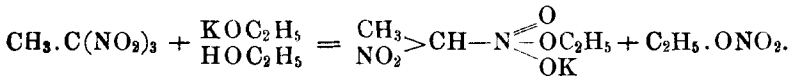


84. Jakob Meisenheimer: Ueber Dinitroäthyl-methyl-äther.

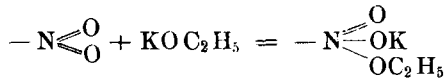
[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

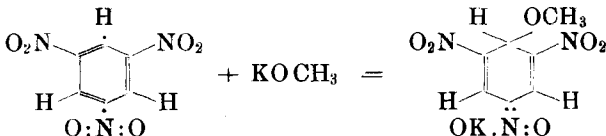
A. Hantzsch und A. Rinckenberger¹⁾ haben vor einigen Jahren bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Trinitroäthan ein eigenthümliches Kaliumsalz erhalten, welches sich ihren Analysen zufolge in seiner Zusammensetzung von dem Dinitroäthankalium nur durch den Mehrgehalt von einem Molekül Alkohol unterscheidet. Das Salz enthält jedoch dieses eine Molekül Alkohol sehr fest gebunden; es lässt sich auf keine Weise unter Alkoholverlust in Dinitroäthankalium überführen; ebensowenig kann es umgekehrt aus Dinitroäthan gewonnen werden. Hantzsch und Rinckenberger formuliren deshalb die Bildung des Salzes aus Trinitroäthan nach folgender Gleichung (I.):



Die von ihnen ebenfalls dargestellte, zugehörige Säure bezeichnen sie als »Dinitroäthanalkoholat« oder »Dinitroäthanestersäure«. Sie stellen die Verbindung in eine Reihe mit den aus verschiedenen aromatischen Polynitrokörpern entstehenden Salzen, deren Bildung auf eine Addition von z. B. Kaliumäthylat an eine Nitrogruppe zurückgeführt wird²⁾:



Dass diese Auffassung für die Salze aus Trinitrobenzol und ähnlichen Verbindungen nicht zutreffend ist, habe ich bereits vor einiger Zeit³⁾ nachgewiesen; die Addition von Alkali erfolgt in diesem Falle vielmehr nach folgendem Schema:

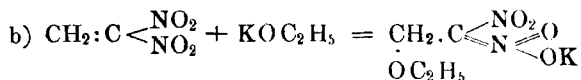
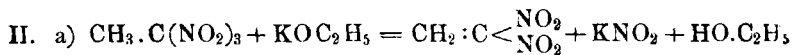


¹⁾ Diese Berichte 32, 628 [1899].

²⁾ Vergl. auch A. Hantzsch und H. Kissel, diese Berichte 32, 3137 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. 323, 219 ff. [1902].

Eine ähnliche Auffassung schien mir auch für die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Trinitroäthan nicht ausgeschlossen zu sein. Die Reaction würde sich dann etwa in folgender Weise abspielen:



Von diesem Gedanken ausgehend, habe ich die Versuche von Hantzsch und Rinckenberger wiederholt, allerdings mit einer kleinen Abänderung.

Da nämlich nach den genannten Autoren die Einwirkung von Kali auf Trinitroäthan in äthylalkoholischer Lösung wenig glatt verläuft, dagegen, wie ich fand, sehr glatt in methylalkoholischer Lösung, so habe ich zunächst nur letzteren Fall untersucht. Ich beschränke mich also im Folgenden auf die obigen Gleichungen entsprechenden Methylderivate.

Meine Versuche bestätigten die Richtigkeit von Gleichung II.

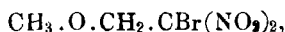
Der Beweis stützt sich auf Folgendes:

1. Es wird in der Reaction nicht, wie Gleichung I erfordert, Salpetersäure, sondern salpetrige Säure abgespalten.

2. Das entstehende Kaliumsalz enthält, in Uebereinstimmung mit Gleichung II, zwei Wasserstoffatome weniger, als die Hantzsch'sche Formel verlangt.

Das Kaliumsalz liefert beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den freien

Dinitroäthyl-methyl-äther, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$, mit der berechneten Menge Brom, wie alle Salze secundärer Nitrokörper, ein Bromid,



beides im Vacuum unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, von denen sich namentlich das Letztere durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

Ich gedenke, diese Untersuchungen fortzusetzen und namentlich auch auf die entsprechenden Aethylderivate auszudehnen.

E x p e r i m e n t e l l e s.

Das Trinitroäthan wurde nach der von Hantzsch und Rinckenberger gegebenen Vorschrift aus Tetranitromethan dargestellt. Die Ausbeuten sind sehr gut; sie betragen etwa 70—80 pCt. der Theorie. berechnet auf Tetranitromethan.

Kaliumsalz des Dinitroäthyl-methyl-äthers.

10 g Trinitroäthan werden in 400 ccm Methylalkohol gelöst und dazu bei Zimmertemperatur auf einmal 30 ccm 30-procentiges methylalkoholisches Kali zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Erwärmung tiefroth; nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung gelber Nadeln, während gleichzeitig die Mutterlauge sich langsam wieder aufhellt. Man lässt noch einige Stunden an einem kühlen Orte stehen, saugt dann ab und wäscht mit Methylalkohol nach. Einmaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel genügt, um das Salz in analysenreinem Zustande zu erhalten. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation gewinnt man durch Eindampfen noch eine beträchtliche Menge reines Salz. Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

0.1296 g Sbst.: 0.0916 g CO₂, 0.0316 g H₂O. — 0.1411 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 753 mm). — 0.1409 g Sbst.: 0.0650 g K₂SO₄.

(C₃H₇O₅N₂K). Ber.¹⁾ C 18.95, H 3.68, N 14.74, K 20.53.

C₃H₅O₅N₂K. » » 19.15, » 2.66, » 14.89, » 20.77.

Gef. » 19.27, » 2.71, » 14.75, » 20.68.

Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kochendem Methylalkohol, sehr schwer in kaltem. Zersetzungspunkt 162°. Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren, schneller im Sonnenlicht.

Die von dem entstandenen Kaliumsalz abfiltrirte methylalkoholische Mutterlauge zeigt deutlich die Reactionen der salpetrigen Säure: Aus Jodkalium-Lösung wird nach dem Ansäuern massenhaft Jod abgeschieden, welches zugesetzte Stärkelösung tief blau färbt. Setzt man zu der angesäuerten Lösung salzsaures Anilin, so entsteht Diazoniumchlorid, welches leicht durch Kuppeln mit Phenolen und Aminen nachgewiesen werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure konnte natürlich die übliche Methode der Titration mit Permanganat in saurer Lösung wegen der Gegenwart von Methylalkohol keine Anwendung finden. Ich war daher gezwungen, mich der weit umständlicheren Methode von Green und Rideal²⁾ zu bedienen, welche auf der bei längerer Einwirkungsdauer quantitativ verlaufenden Umsetzung zwischen Anilinsalz und salpetriger Säure beruht. Es ergab sich, dass etwa 93 pCt. der berechneten Menge salpetriger Säure in der Reaction abgespalten werden.

¹⁾ Zum Vergleich ist stets auch die Berechnung für die zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung angeführt.

²⁾ Chem. News 49, 173 [1884].

Dinitroäthyl-methyl-äther, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$.

Das in Wasser suspendirte Salz wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach kurzem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt. Der Dinitroäthyl-methyl-äther geht als farbloses Oel vom constanten Siedepunkt 84° bei 7 mm Druck (Badtemperatur: siedendes Wasser) über. Ausbeute quantitativ.

0.1890 g Sbst.: 0.1634 g CO_2 , 0.0667 g H_2O . — 0.1680 g Sbst.: 25.5 ccm N (9° , 770 mm). — 0.2044 g Sbst.: 0.1769 g CO_2 , 0.0741 g H_2O .

$(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2)$. Ber. C 23.68, H 5.26, N 18.42.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$. » » 24.00, » 4.00, » 18.67.

Gef. » 23.58, 23.60, » 3.98, 4.03, » 18.50.

Farblose Flüssigkeit von schwachem, etwas an salpetrige Säure erinnerndem Geruch, die mit methylalkoholischem Kali das ursprüngliche Kaliumsalz zurückbildet. Bei Luftabschluss längere Zeit unverändert haltbar. An der Luft verwandelt sie sich langsam in einen festen, anscheinend amorphen, gelblich-weissen Körper, der sich mit rother Farbe in Natronlauge löst, bisher aber noch nicht näher untersucht wurde.

Versuche, den Dinitroäthylmethyläther durch Spaltung mit starken Säuren oder Reduction mit Zinn und Salzsäure in Methylglykolsäure überzuführen, waren bisher ohne Erfolg; jedenfalls aber entstand auch weder Essigsäure noch Acetaldehyd in nachweisbaren Mengen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Brom-dinitro-äthyl-Methyl-Aether, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird mit der berechneten Menge Bromwasser versetzt (ein etwaiger geringer Bromüberschuss kann durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure entfernt werden). Das abgeschiedene, mit Aether aufgenommene Oel wird nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers aus dem kochenden Wasserbade im Vacuum destillirt. Sdp. 84° bei 7 mm Druck. Ausbeute quantitativ.

0.1811 g Sbst.: 0.1055 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — 0.2367 g Sbst.: 23.8 ccm N (13.5° , 774 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.1222 g AgBr .

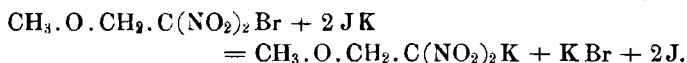
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{BrO}_5]$. Ber. C 15.58, H 3.03, N 12.12, Br 34.63.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{BrO}_5$. » » 15.72, » 2.18, » 12.23, » 34.93.

Gef. » 15.89, » 2.29, » 12.05, » 34.67.

Farblose, constant siedende, sehr beständige Flüssigkeit. Auf fallender Weise sieden der Dinitroäthylmethyläther sowie sein Bromid bei genau derselben Temperatur.

Fügt man zu der methylalkoholischen Lösung des Bromids eine wässrige Jodkaliumlösung, so wird Jod abgeschieden; das Bromid verwandelt sich dabei in das Kaliumsalz des Dinitroäthylmethyläthers:



Die Reaction verläuft quantitativ nach dieser Gleichung, wie durch Titration festgestellt wurde:

0.3400 g Sbst., in Methylalkohol gelöst und mit überschüssigem Jodkalium versetzt, verbrauchten 29.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. — 0.2435 g Sbst. entsprachen 20.9 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung.

Ber. Br 34.93. Gef. Br 34.47, 34.33.

Ebenso verhielt sich ein zum Vergleich dargestelltes Präparat von Bromtrinitromethan.

85. W. Muthmann und H. Hofer: Ueber die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 26. Januar 1903.)

Seitdem Lord Rayleigh¹⁾ im Jahre 1897 seine interessanten Versuche über die Oxydation des Stickstoffs im elektrischen Flammenbogen veröffentlicht hat, ist dieser Gegenstand namentlich seitens der Technik mehrfach untersucht worden. Besonders in Nordamerika, wo die grossen Kraftquellen der Niagarafälle zur Verfügung stehen, ist man der Frage vom technischen Standpunkt aus näher getreten. Bekanntlich hat sich eine Gesellschaft, die »Atmospheric Products Co.«, mit einem Kapital von 1 Million Dollars gebildet, um die Darstellung von Salpetersäure, bezw. Nitraten und Nitriten, aus Luft nach einem von Bradley und Lovejoy²⁾ patentirten Verfahren im grossen Maassstabe auszuführen. Auch in Deutschland hat man sich nach Andeutungen, die auf der letzten Naturforscherversammlung in Karlsbad gemacht wurden, mehrfach mit dem Gegenstand beschäftigt.

Im hiesigen Laboratorium sind seit etwa dreiviertel Jahren eingehendere Versuche angestellt worden, um die Erscheinung wissenschaftlich aufzuklären; im Folgenden soll darüber kurz berichtet werden.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 71. 181

²⁾ Engl. Pat. Nr. 8230 vom 8. 6. 1901 und Amer. Pat. 709687 vom 30. 9. 1902.