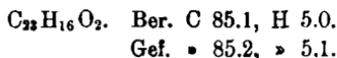
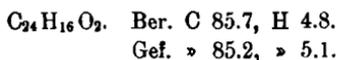


Bei der Reduktion mit Zinkstaub in heißer Eisessig-Lösung erhält man das Leukoderivat, das sehr leicht wieder oxydierbar ist. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 175°, löst sich in den üblichen Mitteln und in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe (geringe Oxydation?).



Der Methyläther läßt sich ebenfalls leicht darstellen, wenn man das Produkt in reinem Dimethylsulfat löst und mit Alkali behandelt. Man erhält dabei in quantitativer Ausbeute ein hellrotes Pulver, das aus Alkohol in carmoisinroten Nadeln krystallisiert, die bei 201° schmelzen. Die Lösungen in den üblichen Mitteln sind rot bis rotgelb, die in Pyridin erleiden bei Wasserzusatz keinen Farbenumschlag, Lösung in konzentrierter Schwefelsäure grün, Wasser fällt ein rotes Pulver aus.



#### 142. W. Will: Über das Hexanitro-äthan.

[Mitt. a. d. Zentralstelle f. wissensch.-techn. Untersuchungen zu Neubabelsberg.]  
(Eingegangen am 24. Februar 1914; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar 1914 vom Verfasser.)

Im Jahre 1861 hat Schischkoff<sup>1)</sup> aus dem Nitroform durch Nitrieren das Tetranitro-methan erhalten, eine bei 126° siedende, bei 13° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, die sehr merkwürdige Eigenschaften hat. Sie destilliert fast vollkommen unzersetzt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Sie ist sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag und nicht entzündlich. Trotz der großen Anzahl von Nitrogruppen hat die Verbindung anscheinend nur geringe Neigung zur Explosion. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, verpufft sie nicht, sondern zersetzt sich allmählich unter Entwicklung roter Dämpfe. Sobald sie aber mit wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen gemischt wird, entstehen äußerst explosive Sprengkörper. Obgleich es in neuerer Zeit gelungen ist, die Verbindung verhältnismäßig leicht darzustellen durch Behandlung von Nitrobenzol<sup>2)</sup> oder auch Essigsäureanhydrid mit konzentrierter Salpetersäure<sup>3)</sup> und ungeachtet des Umstands, daß die Sprengtechnik solche unempfindlichen, sauerstoffreichen, organischen Körper

<sup>1)</sup> A. 119, 247.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 184229 1907.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 211198, Schenk usw. 1909.

gut gebrauchen kann, ist es bisher noch nicht gelungen, ihr eine technische Verwertung zu sichern. In der Sprengtechnik steht vor allem einer derartigen Auswertung die sehr große Flüchtigkeit der Verbindung entgegen. Sie verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch.

Es lag aber nahe, daran zu denken, andre, nur aus Kohlenstoff und Nitrogruppen bestehende Verbindungen herzustellen: man durfte erwarten, daß man bei höherem Kohlenstoffgehalt feste Produkte von geringerer Dampftension erhalten würde.

Wir haben zunächst die Darstellung des völlig nitrierten, nächst höheren Homologen, also des Hexanitro-äthans, ins Auge gefaßt.

Man hat bisher verschiedentlich versucht, das Hexanitro-äthan zu gewinnen, z. B. durch Einwirkung des Nitroform-jodids auf Nitroformsilber. Man erhält hierbei<sup>1)</sup> in ätherischer Lösung keine Reaktion, in alkoholischer geringe Abscheidung von Jodsilber und Rückbildung von Nitroform. Auch wir haben in dieser Richtung ohne besseren Erfolg gearbeitet.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung des Hexanitro-äthans kam ferner das schon von Scholl dargestellte Tetranitro-äthan-kalium,  $C_2(NO_2)_4K_2$ , in Betracht. Freilich erschien die Umwandlung dieser Verbindung in das sechsfach nitrierte Äthan zunächst nicht sehr aussichtsreich wegen der bekannten Unbeständigkeit des Tetranitro-äthans. Das Kaliumsalz des Tetranitro-äthans ist, solange es nicht ganz rein ist, so empfindlich, daß es beim Eintragen in Schwefelsäure sofort verpufft. Wenn man aber die Verbindung ganz rein hat, dann verläuft die Nitrierung unter Ersatz der Kaliumatome durch den Salpetersäure-Rest ohne weitergehende Zersetzung, und man bekommt so das Hexanitro-äthan leicht sofort rein und in guter Ausbeute.

Zur Herstellung des Tetranitro-äthan-kaliums verfährt man zweckmäßig wie folgt:

Man geht aus von dem Brompikrin, das man ohne Schwierigkeit gewinnt, einerseits aus Pikrinsäure mit Hilfe von Bromkalk nach Bolas und Groves<sup>2)</sup>, oder nach Meyer und Tscherniak<sup>3)</sup>, indem man das Nitromethan mit Brom und Kalilauge behandelt. Nachstehende kleine Abänderung der erst erwähnten Methode liefert eine Ausbeute von etwa 95—100 %.

10 g Pikrinsäure werden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit 1.3 g gebranntem Kalk auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt vollständige Lösung ein unter Bildung von Calciumpikrat, welches auch beim Erkalten nicht

<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch, B. 39, 2479 [1906].

<sup>2)</sup> Bolas u. Groves, A. 155, 253.

<sup>3)</sup> Vergl. Meyer und Tscherniak, A. 180, 122.

ausfällt. Andererseits werden 60 g gebrannter Kalk in 300 ccm Wasser gelöscht, in einen Rundkolben gebracht und 25 ccm kühliches Brom (77 g) unter stetem Kühlen und guter Rührung eingetropfelt. Dann läßt man unter weiterem Rühren die Calciumpikrat-Lösung hineinlaufen. Hierbei findet nur wenig Wärmetwicklung statt. Dann wird destilliert. Die Lösung entfärbt sich vollständig während Brompikrin schnell überdestilliert. Ausbeute 38 g = 95 % der Theorie.

Zur Überführung des Brompikrins in Tetranitro-äthan-kalium haben wir das Verfahren von Scholl<sup>1)</sup>: »Behandlung des Brompikrins in alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid« mit folgender Abänderung benutzt:

1.5 kg Brompikrin werden in 750 ccm Methylalkohol gelöst. Dann werden 750 g gepulvertes Kaliumcyanid und zugleich 375 g Kaliumnitrit in 1300 ccm Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem Rühren und Kühlen in die Brompikrin-Lösung einlaufen gelassen. Am besten ist es, wenn die Temperatur nicht über 30° steigt. Nachdem die Lösung der Kaliumsalze eingelaufen ist, rührt man noch 1/2 Stunde. Der ausgeschiedene Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Tetranitro-äthan-kalium und Bromkalium. Er wird abgenutscht und aus heißem, mit Kalilauge schwach alkalisch gemachtem Wasser umkrystallisiert. Hierbei krystallisiert das Tetranitro-äthan-kalium in kleinen gelben Krystallen aus. Die Krystalle werden abfiltriert und bei 80—90° getrocknet. Es empfiehlt sich, in kleinen Portionen und nur soviel auf einmal zu trocknen, als man gerade nitrieren will, da das Salz sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag ist. Ausbeute ca. 250 g.

Es kommt unter dem Fallhammer (2 kg) schon bei einer Fallhöhe von 8—10 cm zur Explosion, steht also bezüglich der Stoßempfindlichkeit etwa auf derselben Stufe wie Kaliumpikrat.

Zur Überführung in das Hexanitroprodukt werden 100 g Tetranitro-äthan-kalium in 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter stetem Rühren und Kühlen (Temperatur nicht über + 5°) eingetragen. Dann werden allmählich 300 ccm Mischsäure, hergestellt aus 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 150 ccm Salpetersäure (1.52) einlaufen gelassen. Auch hierbei ist die Temperatur möglichst tief zu halten. Nachdem alle Säure eingelaufen ist, wird das Gemenge auf 60—70° 10 Minuten lang erhitzt. Darauf wird abgekühlt und entweder filtriert oder direkt in Wasser gegossen. Beides ist gleich zweckmäßig, da das Hexanitro-äthan in Mischsäure fast ebenso unlöslich ist, wie in Wasser. Dann wird mit Wasser gewaschen. Zum vollständigen Entsäuern empfiehlt es sich, die Substanz in Äther zu lösen und gründlich mit Schlammkreide und Wasser zu schütteln. Ausbeute 90 %.

<sup>1)</sup> B. 31, 647 [1898].

Man erhält auf diese Weise nach dem Verdunsten des Äthers schöne, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 142°. Die Substanz schmilzt aber bei dieser Temperatur nicht unzersetzt. Während des Schmelzens entwickeln sich rote Dämpfe, indem gleichzeitig eine lebhaft Destillation resp. Sublimation der unzersetzten Verbindung stattfindet. Hexanitro-äthan ist bei Zimmertemperatur weit weniger flüchtig als Tetranitro-methan und auch weniger flüchtig als Campher. In 18 Stunden verflüchtigten sich bei 20—22° von

Tetranitro-methan . . .	100%
Campher . . . . .	4%
Hexanitro-äthan . . . .	1.5—1.8%

Mit Wasserdämpfen läßt es sich leicht, jedoch nicht völlig unzersetzt destillieren. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und starker Mischsäure, leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol. Auch das frisch dargestellte, von Säuren durch Schütteln mit Kreide befreite Hexanitro-äthan zeigt auf Lackmuspapier saure Reaktion. Es hat einen eigentümlichen, nitrosen, an Campher erinnernden Geruch, der dem des Tetranitro-methans verwandt, aber schwächer als dieser ist.

Mit Naphthalin bildet das Hexanitro-äthan eine leicht in ihre Komponenten wieder zerfallende rote Doppelverbindung, ähnlich wie dies durch die Versuche von Werner<sup>1)</sup> vom Tetranitro-methan bekannt ist. Auch die Lösungen in Benzol und Toluol sind gelb gefärbt, so daß auch in ihnen die Bildung von analogen Doppelverbindungen wahrscheinlich ist. Eine ätherische Anilin-Lösung scheidet auf Zusatz von Hexanitro-äthan harzige Flocken ab. Phenol, Resorcin u. ä. werden in rote Verbindungen verwandelt; o-Nitroanilin gibt ein äußerst explosives Produkt. Hydrochinon wird durch Zusatz des Hexanitro-Produkts glatt zu Chinhydron oxydiert, ähnlich wie dies das Tetranitro-methan bewirkt, nur daß die Reaktion sehr viel schneller als bei letzterem verläuft. Während Tetranitro-methan sich in Aceton ohne jede Zersetzung löst und selbst bei mehrstündigem Kochen anscheinend unverändert bleibt, gibt Hexanitro-äthan mit diesem Lösungsmittel eine eigentümliche Reaktion. Es entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserlösliches, beim Verdunsten sich ausscheidendes und nach einiger Zeit teilweise erstarrendes Öl, das noch nicht näher untersucht ist. Auf Diphenylamin und Dimethyl-diphenyl-harnstoff wirkt das Hexanitro-äthan sofort unter lebhafter Reaktion.

Das Hexanitro-äthan zersetzt sich leicht mit alkoholischem Kali, indem sich Tetranitro-äthan-kalium, vielleicht auch etwas Di-

<sup>1)</sup> B. 42, 4325 [1909].

nitro-methan-kalium, bildet. Durch konzentrierte Mischsäuren erfolgt Rückbildung der sechsfach nitrierten Verbindung. Versuche einer Reduktion zu der Hexaamino-Verbindung führten nicht zum Ziel. Bei der Behandlung in ätherischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure tritt Zerfall in Methylamin und Hydroxylamin ein.

Während das Tetranitro-methan, durch Erhitzen, wohl infolge seiner Flüchtigkeit, nicht zersetzt wird, sondern fast unzersetzt destilliert, erleidet das Hexanitro-äthan, wie erwähnt, schon beim Schmelzen eine Zersetzung. Bei plötzlichem Erhitzen kann diese bis zu schwacher Verpuffung gesteigert werden. Bei 75° gelagert, spaltet die Substanz schon für sich allein nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde deutlich gelbe Dämpfe ab, bei 50° waren solche nach 20 Stunden wahrzunehmen.

Gegen Stoß und Schlag, sowie Reibung ist die Verbindung sehr unempfindlich; so konnte mit einem 2-kg-Gewicht erst etwa bei einem Meter Fallhöhe Explosion hervorgerufen werden.

Im Trauzlschen Bleiblock detoniert Hexanitro-äthan unter dem Einfluß der Sprengkapsel Nr. 8 leicht und vollständig. Es wurden Netto-Ausbauchungen von ca. 180 ccm erhalten.

Durch Vermischung von Hexanitro-äthan mit wasserstoffhaltigen, organischen Substanzen, gewinnt man je nach dem Mischungsverhältnis und der Art der Bestandteile sehr kräftige Sprengmittel oder wirksame Zündmittel. Die technische Verwertung wäre nicht ausgeschlossen, falls es gelänge, die Haltbarkeit solcher Mischungen ausreichend zu sichern. Jedenfalls liegt ein eigenartiges, neues Oxydationsmittel vor, dessen Eigenschaften zu weiterer Untersuchung einladen.

Die erfolgreiche Durchführung der vorstehenden Arbeit habe ich in erster Linie dem Fleiß und der Sachkenntnis der HHrn Dr. G. Knöffler und M. Beetz zu danken.

#### 143. A. v. Lebedew: Notiz über zellenfreie Gärung der Poly-oxy-monocarbonsäuren.

[Aus dem Agrikultur-chem. Laboratorium des Donschen Polytechnikums.]

(Eingegangen am 17. März 1914.)

Anläßlich meiner letzten Mitteilung an dieser Stelle<sup>1)</sup> hatte Hr. Neuberg die Liebenswürdigkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß er schon 1911 die Vergärbarkeit der Glycerin- und Gluconsäure gezeigt habe<sup>2)</sup>. In seiner Arbeit mit L. Tir hat er ca. 30 verschiedene Substanzen in den kleinen Schrötterschen Gär-

<sup>1)</sup> B. 47, 660 [1914].    <sup>2)</sup> Bio. Z. 31, 176 [1911]; 32, 323 [1911].