

für einen Strom von der Intensität  $= J$ , wo  $J$  die Summe ( $\sum d q$ ) der in der Zeiteinheit in die Niveauläche  $V_1$  eintretenden Massenelemente bezeichnet ist

$$\int p ds = L = J (V_1 - V_2).$$

Drücken wir nun die Arbeit in mechanischen Wärmeäquivalenten aus, also  $L = EQ$  und setzen ferner den durch die Differenz der Niveaulächen sich ergebenden Potentialverlust  $= H$ , so ist die Gleichung für die Stromarbeit  $EQ = JH$ , woraus sich dann mit Berücksichtigung der in der früheren Abhandlung unterlegten Werthe die Formel für das Aequivalent  $a = E \cdot \frac{ae}{H} \cdot W$  ergibt. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass der Potentialverlust  $H$  nur von der Verbindungswärme, nicht aber vom Widerstande abhängig ist.

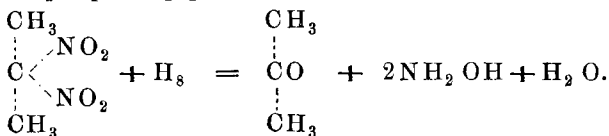
Ich hebe nochmals hervor, dass es gleichgültig ist, welcher Ansicht man den Vorzug giebt, aber nur so lange, als die Chemie als Aufzählung der in ihr Gebiet fallenden Thatsachen betrachtet wird. Ist die Aufgabe der theoretischen Chemie aber die systematische Erklärung durch allgemeine mechanische Principien, ist die chemische Anziehung und Wechselwirkung nur ein specieller Fall des allgemeinen Mechanischen, dann wird die Annahme der Constanten eine nothwendige.

Prag, Mai 1876.

## 191. Victor Meyer: Ueber Dinitrobutan.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Gestützt auf das Verhalten verschiedener mehrfach nitrirter Fettkörper habe ich vor einiger Zeit den Satz ausgesprochen: Körper, welche 2 Nitrogruppen am nämlichen Kohlenstoffatom enthalten, geben bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure ihren Stickstoff in Form von reinem Hydroxylamin ab, während an Stelle der entfernten Stickstoffaffinitäten die gleiche Anzahl von Sauerstoffvalenzen an den Kohlenstoff tritt. Als Beispiel diene hier das von Locher und mir (diese Berichte VIII, 216) beschriebene Verhalten des  $\beta$ -Dinitropropans gegen Zinn und Salzsäure:



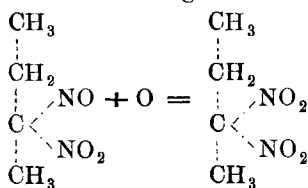
Zur weiteren Prüfung dieser auffallenden Regelmässigkeit, welche eine vollständige Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der ein- und der zwei Nitrogruppen an demselben Kohlenstoffatom tragenden

Nitrokörper constatirt, war es mir wünschenswerth, noch mehr zweifach nitrierte Fettkörper kennen zu lernen und ihr Verhalten in dieser Richtung zu prüfen.

Locher und ich haben s. Z. das Butylpseudonitrol (Nitro-nitrosobutan)  $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{C} \cdot \text{NO} \cdot \text{NO}_2 \cdots \text{CH}_3$  beschrieben (diese Berichte VII, 1509), welches dem Propylpseudonitrol täuschend ähnlich ist. Es war daher zu erwarten, dass dieselben Bedingungen, unter denen letzteres in Dinitropropan übergeht, das Butylpseudonitrol in ein Dinitrobutan überführen würden. Dies ist in der That der Fall, wie die folgenden, von mir mit freundlicher Unterstützung der HH. Lecco und Forster ausgeführten Versuche zeigen.

Um das Butylpseudonitrol in etwas grösserer Menge zu bereiten, wurde Erytrit in bekannter Weise in sec. Jodbutyl, letzteres nach der früher gegebenen Vorschrift in Nitrobutan und durch Behandlung mit Kali, Kaliumnitrit und Schwefelsäure in bekannter Weise in Pseudonitrol übergeführt. Der bei der Behandlung des Jodürs mit Silbernitrit reichlich entstehende Salpetrigäther wurde mittelst Zinn und Salzsäure in sec. Butylalkohol verwandelt und dieser, mittelst HJ in Jodür übergeführt, zur Gewinnung neuer Mengen Pseudonitrol verarbeitet.

Das Butylpseudonitrol verhält sich in der That genau wie seine Homologes der Propylreihe. Sowohl durch Oxydation mittelst Chromsäure, als auch durch Erwärmen im Wasserbade (im letzteren Falle durch Oxydation seitens der durch gänzlichen Zerfall eines Theils desselben abgegebenen Stickstoffoxyde) geht es in Dinitrobutan über. Bei dieser Umwandlung verfahren wir genau in der für die analoge Bereitung des  $\beta$ -Dinitropopans beschriebenen Weise (Liebig's Ann. 180, S. 148, 149). Das trockene weisse Pulver des Butylpseudonitrols schmilzt bei  $58^\circ$  zur tiefblauen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler unter reichlichem Entweichen von Stickstoffoxyden vollständig in ein nur schwach gefärbtes Oel verwandelt. Dies wurde mit Wasser, darauf mit Kali gewaschen so lange als dies sich noch stark gelb färbte, dann (zur Entfernung des Ketons) mit einer conc. Lösung von saurem, schweflig-saurem Natron geschüttelt, darauf mit Wasser überdestillirt und endlich über Chlorcalcium getrocknet. Das auf diese Weise rein erhaltene Dinitrobutan entsteht, wie die Propanverbindung (s. Ann. l. c. S. 147, 148) nach der Gleichung:

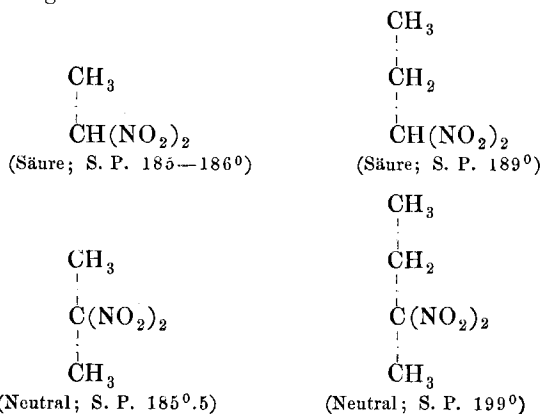


Es bildet ein wasserhelles, bewegliches Oel von sehr angenehmem, dem der Propanverbindung gleichenden Geruch, vollkommen neutraler Reaction und nur geringer Löslichkeit in Wasser, in welchem es zu Boden sinkt. Auf starker Kalilauge schwimmt es obenauf, ohne verändert zu werden. Es siedet constant bei  $199^{\circ}$  C. (corr., beobachtet  $193^{\circ}$ ), doch erlitt es dabei (vielleicht durch unbedeutende Ueberhitzung?) eine geringe Zersetzung; das Destillat besass nämlich einen etwas stechenden Geruch und schwach saure Reaction. Wird der Dampf der Substanz stärker überhitzt, so entwickelt er rothe Dämpfe. Die destillierte Substanz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	32.43	33.14
H	5.41	5.79.

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt zeigt die stattgehabte geringe Zersetzung an. Um aus dem Destillat die Substanz mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder zu erhalten, ward sie mit Wasser überdestillirt, mit conc. Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Alsdann ist die saure Reaction und der stechende Geruch verschwunden und der ursprüngliche angenehm ätherische Geruch wieder hergestellt.

Hervorzuheben ist, dass auch dieser Binitrokörper, wie das  $\beta$ -Dinitropopan, in Uebereinstimmung mit der Theorie, frei von sauren Eigenschaften ist, während Dinitroäthan und  $\alpha$ -Dinitropropan (ter Meer) ziemlich starke Säuren sind. Die Eigenschaften der bisher bekannten zweifach nitrirten Fettkohlenwasserstoffe finden in folgender Zusammenstellung ihren Ausdruck:



Auffallend ist, dass in der Reihe dieser stickstoffreicheren Nitrokörper so häufig der Schmelzpunkt der höheren Homologen unter dem der niedrigeren liegt, wie sich aus dem Folgenden ergibt,

Aethylnitrolsäure: Schmp. 81°. Propylnitrolsäure: Schmp. 60°. Isobutylnitrolsäure: flüssig.

Propylpseudonitrol: Schmp. 76°. Butylpseudonitrol: Schmp. 58°.  $\beta$ -Dinitropopan: Schmp. 53°. Dinitrobutan: flüssig.

#### Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitrobutan.

Nach den beim  $\beta$ -Dinitropropan gewonnenen Erfahrungen war mit Bestimmtheit zu erwarten, dass das Dinitrobutan bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure Aethylmethylketon und reines Hydroxylamin geben werde. Die Reduction geschah genau in der beim Dinitropropan (Berichte VIII, 215) beschriebenen Weise. Da sich im Verlaufe derselben die Flüssigkeit vorübergehend blaugrün färbte und den stechenden Geruch des Pseudonitrols zeigte, so vermuthete ich, dass die Dinitroverbindung wenigstens theilweise vor der gänzlichen Reduction zur Nitronitrosoverbindung reducirt wurde. Nachdem das Oel völlig verschwunden, wurde mit viel Wasser verdünnt, destillirt und das zuerst Uebergehende mit Pottasche gesättigt. Es schied sich eine leichte Schicht ab, welche einen intensiven Acetongeruch besass, und welche ich, obwohl ich sie wegen Mangels an Material nicht näher untersuchen konnte, für das erwartete Keton halte. Da das aus dem homologen  $\beta$ -Dinitropopan erhaltene Dimethylketon s. Z. in grösserer Menge dargestellt und durch Analyse der Natriumbisulfitverbindung charakterisirt worden ist (Berichte VIII, 216), so hielt ich es nicht für nöthig, um das hier zweifollos entstandene homologe Keton ebenso sicher nachzuweisen, neue Mengen des wegen der Kostbarkeit des Erytrits nicht leicht zu beschaffenden Materials zu bereiten. Die zinnhaltige Flüssigkeit, von welcher das Keton abdestillirt war, wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, vom Schwefelzinn abfiltrirt und eingedampft; sie hinterliess nunmehr ein anorganisches Salz, das sich als salzsaures Hydroxylamin erwies, und das auch hier, wie das bei der Reduction des  $\beta$ -Dinitropropans erhaltene, absolut frei von Ammoniak war. Die wässrige Lösung desselben reagirte sauer, gab mit Fehling'scher Lösung in der Kälte einen dicken, rothgelben, mit Quecksilberchlorid und Kali einen schwarzflockigen Niederschlag und reducirte aus ammoniakalischer Höllensteinlösung reichlich Silber. Die Abwesenheit von Ammoniak ergab sich aus der Thatsache, dass das Salz mit Kalilauge übergossen, keinen Geruch entwickelte, und dass seine alkoholische Lösung mit Platinchlorid keine Trübung gab. Endlich wurde noch constatirt, dass die Base mit Chloroform und alkoholischem Kali durchaus keine Carbylaminreaction gab, also frei von organischem primären Amin war.

Die vorstehenden Versuche machen einerseits die Analogie im Verhalten des Propyl- und Butylpseudonitrols zu einer vollständigen, insofern sie zeigen, dass genau unter den gleichen Bedingungen aus

dem letzteren wie aus dem ersteren ein Dinitrokörper entsteht; weiter dient das Verhalten des Dinitrobutans bei der Reduction als neuer Beleg für den oben erwähnten Satz bezüglich der Einwirkung des Wasserstoffs auf zweimal am gleichen Kohlenstoffatom nitrirte Kohlenwasserstoffe.

Zürich, Mai 1876.

## 192. M. T. Lecco: Ueber die Methazonsäure.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Vor Kurzem theilte P. Fries (Diese Ber. IX, 394) mit, dass, wenn man Nitromethan mit alkoholischem Natron vermischt, und nun den Krystallbrei von Natriumnitromethan nicht filtrirt, sondern mit der Mutterlauge erwärmt, eine lebhaft Reaction eintritt, bei welcher ein von Natriumnitromethan verschiedenes Natriumsalz gebildet wird. Ueber die Zusammensetzung desselben ist bisher nichts bekannt. Da nun Hr. Fries durch Veränderung seines Wohnortes an der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes verhindert war, so habe ich auf Wunsch des Hrn. Prof. V. Meyer dieselbe aufgenommen. Je 4 Grm. Aetznatron wurden in heissem Alkohol gelöst, und zu der noch lauwarmen Flüssigkeit, die sich in einem mit aufgerichteten Kühler verbundenen Kolben befand, tropfenweise 5 Grm. Nitromethan gegeben. Jeder Tropfen bewirkt heftiges Aufkochen der Flüssigkeit, und oft muss die zu heftige Reaction durch Abkühlen gemässigt werden. Nach beendigtem Zusatz des Nitromethans wurde noch ganz kurze Zeit gekocht. Während der Reaction scheidet sich das gebildete Natriumsalz, wenn man mit nahezu absolutem Alkohol arbeitet, als hellbraunes Pulver, wenn der Alkohol mehr Wasser enthielt, als braunes Oel ab; das letztere erstarrt beim Erkalten nach einiger Zeit grossstrahlig krystallinisch. (Es verdient bemerkt zu werden, dass dieselbe Reaction langsamer [im Verlaufe mehrerer Tage] eintritt, wenn man Nitromethan mit alkoholischem Natron bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt; die Masse bräunt sich allmählig und giebt dasselbe Natriumsalz.) Die vollständige Reinigung des Natriumsalzes durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, worin es nur wenig löslich ist und aus welchem es in prächtigen Spiessen sich ausscheidet, gelingt nicht; das Salz enthält stets kohlenaures Natrium beigemengt. Ich bemühte mich daher, die daraus beim Ansäuern frei werdende Säure zu reinigen.

Das rohe Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die braune Lösung wird beim Zusatz der Schwefelsäure roth und ist nach dem Sauerwerden nur