Ueber die Einwirkung verschiedener Körper auf Nitroäthan.

Von

Dr. H. Werner.

Victor Meyer hat bei seinen Untersuchungen über das Nitroäthan und die ihm verwandten Körper angenommen, dass es eine Nitrogruppe enthalte und ihm die Formel $\begin{matrix} CH^3 \\ C\,H^2 \\ NO^2 \end{matrix}$ gegeben. Damit lassen sich allerdings viele Reactionen erklären, einige jedoch bleiben schwer verständlich, wie die Thatsache, dass sich ein an den Kohlenstoff geknüpfter Wasserstoff mit der grössten Leichtigkeit bei der Einwirkung von Metallhydroxyden gegen Metalle auswechseln lässt. Denn die Annahme, dass der Wasserstoff, der mit einer Nitrogruppe zusammen an denselben Kohlenstoff gebunden ist, durch diese Nitrogruppe dazu disponirt würde, sich gegen Metalle auszuwechseln, ist keine Erklärung. Für sich thut es der Wasserstoff eben nicht, sondern nur wenn eine Nitrogruppe neben ihm vorhanden ist. Es muss also ein Einfluss auf ihn von Seiten der Nitrogruppe ausgeübt werden, den man chemisch nur begreifen kann, wenn man den betreffenden Wasserstoff in nähere Beziehung zur Nitrogruppe getreten denkt. Dass dieses Verhältniss noch in anderen Nitroverbindungen, wie im Nitroform z. B., gleichfalls vorhanden ist, vermehrt unser thatsächliches Wissen, nicht aber unsere Einsicht. Denkt man sich aber den Wasserstoff mit der Nitrogruppe in näherer chemischer Beziehung, so war die eine Möglichkeit, es sei die Gruppe NO

neben OH darinnen enthalten, und das Nitroäthan also z. B. als Nitrosyläthylalkohol zu betrachten:

$$\begin{array}{ll} & CH^3 \\ C & H \\ & NO \\ & OH \end{array}$$

Es schien wohl der Mühe werth, diese Möglichkeit, welche V. Meyer ganz ausser Acht gelassen hat, experimentell zu prüfen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Geuther [1]) habe ich dies gethan und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Wenn eine Hydroxylgruppe vorhanden war, so musste sie sich gegen Halogene auswechseln lassen. Ich liess daher Verbindungen des Phosphors mit Halogenen auf Nitroäthan einwirken.

Zuerst liess ich Phosphor und Jod in dem Verhältniss, welches der Formel PJ^5 entspricht, einwirken. Die Reaction konnte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$P + 5J + 5C\begin{array}{l} CH^3 \\ H \\ NO \\ OH \end{array} = 5C\begin{array}{l} CH^3 \\ H \\ NO \\ J \end{array} + PO^4H^3 + OH^2.$$

Angewandt wurden auf 7 Gr. Nitroäthan 10 Gr. Jod u. 0,5 Gr. Phosphor. Die Einwirkung verlief nicht so einfach, wie ich angenommen hatte, und es war aus den erhaltenen Producten, die in Jodoform und Essigsäure bestanden, kein sicherer Schluss zu ziehen. Das Auftreten von Jodoform könnte zu dem Schlusse führen, dass bei der Reaction zuerst Alkohol oder etwa einfach jodirtes Jodäthyl, durch Austritt der Nitrosylgruppe und Eintritt von Jod entstanden sei, immerhin liess es aber keinen bestimmten Schluss zu, ebensowenig die Essigsäure, denn diese ist, wie wir im Folgenden sehen werden, ein gewöhnliches Zersetzungsproduct des Nitroäthans durch Säuren. Zudem konnte gebildete Jodwasserstoffsäure reducirend gewirkt haben. Es wurde deshalb Phosphorpentachlorid einwirken gelassen, in der Hoffnung, dass die Reaction damit glatt vor sich gehen würde.

Es wurden nach der Gleichung:

$$PCl^5 + 5C^2H^5NO^2 = 5C^2H^4NOCl + PO^4H^3 + OH^2$$

auf 10 Gr. Nitroäthan 6 Gr. Phosphorchlorid angewandt. Beim

[1]) Vergl. auch Ber. d. d. chem. Gesellsch. Jahrg. 1874, p. 1620.

langsamen Eintragen zeigte sich keinerlei Einwirkung, beim gelinden Erhitzen löste sich das Phosphorchlorid auf, schied sich aber beim Erkalten krystallinisch wieder ab, ohne sichtliche Einwirkung. Nachdem die Körper längere Zeit bei 100° zusammengewesen waren, wurde der PCl^5 durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser zersetzt. Das Nitroäthan schied sich als Oel aus und wurde durch Calciumchlorid wasserfrei erhalten. Von den 16 Gr. Nitroäthan, die angewandt waren, wurden 8 Gr. wieder gewonnen. Der Verlust von Nitroäthan mag durch die heftige Einwirkung bei der Zersetzung des PCl^5 und durch die Löslichkeit der Verbindung im Wasser entstanden sein. Das wiedergewonnene Nitroäthan wurde auf Chlor untersucht, es enthielt keines.

Es wurde nun PBr^5 auf das Nitroäthan einwirken gelassen. Nach der Gleichung

$$PBr^5 + 5C^2H^5NO^2 = 5C^2H^4NOBr + PO^4H^3 + OH^2$$

wurde auf 10 Gr. Nitroäthan 11,5 Gr. Phosphorbromid angewandt.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich keine Einwirkung. Beim vorsichtigen Erwärmen entwickelten sich Bromdämpfe, da sich bekanntlich Phosphorbromid schon bei 100° theilweise in Phosphorbromid und freies Brom zersetzt. Da sich gleichzeitig Bromwasserstoff entwickelte, so war mit Sicherheit anzunehmen, dass freies Brom substituirend auf Nitroäthan wirke und die von V. Meyer schon untersuchte Bromverbindung sich bildete.

Zugleich zeigten sich im umgekehrten Kühler, der mit der Retorte verbunden war, durchsichtige, theilweise von Brom gefärbte Krystalle, die wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht werden konnten, aber höchst wahrscheinlich aus Ammoniumbromid bestanden. In der Retorte schied sich ein gelber zäher Körper ab, der sich im Wasser leicht löste, wobei ein schweres Oel zu Boden sank. Dieses Oel entwässert und destillirt ging von 120—145° über. Da es demnach ein Gemenge von Nitroäthan (112—114°) und Monobromnitroäthan (145—148°) sein konnte, so wurde es mit sehr verdünnter Natronlauge behandelt, welche das Nitroäthan löst, die Bromverbindung aber nicht. So blieb von der Flüssigkeit die grösste Menge als Monobromnitroäthan übrig.

In der wässrigen Lösung, aus welcher sich das Oel abgeschieden hatte, wurde Phosphorsäure und phosphorige Säure nachgewiesen. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge wurde

Ammoniak abdestillirt und in reiner Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Die Analyse des aus dem erhaltenen Ammoniumchlorid dargestellten Platinsalzes bestätigte, dass es Ammoniak war.

Das verwandte Platinsalz wog: 0,3788 Gr. und hinterliess nach dem Glühen 0,1750 Gr. = 46,2% Platin.

berechnet	gefunden
46,3%	46,2%

Die Producte dieser Einwirkung sind also Monobromnitroäthan, Phosphorsäure, phosphorige Säure und Ammoniak.

Da darnach also wieder keine einfache Einwirkung stattgefunden hatte, sondern die Einwirkungen von PBr^5, PBr^3 und Br. neben einander verlaufen waren, wurde, um einen Einblick in die Hergänge zu erhalten, zunächst die Einwirkung von Phosphortribromid auf Nitroäthan untersucht.

Phosphorbromür wurde in dem Verhältniss von $1PBr^3 : 3C^2H^5NO^2$ einwirken gelassen. 10 Gr. Nitroäthan wurden in einen Kolben gebracht und 12,5 Gr. Phosphorbromür langsam dazu fliessen gelassen. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich gleichförmig ohne Einwirkung. Nachdem das Gemenge längere Zeit beim Siedepunkte des Nitroäthan (112°) erhalten worden war, zeigte sich ein gelbes Gas, welches bromartig roch, und die Flüssigkeit wurde (wahrscheinlich von sich ausscheidender phosphoriger Säure) trübe. Nachdem noch ungefähr 1 Stunde auf 112° erhitzt worden war, wurde die ganze Substanz der Destillation unterworfen. Sie ging zwischen 112 u. 170° über. Der Rückstand wurde durch Erhitzen im Oelbad auf 150° und Durchleiten eines Kohlensäurestromes getrocknet. Es liess sich nur phosphorige und etwas Phosphorsäure darin nachweisen. Als die Substanz, welche ein unzersetztes Gemenge von Nitroäthan und Phosphorbromür war, der fractionirten Destillation unterworfen werden sollte, begann eine ziemlich heftige Reaction, die sich von selbst bei 90—95° vollzog. Es entwickelte sich eine Menge Bromwasserstoff und im Rohre des Destillationsgefässes bildeten sich durchsichtige Krystalle. Die Untersuchung dieser Krystalle, die durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden, zeigte, dass sie aus Ammoniumbromid bestanden, denen eine Spur mit übergerissener Phosphorsäure beigemengt war. Bei wiederholter Destillation trat jedesmal dieselbe Reaction, aber schwächer ein. Der Rückstand, der jedesmal im Kölbchen blieb, erwies

sich als aus Ammoniumphosphat und Ammoniumacetat bestehend.

Als sich gar keine Reaction mehr zeigte, wurde das Destillat in 3 Fraktionen aufgesammelt, die erste von 85—112°, die zweite von 112—120° und die dritte von 120—148°. Die beiden letzten wurden in einem Cylinder mit schwach alkalischem Wasser geschüttelt und so das Nitroäthan vom Monobromnitroäthan hinweg genommen. Die erste Fraktion wurde wieder in 2 Theile getheilt, in einen von 85—95° und in einen von 95—112° übergehenden. Mit dem ersten Theile, welcher nur aus 0,3 Gr. bestand, wurde eine Brombestimmung durch Destillation über glühenden gebrannten Kalk versucht. Beim Erhitzen explodirte die Substanz, doch konnte noch qualitativ gezeigt werden, dass sie kein Brom enthielt. Ihrem Verhalten und Siedepunkte nach war zu vermuthen, dass dieser Körper Salpetersäureäther (Siedepunkt 87°) sei. Ein noch zur Verfügung stehender Tropfen wurde mit alkoholischer Kalilösung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich feine Krystalle von Kaliumnitrat aus, wodurch die Vermuthung, es sei Salpetersäureäther, bestätigt wurde. Jedenfalls ist dieser Aether durch eine Nebenwirkung entstanden, da er nur in geringer Menge vorhanden war.

Die Erklärung dieser Einwirkung aus den erhaltenen Resultaten ist schwer zu geben. Selbst wenn man annimmt, dass das Phosphorbromür bei der Destillation etwas Feuchtigkeit angezogen hätte und die entstandene phosphorige Säure oder die Bromwasserstoffsäure nun erst den Anstoss zur weiteren Zersetzung gegeben habe, so ist die Entstehung von Phosphorsäure und Essigsäure nicht sogleich einzusehen. Die Untersuchung der Einwirkung von phosphoriger Säure auf Nitroäthan indess gab den nöthigen Aufschluss, sie zeigte, dass durch diese Säure das Nitroäthan in Essigsäure und Hydroxylammoniak verwandelt und letzteres wiederum durch dieselbe Säure zu Ammoniak reducirt werden kann.

Wenn wir nun auf das Vorhergehende zurückblicken, so sehen wir zunächst, dass die Untersuchungen nicht ein solches Resultat ergaben, wie es der Fall hätte sein müssen, wenn das Nitroäthan gleich Nitrosylalkohol wäre. Welche andere Möglichkeiten für seine Constitution noch vorhanden sind, werden wir weiter unten sehen.

Die Einwirkung von phosphoriger Säure auf Nitroäthan hatte also zunächst den Zweck, die Einwirkung von Phosphorbromür

zu erklären. Sie führte aber auch noch zu anderen weiteren Resultaten. Zunächst wurden in einem mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kölbchen auf 12 Gr. wasserfreien Phosphorigsäurehydrates 4 Gr. Nitroäthan einwirken gelassen. Es wurde erst eine Stunde lang im Wasserbade auf 100°, dann zwei Stunden lang im Oelbade auf 130° erhitzt, ohne dass eine Einwirkung wahrnehmbar gewesen wäre. Die ganze Menge Nitroäthan konnte unverändert abdestillirt werden.

Da demnach wasserfreie Säure keine Einwirkung äussert, so musste das Wasser bei der früher erwähnten Einwirkung mit in Wechselwirkung getreten sein, deshalb wurde eine wässerige Lösung der Säure einwirken gelassen. Um reine phosphorige Säure zu erhalten, wurden 20 Gr. frisch rectificirtes Phosphorchlorür mit 9 Gr. Wasser gang langsam zersetzt und nach dem Abdestilliren der überschüssigen Wassers und der Salzsäure $10^1/_2$ Gr. Trihydroxylphosphorigesäure erhalten. Diese wurden in 21 Gr. Wasser gelöst und von dieser Lösung der dritte Theil, also 10,5 Gr., zur Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure benützt, wovon 5,1% gefunden wurden. Die übrigen zwei Drittel (= 21 Gr.) wurden in eine Röhre mit 4 Gr. Nitroäthan zusammen eingeschlossen. Nachdem diese Röhre 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt worden war, zeigte sich kein Nitroäthan mehr. Es wurde aber noch $4^1/_2$ Stunde länger mit dem Erwärmen fortgefahren, um sicher alles Nitroäthan zu verändern. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein geringer Druck.

Es wurden von den 25 Gr. Substanz (= 21 Gr. Phosphorigsäure-Lösung und 4 Gr. Nitroäthan), die in der Röhre gewesen waren, 10,75 Gr. zur Bestimmung der jetzt nach der Einwirkung darin enthaltenen Phosphorsäure benützt. Die 10,75 Gr. Substanz enthielten 3 Gr. von der angewandten Trihydroxylphosphorigen Säure.

Angewandte Substanz = 10,75 Gr.
Darin ist $P(OH)^3$ = 2,3 Gr.
Diese enthält PO^4H^3 = 0,1510 Gr.
in Proc. = 5,0%

Da diese Menge mit der ursprünglich in der phosphorigen Säure enthaltenen Phosphorsäuremenge (5,1%) übereinstimmt, so hatte die phosphorige Säure also unter diesen Umständen nicht reducirend gewirkt.

Zur Bestimmung des entstandenen Ammoniaks wurden 14 Gr.

der Lösung in einem Kölbchen abgewogen, dasselbe mit einem Kühler verbunden und darauf durch ein Trichterrohr ganz langsam Natronlauge hineinfliessen gelassen. An der Stelle, wo die Natronlauge sich mit der Substanz mischte, entwickelte sich ein Gas, dass kein Ammoniak sein konnte.

Da durch Versuche constatirt war, dass bei dieser Einwirkung Hydroxylammoniak entsteht, so lag es auf der Hand, dass das Gas aus Zersetzungsproducten desselben bestand. Auch bei der Destillation dauerte die Gasentwicklung fort. Das übergehende Ammoniak wurde in reiner Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und als Salmiak bestimmt. Es ergaben sich 1,25 Gr. Salmiak, während sich, wenn man die Zersetzung des Hydroxylammoniaks nach folgender Gleichung

$$4\,NH^3O = N^2O + 2\,NH^3 + 3\,OH^2,$$

annimmt, 1,4 Salmiak berechnen würden. Zersetzte sich das Hydroxylammoniak aber nach der Gleichung

$$3\,NH^3O = 2\,N + NH^3 + 3\,OH^2,$$

so müssten wir 1,04 Salmiak erhalten haben. Die beiden Zersetzungen können also wohl nebeneinander vor sich gegangen sein.

Aber auch die phosphorige Säure hat bei der Destillation zersetzend auf das Hydroxylammoniak gewirkt, denn es wurden nach der Destillation gefunden: 10,4 Proc. Phosphorsäure, während vorher nur 5,0 Proc. darin enthalten waren.

Würde alles entstandene Hydroxylammoniak reducirt worden sein, so hätten 2,86 Gr. Phosphorsäure entstehen und sich demnach 22,8 Proc. Phosphorsäure ergeben müssen, also, da schon 0,201 Gramm vorhanden waren, 2,86 + 0,201 = 3,061 Gr. oder 22,8% Phosphorsäure finden müssen.

Um die bei dieser Einwirkung entstehende Essigsäure genau zu bestimmen, wurde eine neue Menge Substanz benutzt. Es wurden ebenfalls $10^1/_2$ Gr. phosphorige Säure mit 21 Gr. Wasser verdünnt und davon 21 Gr. mit 4 Gr. Nitroäthan eingeschlossen. Nachdem die Röhre 8 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt worden war, wurde sie geöffnet und die Essigsäure vollständig abdestillirt Das Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug enthielt 4,3 Gr. Natriumacetat, während sich 4,4 Gr. berechnen. Eine Natriumbestimmung dieses Salzes ergab, dass es vollkommen rein war.

Angewandte Substanz = 0,1543
Diese ergab CO^3Na^2 = 0,0945
Dies entspricht Na = 0,0256

berechnet	gefunden
27,7%	27,7%

Durch diesen Versuch ist constatirt, dass die phosphorige Säure bei 100° noch nicht reducirend auf Nitroäthan wirkt, sondern nur als Säure eine Wasseraufnahme und Umsetzung desselben in Essigsäure und Hydroxylamin veranlasst nach der Gleichung

$$C^2H^5NO^2 + OH^2 = C^2H^4O^2 + NH^3O$$

Dass Hydroxylammoniak entsteht, ist durch diesen Versuch zwar nachgewiesen, doch schien es nöthig, dessen Menge genau zu bestimmen. Dies geschah bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitroäthan.

Um das entstehende Hydroxylamin zu bestimmen, wurden an Stelle der phosphorigen Säure andere Säuren angewandt, zunächst die Schwefelsäure.

4 Gr. Schwefelsäure wurden mit 16 Gr. Wasser verdünnt und diese Mischung mit 2 Gr. Nitroäthan in ein Rohr eingeschlossen. Nach 6stündigem Erhitzen im Wasserbade auf 100° war kein Nitroäthan mehr zu sehen, es wurde jedoch noch 5 Stunden länger erhitzt. Es zeigte sich aber trotz des langen Erhitzens beim Destilliren der Essigsäure, dass noch eine kleine Menge unzersetztes Nitroäthan vorhanden war.

Die ganze Substanz wurde in zwei Theile getheilt; zur Bestimmung der Essigsäure wurden 10 Gr. genommen. Auf diese 10 Gr. kommen 0,9 Gr. Nitroäthan, welche 0,9 Gr. Natriumacetat liefern mussten. Erhalten wurden nur 0,7 Gr. Der Verlust rührte jedenfalls davon her, dass nicht alles Nitroäthan zersetzt war.

Der Rückstand, von dem die Essigsäure abdestillirt worden war, musste noch Hydroylammoniak an Schwefelsäure gebunden enthalten. Er wurde mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und destillirt, das Destillat in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Ich erhielt 0,3 Gr. Ammoniumchlorid. Diese Menge stimmt, wenn man annimmt, dass sich das Hydroylammoniak nach der Gleichung

$$4NH^3O = N^2O + 2NH^3 + 3OH^2$$

zersetzt.

Der andere Theil der Substanz, welcher 12 Gr. wog, wurde nur zu Bestimmung des Hydroxylammoniaks benutzt. Zu diesem Zweck wurde die Schwefelsäure durch überschüssiges Baryumchlorid als Baryumsulfat ausgeschieden und so das Hydroxylammoniak an Chlorwasserstoffsäure gebunden erhalten.

Nachdem vom Baryumsulfat abfiltrirt war, wurde das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne verdunstet und mit absol. Alkohol ausgezogen. Das Hydroxylammoniumchlorid löste sich in Alkohol, während das überschüssige Baryumchlorid zurückblieb. Ich erhielt 0,8 Gr. Hydroxylammoniumchlorid, während sich 0,9 Gr. berechnen. —

Durch diese Versuche ist also bewiesen, dass das Nitroäthan unter Einfluss verdünnter Schwefelsäure Wasser aufnimmt und dabei vollständig und genau in Essigsäure und Hydroxylammoniak übergeführt wird.

Um festzustellen, dass das Nitroäthan sich unter dem Einfluss anderer verdünnter Säuren gerade so verhält, liess ich noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure u. schweflige Säure einwirken. —

Ein Theil ganz concentrirte Chlorwasserstoffsäure wurde mit 2 Theilen Wasser verdünnt und davon 26 Gr. mit 1 Gr. Nitroäthan eingeschlossen. Schon beim blossen Umschütteln verschwand alles Nitroäthan. Die Röhre wurde 8 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich ein kleiner Druck.

Auf die entstandene Essigsäure wurde diesmal keine Rücksicht genommen, sondern die ganze Substanz im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit abs. Alkohol behandelt, worin er sich vollständig löste. Die Wägung des Salzes ergab 0,9 Gr. Hydroxylammoniumchlorid, also genau die berechnete Menge für Hydroxylammoniumchlorid. Um die Reinheit des Salzes zu prüfen, da der Salmiak bekanntlich auch etwas in absol. Alkohol löslich ist, wurde der Chlorgehalt des Salzes bestimmt.

Angewandte Substanz	= 0,3960	Gr.
Gefundenes $AgCl^2$	= 0,8714	„
Dies entspricht Cl	= 0,2155	„

berechnet	gefunden
51,1%	54,4%

Daraus ergiebt sich, dass es nicht ganz rein war, sondern

etwas Ammoniumchlorid, dessen Chlorgehalt 66,3% beträgt, enthielt. Dieses Ammoniumchlorid rührte wahrscheinlich von einer secundären Zersetzung des Hydroxylammoniaks her. Damit steht auch der Druck im Einklang, welcher sich beim Oeffnen der Röhre gezeigt hatte.

Um die Einwirkung der schwefligen Säure auf Nitroäthan zu studiren, wurde eine bei + 15° gesättigte wässrige, frisch bereitete und ganz schwefelsäurefreie Lösung der Säure verwandt. Davon wurden 29 Gr. mit 1 Gr. Nitroäthan in eine Röhre eingeschlossen. Nach 8stündigem Erhitzen im Wasserbade auf 100° war alles Nitroäthan verschwunden, es wurde aber trotzdem noch 10 weitere Stunden erhitzt.

Nach dem Oeffnen der Röhre wurden 16 Gr. zur Bestimmung der entstandenen Essigsäure verwandt. Sie wurden mit Natriumhydroxyd im Ueberschuss versetzt und zur Vertreibung des Ammoniaks und Hydroxylammoniaks längere Zeit gekocht. Dann wurde Kohlensäure eingeleitet, um das überschüssige Natriumhydroxyd in Natriumcarbonat zu verwandeln, zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Es ergab sich 0,4 Gr. Natriumacetat, während sich 0,5 Gr. berechnen.

13 Gr. der übrigen Substanz wurde zur Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure verwandt.

Gefunden wurden:

$$SO^4Ba^2 = 1{,}0810$$
$$\text{also } SO^4H^2 = 0{,}4546$$

Für die ganze Substanz würde dies also 1,0490 Schwefelsäure betragen.

Wäre nun das ganze Hydroxylammoniak reducirt worden, so hätten 1,2705 Schwefelsäure entstehen müssen. Es musste sich also noch ein kleiner Theil unzersetztes Hydroxylammoniak vorfinden. Dies war auch wirklich der Fall. Als das Filtrat vom Baryumsulfat zur Trockne verdunstet war, konnte durch absol. Alkohol noch 0,1 Gr. ausgezogen werden, eine Menge, welche der berechneten entspricht.

Diese Einwirkung der schwefligen Säure ist von besonderem Interesse deswegen, weil diese Säure kräftiger reducirend auf Hydroxylamin wirkt, als es die phosphorige Säure thut. Unter anderen Verhältnissen ist bekanntlich das Umgekehrte, was die Reductionskraft der beiden Säuren anlangt, der Fall.

Diese Versuche über die Einwirkung der verdünnten Säuren auf Nitroäthan, welche den Zusammenhang des Hydroxylamins zum Nitroäthan klar legten, konnten zu einer neuen Anschauung über die Constitution des Nitroäthans führen. Wenn man nämlich dem Nitroäthan die Formel

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ C\ O \\ \quad {}^{v}H^2 \\ \quad N\ O \end{array} \text{ und nicht } \begin{array}{l} CH^3 \\ C\ H^2 \\ \quad NO^2 \end{array} \text{ gibt}$$

so lässt sich ganz leicht und ungezwungen die Erklärung für die gefundene Umsetzung geben:

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ C\ O \\ \quad H^2 \\ \quad N\ O \end{array} + OH.H = \begin{array}{l} CH^3 \\ C\ O \\ \quad OH \end{array} + NH^3O$$

während auf die andere Art diese Reaction complicirter verläuft, indem dann nicht eine blose Auswechslung der Gruppe $\begin{array}{l} {}^{v}H^2 \\ N\ O \end{array}$ gegen OH stattfindet, sondern erst eine Umlagerung unter Bildung von Acetyl und Verwandlung der Nitrogruppe in eine Hydroxylamidgruppe vorausgehen muss, welche neue Verbindung durch Wasseraufnahme in Essigsäure und Hydroxylamin übergeht.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ C\ H^2 \\ \quad {}^{v} \\ \quad N\ O^2 \end{array} \backsim \begin{array}{l} CH^3 \\ C\ O \\ \quad {}^{iii}H \\ \quad N\ OH \end{array};$$

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ C\ O \\ \quad {}^{iii}H \\ \quad N\ OH \end{array} + OH.H = \begin{array}{l} CH^3 \\ C\ O \\ \quad OH \end{array} + \begin{array}{l} {}^{iii}H^2 \\ N \\ \quad OH \end{array}$$

In wie weit die oben von Geuther ausgesprochene Ansicht zutreffend sei, liess sich durch die Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumnitroäthan entscheiden. Bei dieser Einwirkung lässt sich eine Auswechslung des Natriums gegen Aethyl voraussetzen. Es wird also in dem einen Falle aus

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ C\ H \\ \quad Na \\ \quad NO^2 \end{array} \text{ entstehen } \begin{array}{l} CH^3 \\ C\ H \\ \quad C^2H^5 \\ \quad NO^2 \end{array}$$

im anderen Falle aus

$$\begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ C & O & \\ & H & \\ & N\,Na & \\ & O & \end{array} \quad \text{entstehen} \quad \begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ C & O & \\ & H & \\ & N\,C^2H^5 & \\ & O & \end{array}$$

Die eine Verbindung ist ein Nitrobutan, die andere ein Acetäthylamidoxyd. Das letztere muss mit Säure in Essigsäure und Aethylhydroxylamin zerfallen, das erstere dabei Hydroxylamin und Butan-Abkömmlinge geben.

Ich habe diesen Versuch begonnen, aber leider nicht zu Ende führen können. Ich theile deshalb das Beobachtete im Folgenden mit.

Um zu sehen, wie die Reaction verlaufen würde, machte ich erst einen Versuch mit 5 Gr. Natriumnitroäthan, welches ich nach der von V. Meyer angegebenen Weise dargestellt hatte. Dieses schloss ich mit 8 Gr. Bromäthyl und 8 Gr. Alkohol in eine Röhre ein. Die Einwirkung ging im Wasserbade bei 100° rasch vor sich unter Abscheidung von Bromnatrium.

Da bei der Darstellung des Natriumnitroäthans stets ein bedeutender Verlust stattfindet, so wurde der Versuch auf folgende Weise wiederholt.

In einer Röhre wurden in 25 Gr. Alkohol nach und nach 2,5 Gr. Natrium eingetragen und so eine ganz concentrirte, aber eben noch flüssige Lösung von Natriumalkoholat erhalten. Dazu wurden 5 Gr. Nitroäthan mit 8 Gr. Bromäthyl und noch etwas Alkohol gegossen und die Röhre rasch zugeschmolzen.

Auf 5 Gr. Nitroäthan wäre zur Bildung der Natriumverbindung nur 1,5 Gr. Natrium nöthig gewesen; es war also ein beträchtlicher Ueberschuss an Alkohol da, so dass die Einwirkung in alkalischer Flüssigkeit vor sich gehen musste. Beim Umschütteln der Röhre bildete sich ein dicker Brei von Natriumnitroäthan, sonst war aber keine Einwirkung wahrnehmbar.

Die Röhre wurde $3^1/_2$ Tag, jeden Tag 9 Stunden, auf 50° im Wasserbad erhitzt. Die Einwirkung ging dabei langsam von Statten. Zuletzt wurde noch $1^1/_2$ Tag auf 70—75° erhitzt.

Der dicke Brei hatte sich gesetzt und es war ein Gemenge von fein krystallinischem (NaBr) und schlammigem Salze ($C^2H^4NaNO^2$) vorhanden. Die Flüssigkeit hatte sich nach und nach etwas dunkler gefärbt. Beim Oeffnen zeigte sich ein kleiner Druck und das ausströmende Gas brannte.

Die Flüssigkeit wurde abgegossen und in einem Cylinder mit Calciumchloridlösung behandelt. Da sich kein Oel abschied, so wurde die ganze Masse zu wiederholten Malen mit Aether durchschüttelt. Ebenso wurde der feste Rückstand im Rohre in Wasser gelöst und mit Aether durchschüttelt. Von diesen ätherischen Lösungen wurde der überschüssige Aether aus dem Wasserbade bei 40° abdestillirt. Der Rückstand sah braun aus, wurde nochmals mit Calciumchloridlösung behandelt, dann entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Es ging zuerst aus dem Wasserbade bei 70° noch Aether fort und bei der Siedehitze stieg das Thermometer auf 80° (Alkohol). Als da nichts mehr überging, wurde das Paraffinbad angewendet.

Unter fortwährendem Steigen des Thermometers destillirte von 100—170° eine ölartige Flüssigkeit, der Rückstand war von Zersetzungsproducten schwarz gefärbt. Bei wiederholter Destillation ging schon bis 160° Alles über. Beim nochmaligen Destilliren wurde das bis 140° Uebergehende für sich aufgefangen und der Rest für sich, der bis 150° vollständig übergegangen war. Jedesmal blieb ein schwarzer Rückstand.

Dies Verhalten zeigt, dass das erhaltene Product entweder ein Gemenge oder eine zersetzbare und nicht unverändert destillirende Verbindung ist.

Da die Mengen der erhaltenen Destillate zu gering waren, um weitere Trennungsversuche damit machen zu können, so wurde der Versuch mit grösseren Quantitäten wiederholt.

In zwei grösseren Röhren wurden aus je 30 Gr. Alkohol und 3 Gr. Natrium eine Lösung von Natriumalkoholat dargestellt, welche mit je 6 Gr. Nitroäthan und 9,5 Gr. Bromäthyl und noch etwas Alkohol eingeschlossen wurde. In einer dritten kleineren Röhre wurden auf 20 Gr. Alkohol 2 Gr. Natrium, 4 Gr. Nitroäthan und 5,5 Gr. Bromäthyl angewandt. Die Umsetzung erfolgte in der kleinen Röhre rascher als in den beiden grossen. Jene zeigte schon nach sechstägigem Erhitzen auf 50—60° im Wasserbade keine Veränderung mehr, während diese 9 Tage lang erhitzt werden mussten. Der Inhalt wurde auf ganz gleiche Art wie beim vorigen Versuche behandelt. Es wurden ebenfalls verschiedene Fractionen erhalten. Ein Theil ging aus dem Wasserbade bis 80° über und roch angenehm ätherisch. Ein anderer Theil ging aus dem Paraffinbade unter fortwährender Zersetzung bis 150° über. Derselbe wurde bei der zweiten Destillation in zwei Theile getheilt, von 100—140° und von 140—170°. Diesmal

stieg nämlich das Thermometer auf 170°, während auch keine so lebhafte Zersetzung bemerkbar war. Bei dieser Temperatur verweilte das Thermometer eine Zeit lang, woraus sich schliessen lässt, dass in dieser Gegend der Siedepunkt des höher Siedenden liegt.

Obgleich ich von der dreimal grösseren angewandten Substanz auch ungefähr die dreifache Menge Material erhalten habe, so ist es doch noch zu wenig, um es weiter fractioniren zu können. Ich muss daher die weitere Untersuchung vorläufig unterlassen.

Jena, Univ.-Laboratorium, März 1875.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: NF_3_Supp_II

Autor(en)/Author(s): Werner H.

Artikel/Article: Ueber die Einwirkung verschiedener Körper auf Nitroäthan. 70-83