

0.1035 g Subst.: 0.0485 g Au.

$C_{10}H_{11}N_2 \cdot 2(HCl \cdot AuCl_3)$ . Ber. Au 46.79. Gef. Au 46.85.

Zum besseren Vergleich wurden noch die Gold- und Platinsalze aus Kahlbaumschem Nicotin hergestellt. Sie zeigten im Aussehen und in den Schmelzpunkten völlige Übereinstimmung.

#### 504. Wilhelm Steinkopf und Georg Kirchhoff: Zur Nitromethan-Darstellung.

(II. Mitteilung<sup>1)</sup>).

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns<sup>1)</sup> über eine zweckmäßige Abänderung der Preibisch-Kolbeschen Methode zur Darstellung von Nitromethan aus chloressigsäurem Kalium und Kaliumnitrit berichtet<sup>2)</sup>. Aber auch nach dieser Verbesserung hafteten dem Verfahren noch einige Mängel an, die wir nach Möglichkeit abzustellen versuchten.

Zunächst war die von Preibisch erhaltene Ausbeute von etwa 50% auch durch die neue Modifikation der Methode nicht zu vergrößern gewesen. Wir glaubten nun, ebenso wie W. Meister<sup>3)</sup>, daß der Grund dieser schlechten Ausbeute in einer alkalischen Zersetzung des entstehenden Nitromethans zu suchen wäre, die sich schon äußerlich durch eine mit dem Fortschreiten der Reaktion stets intensiver werdende Rotfärbung bemerkbar machte. Wir neutralisierten daher die Chloressigsäure statt mit Pottasche mit gelöschtem Kalk oder Calciumcarbonat, um bei der Reaktion statt des wasserlöslichen Kaliumbicarbonats resp. -carbonats wasserunlösliches Calciumcarbonat zu erhalten und so ein Alkalisichwerden der Reaktionsflüssigkeit zu vermeiden. Außerdem verwandten wir an Stelle des Kaliumnitrits das billigere Natriumnitrit. Die alkalische Zersetzung vermochten wir so in der Tat hintanzuhalten; die Flüssigkeit färbte sich beim Erhitzen nur unwesentlich dunkler. Die Ausbeute an Nitromethan betrug jedoch trotz-

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: Steinkopf, diese Berichte **41**, 4457 [1908].

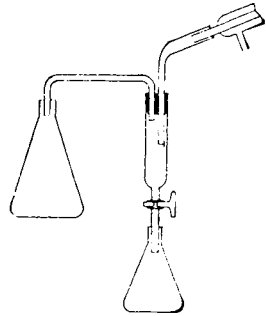
<sup>2)</sup> Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir annehmen, daß der am 1. April d. J. eingetretene Preisabschlag des Nitromethans von 190 M. auf 70 M. für das Kilo mit dieser Abänderung des Verfahrens in Beziehung steht (vergl. die Preislisten von Kahlbaum und Schuchardt).

<sup>3)</sup> W. Meister, Konstitution der Methazonsäure (Dissertation, Zürich 1906, 55).

dem nicht mehr als etwa 50%. Dazu kam als Übelstand ein heftiges Schäumen des Reaktionsgemisches, so daß bei Benutzung des Calciumsalzes nur verhältnismäßig kleine Mengen in großen Kolben verarbeitet werden können. Dem steht als Vorteil gegenüber, daß das ausgeschiedene Calciumcarbonat nach dem Abfiltrieren wieder zum Neutralisieren neuer Mengen Chloressigsäure benutzt werden kann.

Wir versuchten weiter die Darstellung von Nitromethan aus chloressigsäurem Natrium und Natriumnitrit. Abgesehen von der größeren Billigkeit des Natriumnitrits gegenüber dem Kaliumnitrit, besitzt dieses Verfahren einige weitere Vorzüge, indem sich erstens so gut wie gar keine Blausäure dabei bildet, so daß man auch bei Verarbeitung größerer Mengen des Abzugs entbehren kann, und indem ferner die Reaktion bei weitem nicht mit der Plötzlichkeit wie bei Benutzung des Kaliumsalzes einsetzt, sondern gleichmäßig und ruhig verläuft, so daß man bequem auch größere Mengen auf einmal zur Reaktion bringen kann. Wir haben das Verfahren jetzt für beliebig große Mengen Chloressigsäure ausgearbeitet.

Die Apparatur, die wir zur Herstellung des Nitromethans benutzten, ist folgende: Ein Jenaer 2-l-Rundkolben ist mit einem mit drei Bohrungen versehenen Stopfen verschlossen, der ein zum Kühler führendes, gebogenes Glasrohr, einen Tropftrichter und ein bis auf den Boden des Kolbens gehendes Rohr trägt, das durch einen Schlauch mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht und durch einen Quetschhahn abgeschlossen ist. Am anderen Ende des absteigenden Kühlers befindet sich die neben abgebildete



Apparatur, die ein ständiges, rasches und bequemes Trennen des überdestillierenden Nitromethans vom Wasser gestattet, während das mit übergehende Wasser durch das Abflußrohr in eine zweite Vorlage tropft.

Um größere Mengen Chloressigsäure in Nitromethan zu verwandeln, neutralisiert man zunächst nur 500 g, die man in 1 l Wasser löst, mit 280–300 g fester, calcinierter Soda. Zu der so erhaltenen Lösung von chloressigsäurem Natrium fügt man eine Lösung von 300 g Natriumnitrit in 500 g Wasser, gibt etwa  $\frac{1}{4}$  der Reaktionsmischung in den 2-l-Rundkolben, erhitzt zum Sieden und läßt zu der siedenden Lösung den Rest in einem solchen Tempo zufließen, daß ein ständiges Übergehen von Nitromethan stattfindet. Diese Methode des Zutropfenlassens hat einen doppelten Vorteil: erstens wird eine zu heftige Reaktion, wie sie bei der Verarbeitung so großer Mengen leicht vorkommen könnte, vermieden, und zweitens wird so das Nitromethan gleich nach seiner Entstehung dem zersetzenden Einfluß des heißen Wassers entzogen.

Ist alles zugegeben, so erhitzt man noch so lange, bis kein Nitromethan mit den Wasserdämpfen mehr übergeht, und destilliert dann noch etwa 250 ccm Wasser ab (so lange sind noch merkliche Mengen Nitromethan darin gelöst), entfernt nun durch Absaugen aus dem Reaktionskolben die Flüssigkeit bis auf etwa 100 ccm, erhitzt wieder zum Sieden und läßt die inzwischen durch Neutralisieren von weiteren 500 g Chloressigsäure und Zufügen von Natriumnitrit hergestellte Reaktionslösung in gleicher Weise wie vorher zufließen. Durch Wiederholung dieser Vorgänge kann man ohne Unterbrechung beliebige Mengen Chloressigsäure in Nitromethan überführen.

Das so gewonnene Nitromethan, das schon in rohem Zustand fast völlig farblos ist, fängt man sofort über etwas Chlorcalcium auf. Die mit dem Nitromethan übergelassenen Wässer werden mit Kochsalz gesättigt (auf 100 ccm Flüssigkeit 30–35 g) und in einer analogen Apparatur, bei der jedoch der Destillationskolben nur ein Liter zu fassen braucht und des Tropftrichters sowie des Abflußrohres entbehren kann, sofort wieder zu etwa  $\frac{1}{3}$  abdestilliert und der Prozeß mit den dabei entstehenden Destillationswässern nochmals wiederholt. Man erhält so weitere Mengen Nitromethan. Die Reinigung erfolgt wie früher durch Destillation über wenig Quecksilberoxyd. Ausbeute beträgt 50% der Theorie. Man kann ohne Schwierigkeit an einem Tage 2 kg und mehr Chloressigsäure verarbeiten.

### 505. H. Ley und M. Ulrich: Zur Konstitution der Aminosäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

Vorliegende Untersuchung steht in Zusammenhang mit Arbeiten über innere Komplexsalze, über die später berichtet werden soll und enthält eine Bestimmung der Konstitution aromatischer Aminosäuren auf optischem Wege. Wie wiederholt nachgewiesen worden ist, wirkt Salzbildung bei »farbigen« Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs in vielen Fällen hypsochrom, ohne daß gleichzeitig eine intramolekulare Umlagerung auftritt.

Am eingehendsten ist dieses bei den Anilinbasen im Ultraviolett untersucht. Wie die Versuche von Hartley, Baly und Collie<sup>1)</sup> ergeben haben, wird die Absorption der Anilinbasen und verwandter Verbindungen, bei denen infolge des ungesättigten Charakters der Aminogruppe die Absorption eine wesentliche Verschiebung gegen Rot erfahren hat, durch Salzbildung wieder nach Ultraviolett verschoben.

Auch für viele im sichtbaren Spektrum absorbierende Aminoverbindungen, hat diese Beziehung Gültigkeit. So bildet das gelbe Au-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1905.