Cyanoform} = 0.0148^1).$$

Bei der weitgehenden Dissociation des Nitroforms wird dieselbe durch Salzsäure bei mässiger Verdünnung noch nicht zurückgedrängt. So ergab die Leitfähigkeitsbestimmung von Gemischen, ($\frac{1}{32}$ Nitroform + $\frac{n}{32}$ Salzsäure), wobei also die Mischung in Bezug auf Nitroform constant war, aber eine nach molekularen Verhältnissen zunehmende Menge Salzsäure enthielt, in dem für starke Leiter geeigneten Kohlrausch'schen Widerstandsgefäss folgende Werthe:

¹⁾ Ueber diesen Werth vergl. die folgende Arbeit über Cyanoform.

1. μ ($\frac{1}{32}$ $\text{CN}_3 \text{O}_6 \text{H} + \frac{1}{32}$ HCl) = 713; und daraus durch Abzug von μ_{64} HCl = 374, μ_{64} Nitroform = 339.
2. aus μ ($\frac{1}{32}$ $\text{CN}_3 \text{O}_6 \text{H} + \frac{2}{32}$ HCl) ergab in gleicher Weise μ_{64} Nitroform = 336,6, also in beiden Fällen fast den für das nicht zurückgedrängte Nitroform gefundenen Werth μ = 336.

Eingehende Versuche darüber, bei welcher Concentration der Salzsäure die Dissociation des Nitroforms doch zurückgedrängt wird und darüber, ob dieser Rückgang, wie zu erwarten, proportional der Abnahme der gelben Farbe der Lösung erfolgt, konnten deshalb nicht durchgeführt werden, weil diese Entfärbung nur bei sehr starkem Ueberschusse von Salzsäure beginnt und erst durch rauchende Salzsäure vollendet wird, also in einem für die Leitfähigkeitsbestimmung nicht mehr zugänglichen Medium.

Nitroformammonium $(\text{NO}_2)_2\text{C}:\text{NO}.\text{ONH}_4$: Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die völlig wasserfreie, farblose, ätherische Lösung des Nitroforms entstehen auch in der Kälte zuerst weisse Flocken, aber stets nur in einer zur Untersuchung nicht hinreichenden Menge. Dieser Niederschlag wird bei weiterem Einleiten von Ammoniak intensiv gelb, vermehrt sich stark und verwandelt sich bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniak (unter vorheriger Lösung) in ein gelbes Oel; dasselbe dürfte ein Ammoniakadditionsproduct des Ammoniumsalzes sein, da es aus der Lösung bei längerem Stehen und theilweisem Verdunsten des Lösungsmittels unter Ammoniakverlust allmählich wieder zu den schönen Krystallnadeln des Nitroformammoniums erstarrt.

$\text{CN}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Ber. N 33.33. Gef. N 32.60, 32.66.

Benzol- und Chloroform-Lösungen des Nitroforms verhalten sich gegenüber Ammoniak ähnlich, nur wurde hier die in ätherischer Lösung zuerst auftretende, geringe, weisse Fällung nicht beobachtet. Der durch Einleiten von Ammoniak in die benzolische Lösung direct erhaltene Niederschlag war mit dem aus dem gelben Oel erstarrten Salze identisch.

$\text{CN}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Ber. N 33.33. Gef. N 33.23.

Nitroformammonium bildet schöne, gelbe Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und daraus gut umkrystallisirt werden können. Es zersetzt sich unter Verpuffung bei 200°. Aehnlich dem Kaliumsalze bleibt auch das Ammoniumsalz des Nitroforms in den ersten Stunden gewichtconstant, zersetzt sich aber alsdann unter Zurücklassung von Ammonitrat nach Gleichung:



Gewichtsverlust Ber. 52.4. Gef. 54.4 pCt.

Rückstand $(\text{NH}_4)_2 \text{NO}_3$ » 47.6. » 45.6 »

Nitroformsilber ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln nicht durch Doppelzersetzung, sondern am besten durch anhaltendes Schütteln der ätherischen Nitroformlösung mit überschüssigem, scharf abgesogenem, aber noch feuchtem Silberoxyd zu erhalten. Da das Silbersalz merkwürdigerweise in Aether leicht löslich ist, so filtrirt man einfach von dem unveränderten Silberoxyd ab: alsdann hinterbleibt das Silbersalz nach Verdunsten des Aethers anfangs als gelbes Oel, das namentlich beim Auskrystallisiren auf einem Uhrglase zu prächtigen Krystallnadeln erstarrt. Die Silberbestimmungen des rasch auf Thon abgepressten und analysirten Salzes stimmen am besten auf die Formel $\text{CN}_3\text{O}_6\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$.

$\text{CN}_3\text{O}_6\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. Ag 39.13,

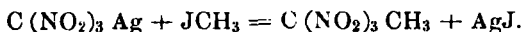
Gef. » 39.9, 40.14, 39.33.

Möglich wäre nach dem Analysenbefunde freilich auch die Formel mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welche 40,45 pCt. Ag erfordert. Doch ist dieselbe auch deshalb weniger wahrscheinlich, weil das Salz rasch verwittert und sich dabei gleichzeitig etwas zersetzt. Diese Zersetzung giebt sich am leichtesten dadurch zu erkennen, dass es schon nach kurzem Verweilen an der Luft im Gegensatze zu dem unzersetzten, in Aether völlig löslichen Salz, beim Uebergiessen mit Aether eine bleibende Trübung ergiebt. Auch zeigte sich schon in der ersten Stunde eine merkliche Gewichtsabnahme, die nach einigen Stunden auf fast 10 pCt. gestiegen war. Nach 5 Monaten war das Salz fast schwarz geworden und hatte 20.8 pCt. an Gewicht verloren.

Das frisch bereitete Salz reagirt neutral, schmilzt im Capillarröhrchen gegen 100° und zersetzt sich etwa bei 106° ; beim raschen Erhitzen explodirt es schwach. Bei seiner Leichtlöslichkeit nicht nur in Wasser und Alkohol, sondern auch in gewöhnlichem Aether, mag seine Unlöslichkeit in den übrigen organischen Lösungsmitteln besonders erwähnt werden. Der Wassergehalt und die eigenthümliche Aetherlöslichkeit des Nitroformsilbers weisen auf die Möglichkeit einer von den übrigen Nitroformsalzen abweichenden Constitution hin, etwa im Sinne der Formel $(\text{NO}_2)_2\text{CH} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OAg} \\ \text{=O} \end{smallmatrix}$.

Nitroform-C-Methylester; Trinitroäthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$.

Während das Nitroformkalium mit Methyljodid gar nicht reagirt, setzt sich das Silbersalz schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt um nach der Gleichung:



Am besten wird in die direct nach obiger Angabe bereitete ätherische Lösung des Nitroformsilbers unter Abkühlung überschüssiges Jodmethyl eingetragen, wobei sich augenblicklich Jodsilber abscheidet.

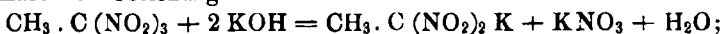
Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird filtrirt und der Aether im Vacuum abdestillirt. Beim Abkühlen hinterbleibt der Methylester als ein rasch erstarrendes Oel und besitzt den Schmp. 56° ; nach dem Abpressen auf Thon wird er völlig weiss.

$C_2H_3N_3O_6$. Ber. C 14.54, H 1.82.

Gef. » 14.75, » 1.92.

Dieses Methylnitroform erweist sich als das schon von Franchimont dargestellte, aber nur wenig charakterisirte Trinitroäthan. Es bildet weisse, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtige Würfelchen, deren Geruch an salpetrige Säure erinnert, zugleich aber auch heftig zu Thränen reizt und ein eigenthümliches Kopfweh verursacht. Es ist im Gegensatze zum Nitroform in Wasser garnicht löslich, wohl aber leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, und mit Ligroin- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig.

Methylnitroform wird von Alkalien nur langsam angegriffen, was damit übereinstimmt, dass es gemäss seiner Constitution nicht direct in einen Isonitrokörper umgelagert werden kann. Der Eingriff des Kalis erfolgt nur unter gleichzeitiger Entfernung einer Nitrogruppe gemäss der Gleichung:



es entsteht somit Dinitroäthankalium aus Trinitroäthan.

Trinitroäthan wurde anhaltend mit concentrirter Kalilauge (2:3) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei es erst gelb, dann roth wurde und gleichzeitig mit rother Farbe in Lösung ging. Nach zweitägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, und das von noch etwas unverändertem Trinitrokörper getrennte Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Das so erhaltene gelbliche Oel ergab mit alkoholischem Kali ein gelbes, krystallisirtes Salz, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prächtigen, gelben Nadeln erhalten wurde und krystallographisch und chemisch mit dem echten, nach Chancel¹⁾ aus Methylacetessigester und concentrirter Salpetersäure hergestellten und von ter Meer²⁾ genauer beschriebenen Dinitroäthankalium identisch war. Namentlich war für beide Salze charakteristisch, dass die gelben Nadeln am Licht allmählich roth wurden und dass mit Silbernitrat sofort das gut krystallisirte Dinitroäthansilber gefällt wurde.

Dinitroäthan-Estersäure (Dinitroäthan-Alkoholat) aus Trinitroäthan.

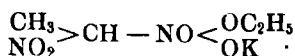
Wird in die alkoholische Lösung des Trinitroäthans unter Abkühlung Kaliumäthylat bis zur schwach alkalischen Reaction eingetragen, so scheidet sich ein flockiger, gelbrother bis rother Nieder-

¹⁾ Compt. rend. 96, 1466; Jahresber. 1883, 1078.

²⁾ Ann. d. Chem. 181, 1.

schlag aus, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether und nach dem Abpressen auf Thon eine gelbrothe bis rothe Masse darstellt. Das Filtrat, nicht aber das rothe Salz, zeigt deutlich die Salpetersäurereaction, weist also auf den Austritt einer Nitrogruppe hin. Zahlreiche Analysen von verschiedenen Präparaten des direct gefällten Salzes, die z. T. unter veränderten Versuchsbedingungen (Eintragen des Trinitroäthans in überschüssiges Kaliumäthylat u. s. w.) dargestellt wurden, ergaben jedoch keine übereinstimmenden und auf keine einfache Formel führenden Zahlen: so schwankte z. B. der Kaliumgehalt bei 9 Analysen zwischen 22 und 25 pCt. Das direct erhaltene Salz war also ein Gemenge, worauf auch die Beobachtung hindeutete, dass beim Aufstreichen von Thon bisweilen ein Gemisch von rother und gelber Substanz zu unterscheiden war. Einmal gelang es, direct aus Trinitroäthan zuerst rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 120^0 und dann aus dem schwach alkalischen Filtrate gelbe Krystalle zu erhalten, — doch konnten die Bedingungen hierfür nicht wieder aufgefunden werden. Alle Versuche, das rothe Salz aus dem ursprünglichen Gemisch zu isoliren, waren erfolglos, zumal dieses Salz zwar luftbeständig war, aber aus wässriger Lösung nicht umkrystallirt werden konnte. Dagegen erhält man aus diesem Gemisch folgendermaassen das

Kaliumsalz der Dinitroäthanestersäure,



Das abgepresste rothe Salzgemisch wird während mehrerer Stunden mit der fünf- bis sechs-fachen Menge Alkohol am Rückflusskühler gekocht, wobei die Hauptmenge des Salzes in Lösung geht. Hierauf wird heiss filtrirt, wobei, falls genügend viel Alkohol angewendet wurde, auf dem Filter nur ein geringer, schmutzig-rother Rückstand hinterbleibt. Aus dem dunkelgelben Filtrat scheiden sich beim Erkalten prächtige, hellgelbe Nadeln oder Blättchen aus, die nach dem Abpressen auf Thon zu Folge der Analyse ein bereits ziemlich reines Dinitroäthanalium-Alkoholat darstellen.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{K}$. Ber. K 19.11, C 23.52, H 4.41, N 13.72.

Gef. » 19.19, 19.32, » 22.32, 22.39, » 4.45, 3.82, » 13.25, 13.29.

Völlig rein erhält man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Gef. C 24.21, H 4.43, N 13.86.

Dinitroäthanestersaures Kalium krystallisirt aus alkoholischer Lösung in hellgelben, leichten Blättern, lässt sich aber auch aus Wasser völlig unverändert in feinen, langen Nadeln erhalten. Das Salz bleibt an der Luft gewichtsconstant und ist beliebig lange haltbar, verliert also seinen Alkohol an der Luft und im Exsiccator ebenso wenig wie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Trotz-

dem es dem echten Dinitroäthankalium sehr ähnlich ist, unterscheidet es sich von ihm doch schon äusserlich dadurch, dass es stets in grösseren, aber viel weniger intensiv gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirt; ferner dadurch, dass es sich am Licht nie roth färbt und endlich durch sein verschiedenes Verhalten gegen Silbernitrat. Im Gegensatz zur sofortigen Fällung von Dinitroäthansilber aus Dinitroäthankalium durch Silbernitrat, entsteht bei dem Alkoholat eine Fällung erst nach geraumer Zeit und nur in concentrirter Lösung und bei guter Kühlung. Zur genauen Feststellung dieses verschiedenen Verhaltens wurden gleiche Mengen Dinitroäthankalium und Dinitroäthankalium-Alkoholat in gleichen Volumen Wasser gelöst und mit gleicher Menge derselben Silbernitratlösung versetzt; aus der Dinitroäthankaliumlösung fiel sofort schon durch den ersten Tropfen Silbernitratlösung das hellgelbe Dinitroäthansilber aus, die des Alkoholatsalzes gab mit dem ersten Tropfen selbst bei Abkühlung noch keine Fällung; letztere bildete sich erst allmählich durch Zusatz von mehr Silbernitrat. Die Leitfähigkeit des Dinitroäthankalium-Alkoholats ergab bei 25° folgende Werthe:

v	32	64	128	256	512	1024	$J_{\mu, 1024} - 32$
μ	86.4	88.5	91.3	94.0	100.4	101.3	14.9

das Salz ist also nicht erheblich hydrolysirt.

Das aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes ausgefallene dinitroäthanestersaure Silber wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol und nach dem Trocknen analysirt; es erwies sich danach ebenfalls als alkoholhaltig, also als verschieden von Dinitroäthansilber.

$C_4H_5O_5N_2Ag$. Ber. Ag 39.55. $C_2H_3N_3O_4Ag$. Ber. Ag 47.57.
Gef. „ 39.38.

Dinitroäthanestersäure (freies Dinitroäthanalkoholat) scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als blussgelbes Oel aus, das sich bei grosser Verdünnung wieder auflöst. Mit Aether extrahirt, hinterbleibt es nach dessen Verdunsten als gelbes, schwach riechendes und schwach sauer reagirendes Oel, das mit Kaliumäthylat das ursprüngliche, hellgelbe, schön krystallinische Kaliumsalz mit allen seinen charakteristischen Reactionen zurückbildet. Da das Oel nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde von einer Analyse abgesehen. Dass es aber mindestens in seiner wässrigen Lösung eine echte, als solche beständige Säure darstellt, die sich nicht wie das Isodinitroäthan in eine indifferente Pseudosäure umwandelt, ergibt sich aus der Leitfähigkeit und Stärke der Dinitroäthan-Estersäure. Die Leitfähigkeit wurde ähnlich wie in vielen derartigen Fällen indirect, d. h. in einer Lösung von 1 Mol. Kaliumsalz + 1 Mol. Salzsäure bestimmt, wobei also die Leitfähigkeit des Chlorkaliums in Abzug zu bringen war. Auch hierbei zeigte sich sofort ein wesentlicher

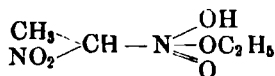
Unterschied zwischen dem Dinitroäthan und seinem »Alkoholat«. Während zu Folge der vorhergehenden Arbeit die Mischung von Dinitroäthankalium + Salzsäure sehr rasch auf die Leitfähigkeit des Chlorkaliums herabsinkt, also das primäre, leitende Isodinitroäthan sich sehr rasch in nicht leitendes, echtes Dinitroäthan isomerisirt, zeigt die Mischung des Kaliumsalzes der Dinitroäthan-Estersäure + Salzsäure stets einen viel höheren Werth, d. h. sie enthält das gut leitende, saure, freie Isodinitroäthan-Alkoholat, welches sich nicht in eine indifferente Substanz umlagert. Ein weiterer Unterschied lag darin, dass das freie Alkoholat im Gegensatze zur glatten Isomerisation des Isodinitroäthans sich in dieser wässrigen Lösung langsam unter Bildung von salpetriger Säure zersetzte, wie sich sowohl durch die zunehmende Intensität der Jodkaliumstärkereaction, als auch durch eine langsame Zunahme der Leitfähigkeit zu erkennen gab. So stieg z. B. die ursprüngliche Leitfähigkeit des Gemisches bei 25° von $\mu_{64} = 172.3$ innerhalb 5 Minuten auf 184. Bei grösserer Verdünnung verminderte sich dieser Fehler, und durch directe Mischung der Componenten im Widerstandsgefäss in der zu messenden Verdünnung und rasches Ablesen konnte er von $v = 128$ ab so reducirt werden, dass er wenigstens einer annähernden Bestimmung der Affinitätsconstante nicht mehr hinderlich war.

Die unten angegebenen Zahlen für das freie Dinitroäthanalkoholat sind aus den ursprünglichen, hier nicht angegebenen Werthen des Gemisches (Chlorkalium + Dinitroäthanalkoholat) durch Subtraction von μ für Chlorkalium erhalten. μ_{∞} für die Dinitroäthanestersäure ergibt sich aus den obigen Bestimmungen ihres Kaliumsalzes zu 356.4.

$t = 25^{\circ}$.

v	μ	100 m	100 k	} Mittel: 0.0164.
128	49.6	13.91	0.0175	
256	71.8	20.14	0.0197	
512	72.2(?)	20.26(?)	0.0110(?)	
1024	122.1	34.26	0.0175	

Trotz des etwas schwankenden Werthes der Constante ergibt sich daraus dennoch sicher, dass das Dinitroäthanalkoholat in Uebereinstimmung mit der Formel:



eine ziemlich starke Säure, etwa zehnmal so stark wie Essigsäure, ist, also den Isonitrokörpern nahe steht.

Zahlreiche Versuche, durch Abspaltung des Alkohols Dinitroäthan zu gewinnen, waren erfolglos. Das Kaliumsalz zersetzte sich nicht beim Kochen mit Wasser. Durch concentrirte Schwefelsäure und nachheriges Ausäthern wurde nur das freie Alkoholat erhalten,

das mit Kaliumäthylat das ursprüngliche Salz regenerirte. Auch umgekehrt konnte weder Dinitroäthan noch sein Kaliumsalz, z. B. durch stundenlanges Kochen mit Alkohol allein oder bei Anwesenheit von Mineralsäuren, in das Alkoholadditionsproduct umgewandelt werden.

Aehnlich der glatten Umsetzung des Nitroformsilbers mit Jodmethyl zu Trinitroäthan liess sich das Silbersalz auch analog durch Jodcyan, jedoch weit weniger glatt überführen in Cyannitroform, d. i. in das von Schischkoff zuerst erhaltene Trinitroacetonitril, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$.

Dagegen verliefen Versuche, aus Nitroformsilber durch Reaction mit Benzyljodid Phenyltrinitroäthan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, mit Chlorkohlensäureester Trinitroessigester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, und mit Bromessigester Trinitropropionsäureester, $\text{COOC}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$, zu erhalten, so wenig einheitlich in dem erwarteten Sinne, dass auf ihre Beschreibung an dieser Stelle verzichtet werde.

84. A. Hantzsch und G. Osswald: Ueber Cyanoform.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Durch die erneute und genauere Untersuchung des vor einigen Jahren¹⁾ von H. Schmidtmannt entdeckten Cyanoforms ist ein Vergleich dieses Tricyanmethans mit dem in der vorhergehenden Abhandlung behandelten Trinitromethan bezweckt und auch durchgeführt worden. Die Parallele zwischen Nitroform und Cyanoform ist so überraschend, wie man es bei dem sonst recht verschiedenen Verhalten von Nitro- und Cyan-Verbindungen kaum erwarten sollte.

Cyanoform ist nicht nur eine deutlich ausgesprochene, sondern sogar eine äusserst starke Säure, und zwar anscheinend ebenso stark wie Nitroform. Seine Salze sind gleich denen des Nitroforms Neutralsalze, die nicht hydrolytisch gespalten sind.

Auch bei der Aetherification ist zwischen Cyanoform und Nitroform völlige Analogie vorhanden: Aus Cyanoformsilber erhält man ebenso wie aus Nitroformsilber »Kohlenstoffäther«, also z. B. durch Jodmethyl Tricyanäthan bzw. Trinitroäthan.

Diese Analogie im Verhalten wird auch durch Analogie der Constitutionsformeln auszudrücken sein. Wie das echte Nitroform, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, so wird auch das echte Cyanoform, $\text{CH}(\text{CN})_3$, höchstens in wasserfreien Lösungsmitteln, bzw. in reinem Zustande existiren, wobei es sich zudem sehr rasch polymerisirt; wie die Ionen und Salze des Nitroforms der Isoreihe zugehören, so werden auch das ioni-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1171.