

der in ihnen eingeschlossenen Gase eine Sonderstellung unter den aus andern Distrikten von mir in dieser Richtung geprüften Kohlen ein. Es würde von besonderem Interesse sein, auch die Kohlen des Saarbrücker Beckens ins Bereich der Untersuchung zu ziehen, da bekanntlich G. Bischof<sup>1)</sup> in Grubengasen dieses Bezirks ölbildendes Gas nachgewiesen zu haben glaubt. Ein durch Chlor absorbirbarer Bestandtheil scheint in der That vorhanden gewesen zu sein. In den Kohlen, denen diese Grubengase entströmten, werden ohne Zweifel ähnlich zusammengesetzte Gase eingeschlossen sein. So wäre also eine Revision der Bischof'schen Untersuchungen mit den Hilfsmitteln der heutigen Gasanalyse möglich, auch wenn die Emanationen, welche Bischof analysirte, nicht mehr existiren.

Ich werde, in nicht zu langer Frist, die Versuche in dieser Richtung wieder aufnehmen.

Leipzig, Laboratorium von Professor Dr. Kolbe.

---

## • Ueber Nitrocarbol;

von

H. Kolbe.

(Vorläufige Mittheilung.)

Seit einer Reihe von Jahren habe ich wiederholte und mannigfach abgeänderte Versuche theils selbst angestellt, theils von meinen Schülern machen lassen in der Absicht, die der Monochloressigsäure entsprechende Nitroessigsäure darzustellen, und diese dann weiter zu untersuchen.

Da Salpetersäure jeglicher Concentration die Essigsäure nicht zu nitriren vermag, so richtete ich mein Augenmerk auf zwei andere Verbindungen, welche ein günstiges

---

<sup>1)</sup> Edinburgh New Philosoph. Journ. 29, 309 und 30, 127.

Resultat versprochen, nämlich die Malonsäure und Monochloressigsäure.

Da Malonsäure beim Erhitzen sich so leicht in Kohlensäure und Essigsäure spaltet, so vermuthete ich, dass sie mit Salpetersäure Kohlensäure, Wasser und Nitroessigsäure geben möchte. Hr Preibisch hat in dieser Richtung zahlreiche Versuche angestellt, und gefunden, dass die Malonsäure beim Eintragen in concentrirte Salpetersäure unter lebhafter Reaction und reichlicher Kohlensäureentwicklung rasch zersetzt wird, auch dass hierbei eine Flüssigkeit entsteht, welche mit Natronlauge sich intensiv gelb färbt, aber es hat ihm bis jetzt noch nicht gelingen wollen, die gebildete Nitroessigsäure zu isoliren und von der überschüssigen Salpetersäure zu trennen.

Bei der zweiten mit der Monochloressigsäure angestellten Versuchsreihe ging ich von der Idee aus, dass diese Säure mit salpetrigsaurem Kali sich in Chlorkalium und Nitroessigsäure umsetzen möge.

Da die freie Monochloressigsäure kein gutes Resultat gab, so habe ich das Verhalten einerseits des Monochloressigäthers und anderseits des monochloressigsauren Kalis zu wässriger Lösung von salpetrigsaurem Kali untersucht.

Eine mässig concentrirte wässrige Lösung von salpetrigsaurem Kali wirkt auf Monochloressigäther in der Kälte nicht ein, aber beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  beginnt reichliche Gasentwicklung, welche stundenlang anhält, bis zuletzt der Aether consumirt ist. Dieses Gas besteht hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickoxyd, und enthält ausserdem noch eine riechende brennbare flüchtige Substanz beigemischt, welche, wenn man in die Mündung eines mit jenem Gasgemisch über Wasser gefüllten Cylinders einen brennenden Spahn taucht, mit schwacher gelblich weisser fahler Flamme brennt.

Die Salzlösung setzt nach dem Eindampfen reichliche Mengen von Chlorkalium und Salpeter ab; und aus der an Oxalsäure ziemlich reichen Mutterlauge gewinnt man durch Behandlung mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein in schönen weissen

Blättern krystallisirendes Salz, welches A. Steiner im vorletzten (achten) Heft der Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft als ätheroxalsaures Kali beschrieben hat.

Da Steiner mir mit der Veröffentlichung dieser Versuche zuvorgekommen ist, so beschränke ich mich auf vorstehende kurze Relation, und werde in eben dieser Richtung nicht weiter fortarbeiten.

Ganz anders verläuft die Zersetzung der Monochlor-essigsäure, wenn man ihr Kalisalz in wässriger Lösung mit salpetrigsaurer Kalilösung vermischt und erhitzt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und unter reichlicher Gasentwicklung zuletzt braun.

Ich vermuthe, dass die im ersten Stadium der Reaction entstandene gelbe Salzlösung nitroessigsäures Kali enthält, und stütze mich dabei hauptsächlich auf das Ergebniss der weiteren Reaction. Mit dem Eintreten der Gasentwicklung (Kohlensäure) destillirt nämlich ein in Wasser untersinkendes Oel über von nicht besonders angenehmen ätherischem Geruch, dessen Menge um so beträchtlicher wird, je concentrirter die Lösungen von monochloressigsäurem und salpetrigsäurem Kali genommen werden.

Dieses Oel ist einiger Maassen in Wasser löslich; mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, siedet es constant bei  $101^{\circ}$ . Es brennt mit gelblich weisser fahler Flamme, enthält kein Chlor. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

0,5495 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, gaben 0,396 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,249 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 19,6 p.C. C und 5,0 p.C. H.

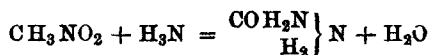
0,940 Grm. lieferten 101 Cc. Stickgas, bei  $21^{\circ}$  und 751 Mm. Barometerdruck gemessen = 23,2 p.C. N.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung:  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

	Berechnet		Gefunden
C	12	19,7	19,6
H <sub>3</sub>	3	4,9	5,0
N	14	23,0	23,2
O <sub>2</sub>	32	52,4	—
	61	100,0.	

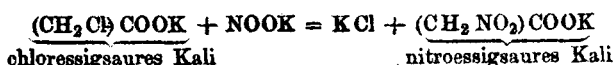
Obige Verbindung ist demnach mit dem salpetrigsauren Methyloxyd isomer, und ohne Zweifel nitrirtes Grubengas, „Nitrocarbol“<sup>1)</sup>. Sie unterscheidet sich vom salpetrigsauren Methyloxyd so sehr, dass kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden aufzufinden ist. Sie wird u. A. von Kalilauge gelöst, und nachher durch Säuren nicht wieder ausgeschieden. Beim Stehen oder Erwärmen färbt sich die alkalische Lösung gelb, zuletzt tief dunkel und entwickelt beim Kochen reichlich Ammoniak. Aehnlich verhält sie sich gegen Barytwasser. Auch von Ammoniak wird sie aufgenommen, und erzeugt damit eine neue Substanz, welche beim langsamen Verdunsten krystallisirt. Die keinen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak haltende Lösung wird durch salpetersaures Silber eigelb gefällt. Diese gelbe Farbe geht nach wenigen Augenblicken in Schwarz über, wahrscheinlich in Folge von Reduction zu metallischem Silber. Ueber jenes und das sonstige interessante Verhalten derselben werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Noch sei hier bemerkt, dass das Nitrocarbol die Elemente von 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Kohlensäure =  $\text{H}_3\text{N} + \text{CO}_2$  oder auch von Carbaminsäurehydrat =  $\text{CO} \begin{cases} \text{H}_2\text{N} \\ \text{OH} \end{cases}$  enthält; möglich, dass unter günstigen Umständen seine Bestandtheile eine Umsetzung in dieser Richtung erfahren, und dass z. B. das Nitrocarbol mit Ammoniak geradezu Harnstoff und Wasser liefert:

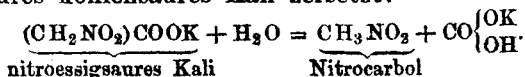


Die Bildung des Nitrocarbols ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass monochloressigsaures und salpetrigsaures Kali im ersten Stadium der Reaction sich in Chlorkalium und nitroessigsaures Kali umwandeln, wie folgende Gleichung ausdrückt:

<sup>1)</sup> Ich habe bereits in meiner Schrift: „Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe“ (Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn 1869) S. 7 vorgeschlagen, das Grubengas „Carbol“ zu nennen, um die mancherlei Derivate desselben kurz bezeichnen zu können. Obige Verbindung wird demnach „Nitrocarbol“ heissen.



und dass das, wie es scheint, sehr unbeständige nitroessigsäure Kali sich gleich weiter mit Wasser in Nitrocarbol und saures kohlensaures Kali zersetzt:

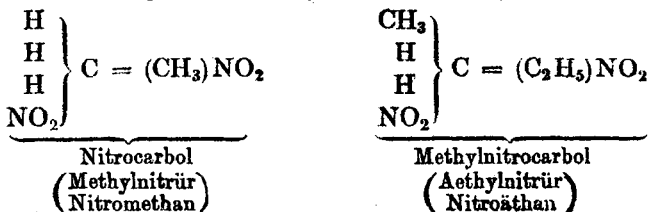


Die Ausbeute von Nitrocarbol ist ausserordentlich ergiebig. Ich habe gleich bei den ersten Versuchen mehr als die Hälfte der berechneten Menge erhalten.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die Nitroessigsäure selbst zu isoliren. Die in dieser Absicht angestellten Versuche scheinen ein günstiges Resultat geben zu wollen.

Gerade im Begriffe, obige Notizen niederzuschreiben, bekam ich das vor wenigen Tagen ausgegebene Heft 9 der Berliner chemischen Berichte zu Gesicht, worin Victor Meyer und G. Stüber über die Nitroverbindungen der Fettreihe berichten.

Diese schöne Arbeit hat mir grosse Freude gemacht, denn offenbar ist das von jenen durch Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigsäures Silber erhaltene flüchtige ölartige Product, welches sie Nitroäthan nennen, die dem Nitrocarbol nächst homologe Verbindung, nämlich Methylnitrocarbol:



Um zu prüfen, ob Meyer's und Stüber's Nitroäthan und mein Nitrocarbol, deren Siedetemperaturen um 10° differiren, wirklich homologe Verbindungen sind, lasse ich eben grössere Mengen von Chlorpropionsäure bereiten, um aus dem Kalisalze derselben und salpetrigsäurem Kali das Methylnitrocarbol darzustellen, und dieses dann mit dem aus Jodäthyl und salpetrigsäurem Silber entstehenden Nitroäther zu vergleichen. Auch lasse ich von einem

meiner Schüler weiter versuchen, ob, wie zu erwarten steht, die beiden isomeren Chlorpropionsäuren mit salpetrigsaurem Kali verschiedene Producte liefern.

Wenn ich nach Meyer's und Stüber's Verfahren aus Jodmethyl und salpetrigsaurem Silber noch das Nitromethan darstellen lasse, so glaube ich mir damit keinen Eingriff in deren Arbeit zu Schulden kommen zu lassen, da ich damit nichts weiter beabsichtige, als mich selbst zu informiren und Gewissheit darüber zu gewinnen, ob dieses Nitromethan und mein Nitrocarbol, wie kaum zu bezweifeln, identisch sind.

Wenn die Herren Meyer und Stüber einerseits und ich anderseits die von uns betretenen beiden Wege zur Gewinnung solcher Nitroverbindungen weiter verfolgen, wie ich beabsichtige, so werden wir uns voraussichtlich mit den gleichen Resultaten noch öfter begegnen, was ich im Voraus als erfreuliches Ereigniss begrüsse.

Ich lasse eben in meinem Laboratorium die beiden Chlorpropionsäuren, die Di- und Trichloressigsäure, das Chloral, die Brombuttersäure, sodann die Brombernsteinsäuren, auch die Chlorphenole, die Chlorsalylsäure und andere Körper bezüglich ihres Verhaltens gegen salpetrigsaures Kali untersuchen.

Herr Chrustschoff hat es übernommen, Nitromethan aus salpetrigsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt, mit dem Nitrocarbol, aus salpetrigsaurem und monochloressigsäurem Kali bereitet, zu vergleichen, und sodann das Verhalten der aus Milchsäure gewonnenen Chlorpropionsäure gegen salpetrigsaures Kali zu studiren; Hr. Saytzeff wird in gleichem Sinne die aus Glycerinsäure entstehende isomere Chlorpropionsäure untersuchen; Hr. Groll will das Verhalten der Brombernsteinsäuren gegen salpetrigsaures Kali prüfen; Hr. Preibisch hat sich grosse Mengen von Nitrocarbol dargestellt, um dessen chemisches Verhalten vielseitig zu studiren; Hr. Dr. A. Keil prüft das Verhalten des dichlor- und trichloressigsäuren Kalis gegen salpetrigsaures Kali; ich selbst bemühe mich, die Nitroessigsäure zu gewinnen.

Leipzig, den 1. Juni 1872.

---