

Die Bestimmung der gelösten Menge Substanz geschah durch vorsichtiges Trocknen auf dem Wasserbad, wobei alles Krystallwasser entweicht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Traubensäure und die Pyroweinsäure racemische Verbindungen sind, während bei 12° *d*- und *l*-weinsaures Natronammoniak als Gemenge vorhanden sind, was mit früheren Erfahrungen übereinstimmt¹⁾.

127. Louis Henry: Beobachtungen über das Nitroaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$.

(Eingegangen am 29. März)

Das Heft No. 4 der diesjährigen Berichte enthält auf S. 600 eine Mittheilung von A. Lucas »Ueber das Nitroacetophenon und das Nitroaceton«, welche mir zu einigen Bemerkungen Anlass giebt, doch will ich mich auf das beschränken, was die letztere der beiden Substanzen und ihre Beziehungen zum Nitroisopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, betrifft.

Im Laufe meiner Studien über die Condensation der Aldehyde mit den Nitroparaffinen habe ich verschiedene secundäre Nitroalkohole dargestellt; derartige Körper schienen mir besonders befähigt, durch Oxydation die bis dahin noch unbekannten Nitroacetone zu liefern.

Von diesem Gesichtspunkt aus, habe ich auch einen meiner Schüler, Hrn. O. de Battice, veranlasst, den einfachsten dieser Nitroalkohole, den Nitroisopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, welcher durch Condensation von Acetaldehyd mit Nitromethan entsteht, einer Untersuchung zu unterziehen. Hr. de Battice hat sich daraufhin mit diesem Gegenstand während des academischen Jahres 1897—1898 beschäftigt.

Bei der Oxydation des Nitroisopropylalkohols mit Chromsäuregemisch ist die Ausbeute an Nitroaceton nur sehr wenig ergiebig: ein Theil des Nitroalkohols wird in Essigsäure übergeführt, ein anderer bleibt unangegriffen. Nach sehr zahlreichen Versuchen und der Verarbeitung einer beträchtlichen Quantität Nitroalkohol gemäss der von Erlenbach²⁾ für die Oxydation des symmetrischen Dichlor-

¹⁾ Diese Mittheilung ist am 12. März nach London gesandt worden und wurde dort am 16. März der Chemie. Society vorgelegt. Sie ist also ganz unabhängig von der kürzlich erschienenen Abhandlung von Roozeboom (diese Berichte 537).

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 46.

hydrins, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, gegebenen Vorschrift, gelang es jedoch Hrn. de Battice, eine genügende Quantität Nitroaceton anzusammeln, um die Untersuchung desselben vornehmen zu können. Um ihm die ungestörte Fortsetzung seiner Studien zu sichern, habe ich im letzten Jahr im Bull. de l'acad. royale de Belgique¹⁾ eine »vorläufige Notiz« über das unter diesen Bedingungen erhaltene Nitroaceton veröffentlicht. Ich betone den vorläufigen Charakter dieser Mittheilung, welcher anscheinend unbeachtet geblieben ist.

Im letzten Jahr liess die Gesundheit des Hrn. de Battice zu wünschen übrig, sodass derselbe zu meinem grössten Bedauern nicht in der Lage war, seine Untersuchung über das Nitroaceton wieder aufzunehmen, die Darstellungsmethode zu verbessern und die Arbeit zum Abschluss zu bringen. Indessen genügen die mir von ihm übermittelten Aufzeichnungen, um auf verschiedene, bezüglich der in Rede stehenden Verbindung erhobene Einwände zu erwidern.

Analyse und Dampfdichtebestimmung.

In der vorläufigen Mittheilung habe ich nur den beim Nitroaceton ermittelten Wasserstoffgehalt angegeben; die Zahl für dieses Element ist jedoch, vom analytischen Gesichtspunkt aus, hier die wichtigste, weil sie bei der Oxydation des Nitroisopropylalkohols am stärksten verändert wird.

	Nitroisopropylalkohol	Nitroaceton
Formel:	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3$
Molekulargewicht:	105	103
C	34.28	34.95
H	6.66	4.85
N	13.33	13.59
Dampfdichte:	3.62	3.55

Hr. de Battice erhielt bei der Analyse des Nitroacetons folgende Zahlen:

C 34.98, 34.80; H 4.97, 4.99; N 13.56.

Dampfdichte: 3.36 (bei 100° im Hofmann'schen Apparat bestimmt).

Eigenschaften.

Ich kann nicht zugeben, dass, wie es geschehen ist, die von mir gegebene Beschreibung des Nitroacetons als jeder »genaueren Charakteristik« entbehrend bezeichnet wird und lasse deshalb hier nochmals folgen, was in der vorläufigen Mittheilung angegeben war.

¹⁾ 3ième serie, t. 36. 149.

»Son insolubilité dans l'eau, sa volatilité, son odeur, l'inertie du chlorure d'acétyle la distinguent nettement de l'alcool nitroisopropylique et témoignent de son individualité«.

	Nitroisopropylalkohol	Nitroacetone
Flüchtigkeit	Sdp. 200 – 201° bei 768 mm	Sdp. 152° bei 767 mm
Geruch	Nicht merklich	Sehr scharf
Löslichkeit	Löslich in Wasser	Unlöslich in Wasser
CH_3COCl	Lebhafte Reaction; Bildung des Acetats.	Keine Einwirkung

Ich will noch hinzufügen, dass Hr. de Battice festgestellt hat, dass das von ihm erhaltene Nitroacetone reagirt

1. nach Art der Nitro-Körper,
 - a) mit Natriumäthylat, unter Bildung eines weissen, der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3\text{Na}$ entsprechenden Derivates,
 - b) gegen Piperidinomethylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (bezw. $\text{H} \cdot \text{CHO} + \text{aq} + \text{C}_5\text{H}_{10} : \text{NH}$), mit welchem es ein krytallisirtes Product liefert,
2. nach Art der Ketone
mit Phenylhydrazin. Mit diesem vereinigt es sich, im Gegensatz zum Nitroisopropylalkohol, aus welchem es hervorgegangen ist, sehr lebhaft.

Das durch Oxydation des Nitroisopropylalkohols erhaltene Nitroacetone ist eine beständige Verbindung. Die Probe von einigen Cubikcentimetern, welche mir Hr. de Battice im letzten Juli übermittelte, hat ihre Durchsichtigkeit und alle übrigen, besonderen Eigenschaften bewahrt, nur ist sie vom Licht etwas bräunlich gefärbt worden.

Ich hoffe bestimmt, dass Hr. de Battice in nächster Zeit in der Lage sein wird, die Untersuchung wieder aufzunehmen und die Darstellungsmethode des Nitroacetons, dieser interessanten Verbindung, deren Auffindung so viele Mühe gemacht hat, zu verbessern.

Louvain, 21. März 1899.