

die Krystalle auch von fachkundiger Seite (Hr. Dr. Boeris hatte die Güte den Vergleich zu übernehmen) nicht mit jenen des Piperidinalgoldes identificirt werden. Die Uebereinstimmung beider Basen soll aber hiermit noch nicht ausgeschlossen sein. Weitere, im grösseren Maassstabe ausgeführte Versuche werden hoffentlich bald die Sache entscheiden, da die vorliegenden sehr viele Deutungen zulassen; denn wenn die Base kein Piperidin sein sollte, drängt sich unwillkürlich die Vermuthung auf, es könnte ein Methylpyrrolidin vorliegen, da z. B. das  $\alpha$ -Methylpyrrolidingold nach Ladenburg<sup>1)</sup> bei 212° schmilzt.

Bologna, 21. April 1896.

## 222. J. U. Nef: Ueber die Einwirkung von Acylchloriden auf die Salze der Nitroparaffine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 28. April.)

In meiner Abhandlung »über die Constitution der Salze der Nitroparaffine«<sup>2)</sup> habe ich bemerkt, dass die Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze von Nitromethan und -äthan fortgesetzt werden. Hr. L. W. Jones hat sich nun seit beinahe zwei Jahren unter meiner Leitung mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Die Entdeckung von Isophenylnitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\ddot{\text{O}}\text{H}$ ,  
 $\ddot{\text{O}}$   
 von Hantzsch und Schultze<sup>3)</sup>, welche nur als eine schöne Bestätigung meiner Arbeiten über Nitroparaffine betrachtet werden kann, sowie auch ihre Mittheilung, dass sie weitere Versuche mit Nitrofettkörpern in Angriff zu nehmen gedenken, veranlassen mich, schon jetzt kurz die von Hrn. Jones erhaltenen Resultate mitzutheilen: Hr. Jones wird dann selbst später seine Versuche ausführlich publiciren.

### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan.

Bei der Behandlung von 20 g Natriumnitroäthan mit 28.8 g, einem Molekül, Benzoylchlorid entstehen, nach 2tägigem Stehenlassen bei 0°, folgende Producte, ganz gleich, ob man die Versuche in wässriger Lösung oder in absolut ätherischer Suspension ausführt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 356.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 288.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 639.

Neutraler Theil.	Löslich in $\text{NaHCO}_3$ .	Löslich in $\text{NaOH}$ .
$\text{CH}_3 \cdot \text{COCOC}_6\text{H}_5 \cdot \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ (Hauptproduct).	$\text{CH}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{NOCOC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} \cdot \text{NOCOC}_6\text{H}_5$
Dibenzoylacethydroxamsäure.	Benzoylacethydroxamsäure.	Benzoylbenzhydroxamsäure.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
Dibenzoylbenzhydroxamsäure.	Benzoëssäure.	Benzoëssäure.
Versuch I, 100 g Wasser 12.3 g	6.5 g	3.2 g
» II, 100 » » 18.0 »	—	7.2 »
» III, 100 » » 16.5 »	6.5 g	6.4 »
» IV, 135 » Aether 19.3 »	4.7 »	3.5 »

Der Versuch, der in absolut ätherischer Lösung ausgeführt wurde, soll hier etwas ausführlicher beschrieben werden (die anderen Experimente wurden in ganz ähnlicher Weise durchgearbeitet). Es findet sofort eine Reaction statt; die Lösung färbt sich zunächst grün und zuletzt nimmt sie eine rothbraune Färbung an. Benzoylchlorid ist nach 2 Tagen nicht mehr vorhanden. Der in Aether unlösliche Theil wog 13.5 g und bestand hauptsächlich aus Kochsalz (mit Spuren Natriumnitrit). Das ätherische Filtrat wurde durch 4tägiges Stehenlassen über Schwefelsäure im Vacuum von Aether und von regenerirtem Nitroäthan befreit. Das rückständige Oel wog 28.5 g, woraus sich, da kein gasförmiges Product gebildet wird, ein Verlust von 6.8 g Material berechnet, welches wahrscheinlich gänzlich auf Nitroäthan zu rechnen ist, dessen Gegenwart nach dem Verdunsten des Aethers deutlich durch den Geruch zu erkennen war.

Das Oel, 28.5 g, wurde zunächst in Aether aufgenommen und dann mit 100 ccm kalter Natriumbicarbonatlösung (10 pCt.) behandelt.

Benzoylacethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ . Die erhaltene Bicarbonatlösung wurde sofort mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und darauf mit Aether extrahirt; es wurden 4.7 g fester Rückstand erhalten, welcher aus 2.8 g Benzoëssäure und aus 1.9 g Benzoylacethydroxamsäure bestand. Die Trennung dieser Körper gelang leicht durch Auskochen mit heissem Ligroin (Sdp. 70–80°), worin nur die erstgenannte Substanz sich auflöst. Die Benzoylacethydroxamsäure wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt; sie ist dimorph; der grösste Theil krystallisirt aus Aether in wasserhellen messbaren Krystallen vom Schmp. 98–99°; die ätherischen Mutterlaugen, mit Ligroin (Sdp. 40–60°) versetzt, liefern klare durchsichtige Krystalle vom Schmp. 69–70°; beim Aufbewahren aber werden diese allmählich matt und zerfallen dann in ein weisses Pulver, welches bei 98° schmilzt und beim Umkrystallisiren aus Aether nur die höher schmelzenden (98–99°) Krystalle liefert. Genau dieselben Erscheinungen wurden bei der synthetisch dargestellten Benzoylacethydroxamsäure beobachtet (s. unten).

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ .

Procenle: C 60.33, H 5.02, N 7.83.

Gef. » » 60.27, » 5.15, » 8.16.

Dass die erhaltene Substanz wirklich mit Benzoylacethydroxamsäure identisch ist, wurde durch ihre Synthese aus Acethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} : \text{NOH}$ , und Benzoylchlorid, nach der Banmannschen Methode, festgestellt. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ und das erhaltene Product zeigte sich bei sorgfältigem Vergleich als vollkommen identisch mit dem aus Natriumnitroäthan erhaltenen Körper: es wurden ebenfalls die oben erwähnten beiden Modificationen erhalten, und die niedrig, bei  $69-70^\circ$ , schmelzende Form verwandelte sich beim Aufbewahren langsam in die andere Form.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ .

Procente: N 7.83.

Gef. » » 7.90.

Die oben erwähnte, mit Bicarbonat behandelte ätherische Lösung wurde nun mit 100 ccm kalter zehnprocentiger Natronlauge gewaschen; die roth gefärbte alkalische Lösung gab beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether 3.5 g Material, welches aus 0.4 g Dibenzhydroxamsäure, Schmp.  $151^\circ$ , und aus 3.1 g Benzoësäure bestand (durch Lösen in Natronlauge und Sättigen mit Kohlensäure getrennt). Die Gegenwart von Spuren von Aethylnitrolsäure und von Acethydroxamsäure wurde nachgewiesen. Es wird unten klargelegt, dass die mit Natronlauge erhaltenen Producte nicht in dem ursprünglichen Reactionproduct als solche vorhanden waren, sondern dass sie aus dem neutralen Hauptproducte durch die Behandlung mit Aetzkali entstanden sind.

Neutraler Theil, Hauptreactionproduct. Die ätherische mit Alkalien behandelte Lösung giebt nun, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers bei vermindertem Druck, eine grosse Menge eines neutralen Oeles (19.3 g) — das Hauptproduct der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan. Dasselbe besitzt folgende Eigenschaften: zersetzt sich beim Destilliren selbst unter vermindertem Druck; unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien, wird aber beim Liegenlassen mit verdünnten Aetzkalken langsam in Diacylhydroxamsäure und in Monoacylhydroxamsäure nebst Benzoësäure zersetzt. Concentrirte Salzsäure spaltet es in Benzoësäure, Essigsäure und Hydroxylamin (nebst Spuren Salmiak). Alkoholisches Kali (2.3 g Aetzkali enthaltend) spaltet es (6.2 g) in der Kälte unter Bildung von Dibenzhydroxamsäure (1 g vom Schmp.  $153-155^\circ$  auch analysirt), von Benzoylacethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , 1.4 g, wovon 1 g bei  $98^\circ$  schmolz und 0.4 g bei  $67-70^\circ$  (d. h. es entstehen beide Modificationen), von Benzoësäure 1.6 g und von Benzoëäther 2.7 g.

Die wässrige Lösung zeigte die Gegenwart von Acethydroxamsäure, doch konnte die Menge derselben nicht quantitativ bestimmt

werden wegen Mangel einer zweckmässigen Methode. Aethylnitrolsäure war nur in Spuren gebildet worden.

Durch diese Thatsachen wird es klar, dass das neutrale Oel aus einem Gemisch von viel Dibenzoylacethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCOC}_6\text{H}_5 : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , und von dibenzoylirter Benzhydroxamsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{COCOC}_6\text{H}_5 : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , besteht. Die Entstehung des letzteren Körpers erklärt sich leicht durch eine Verdrängung der Acetylgruppe in der Benzoylacethydroxamsäure durch Benzoyl.

Die Resultate der drei Versuche über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan in wässriger Lösung sind oben in der Tabelle kurz angegeben. In diesen Fällen wurde immer eine kleine Menge Benzoyläthylnitrolsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , erhalten,  $\text{NO}_2$

welche sich beim Stehenlassen des ursprünglichen Oels in Krystallen vom Schmp.  $133^\circ$  ausschied.

Die bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan erhaltenen Resultate erklären sich sehr einfach und ungezwungen in folgender Weise: es entsteht zunächst, unter directem Ersatz des Metalls durch Benzoyl, das Product  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5$ ; dieses

zerfällt nun, als ein Derivat der Salpetersäure,  $\text{O} : \text{N} \cdot \text{OH}$ , bei  $0^\circ$

spontan, durch intramolekulare Oxydation in Benzoylacethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \text{COH} : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , welche, als starke Säure, vorhandenes Natriumnitroäthan, unter Regenerirung von Nitroäthan und Bildung des Natriumsalzes von Benzoylacethydroxamsäure, zersetzt; das zuletzt genannte Salz wird dann einfach durch Benzoylchlorid in Dibenzoylacethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCOC}_6\text{H}_5 : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , übergeführt. Ein kleiner Theil der gebildeten Benzoylacethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , wird aber, unter Verdrängung der Acetylgruppe durch überschüssig vorhandenes Chlorbenzoyl, in Dibenzhydroxamsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{COH} : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , übergeführt, welche, in der Form des Natriumsalzes, mit Chlorbenzoyl die dibenzoylirte Benzhydroxamsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{COCOC}_6\text{H}_5 : \text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , liefert.

Die Vorgänge, die bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumnitroäthan stattfinden, sind noch nicht vollständig ausgearbeitet; es entstehen wahrscheinlich, aber in untergeordneter Menge, Derivate der Carbäthoxyacethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \text{COH} : \text{NOCOOC}_2\text{H}_5$ . Diese Substanz ist synthetisch dargestellt worden aus Acethydroxamsäure und Chlorkohlensäureäther. Prachtvolle lange Nadeln aus Aether-Ligroin vom Schmp.  $71-72^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ .

	Procente: N 9.52.
Gef.	» » 9.53.

Das Hauptproduct bei der erwähnten Reaction ist aber Carbäthoxyäthylnitrolsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{NO}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : \text{NOCOOC}_2\text{H}_5$ . Diese Substanz wurde

ferner synthetisch aus Aethylnitrolsäure und Chorkohlensäureäther, nach der Methode von Baumann, dargestellt. Gelbliches Oel vom Sdp. 143—144° bei 17 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$ .

Procente: C 34.09, H 4.54.

Gef. » » 34.60, » 4.54.

Die Bildung dieser Substanz bei obiger Reaction ist ebenfalls auf eine intramolekulare Oxydation des primär entstehenden Körpers  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{COOC}_2\text{H}_5$  zurückzuführen.

Sobald Hr. Jones diese Versuche vollendet, sowie auch namentlich das Verhalten von Natriumnitromethan gegenüber Benzoylchlorid und Chlorkohlensäureäther genau studirt hat, wird er alle seine Resultate ausführlich in den Ann. d. Chem. publiciren.

Wie man sieht, ist die weitere Chemie der Nitroparaffinsalze resp. deren Aether nichts als ein Studium von eigenthümlichen Fällen von intramolekularen Oxydationen; die Substanzen sind als Derivate der

Salpetersäure,  $\text{O} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{OH}$ , resp. deren Salze zu betrachten, in welcher ein Sauerstoffatom durch ein zweiwerthiges organisches Radical, wie  $\text{CH}_2 :$ ,  $\text{RCH} :$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} :$ , ersetzt ist; diese Substanzen existiren deshalb nur unter grosser Spannung, und es ist nicht zu verwundern, dass eine ganze Anzahl derselben spontan, selbst bei 0°, unter intramolekularer Oxydation zerfällt.

In einigen Fällen, so z. B. beim Nitrocyanacetamid, ist der Aether  $\text{H}_2\text{NOC} \overset{\text{CN}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{OC}_2\text{H}_5$  als ein verhältnissmässig beständiges

Product isolirt worden<sup>1)</sup>; dasselbe gilt für das von Hantzsch und Schultze entdeckte Isophenylnitromethan<sup>2)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{OH}$ , wäh-

rend die entsprechenden Fettkörper  $\text{CH}_2 : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{OH}$  resp.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{OH}$

bei gewöhnlicher Temperatur spontan durch intramolekulare Oxydation zerfallen<sup>3)</sup>. Die Salze der Nitroparaffine dagegen,  $\text{RCH} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \text{ONa}$ ,

sind, genau wie diejenigen der Salpetersäure, viel beständiger als die entsprechenden freien Säuren oder deren Aether.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 287, 331.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 699.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 280, 265—269, 281.

Es scheint mir überhaupt, dass die von Hantzsch und Schultze<sup>1)</sup> vorgeschlagene Formel für diese Salze,  $\text{RCH} \cdot \text{NO Na}$ , sowie auch

die für Isophenylnitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{NOH}$ , durch die von mir<sup>2)</sup>

und von Hrn. Jones entdeckten merkwürdigen intramolekularen Oxydationen vollständig ausgeschlossen ist, und zweifle ich nicht im Geringsten, dass die genannten Chemiker bei genauer und gerechter Berücksichtigung unserer Versuche zu demselben Schluss kommen müssen.

Es giebt in der Literatur eine ganze Anzahl Beobachtungen, welche nur auf eine intramolekulare Oxydation von Nitrokörpern zurückzuführen sind, so z. B. die von Baeyer und Drewson beobachtete Bildung von Indigo aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton resp. Aldehyd mittels Alkalien<sup>3)</sup>, sowie auch diejenige von Engler und Dorant<sup>4)</sup> aus *o*-Nitrobenzylidenacetophenon im Sonnenlicht; ferner die von O. Fischer und Hepp beobachtete Entstehung von Dinitrostilben aus Nitrotoluol und methylalkoholischem Kali<sup>5)</sup> u. a. dgl. m. Dass die Verhältnisse beim Nitramid resp. bei dessen Alkyl- und Alphylderivaten,  $\text{RNH} \cdot \text{NO}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NO}_2$ , genau dieselben sind wie bei den Nitroparaffinen liegt auf der Hand und ist ohne weiteres verständlich.

Schliesslich seien hier nur noch einige Bemerkungen erlaubt betreffs der Erörterungen V. Meyer's<sup>6)</sup> über meine frühere Arbeit über Nitroparaffine: es ist zu bedauern, dass V. Meyer, wie es scheint, sich nicht die Mühe genommen hat, diese Arbeit sorgfältig zu lesen; er sagt (S. 3157), dass ich mir widerspreche betreffs der Zersetzung des Natriumnitromethans durch Säuren. Dies ist nicht richtig, wovon jeder sich überzeugen kann. Ich habe ferner gezeigt, dass man unter ganz bestimmten Bedingungen aus Natriumnitromethan und -äthan einen erheblichen Theil als freie Nitrokörper regeneriren kann (S. 270, 274); die späteren Versuche V. Meyer's (S. 203—204) sind deshalb einfach als eine Bestätigung meiner Versuche zu betrachten. Die Gründe hierfür sind auch ganz klar: die

zunächst mittels Säuren entstehenden Körper,  $\text{CH}_2 : \text{NOH}$  resp.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$  (vergl. Ann. d. Chem. 280, 269, 281), gehen, bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 699.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 264—289.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 2860.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 2499.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2231.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 3156—3158; 28, 202—204.

sehr niederer Temperatur und bei Abwesenheit von überschüssiger Säure, in gewöhnliches Nitromethan resp. Nitroäthan über, bevor sie sich durch intramolekulare Oxydation zersetzen können.

V. Meyer berücksichtigt ferner garnicht alle meine übrigen Versuche, wie z. B. die Einwirkung von Jodalkylen auf Dinitroäthansilber und auf Nitrocyanacetamidsilber (fulminursaures Silber), welche die Frage nach der Constitution der Salze viel schärfer beweisen; ferner wird die Bildung von Knallquecksilber aus Natriumnitromethan und Sublimat nicht erwähnt, ebenfalls nicht die Thatsache, dass Nitroäthanquecksilberchlorid niemals in Nitroäthan zurückgeführt werden kann.

Die Frage nach der Constitution der Salze der Nitroparaffine betrachte ich als endgültig erledigt; dass dies noch nicht allgemein acceptirt wird, beruht nicht auf der Unsicherheit der experimentellen Beweise, sondern nur auf der Macht einer alten Auffassung<sup>1)</sup>.

## 223. Heinrich Goldschmidt und Otto Girard: Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt von Hrn. S. Gabriel.)

Die Versuche, die ich hier mittheile, sind grösstentheils schon vor vier Jahren ausgeführt worden<sup>2)</sup>. Sie schliessen sich an die Versuche über Aldoxime an, die vor einiger Zeit veröffentlicht wurden<sup>3)</sup>. Ich will die Veröffentlichung der Arbeit nicht mehr zurückhalten, weil sie mir sehr wohl geeignet erscheint, unrichtige Meinungen über den Werth der kryoskopischen Methode zum Nachweis hydrolytischer Spaltungen und über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren, wie sie in der letzten Zeit geäussert wurden, zu corrigiren.

Um die Hydrolyse eines Salzes einer schwachen Säure zu bestimmen, lassen sich verschiedene Methoden anwenden. Wohl die genaueste wäre die auf Anwendung der Leitfähigkeit basirte, wenn man den sinnreichen Kunstgriff benutzt, mittels dessen Bredig<sup>4)</sup> die Hydrolyse einiger Chlorhydrate von Anilinbasen und des salzsauren Betaïns bestimmt hat.

Eine andere Methode hat vor einigen Jahren Shields<sup>5)</sup> veröffentlicht. Er berechnete den Grad der hydrolytischen Spaltung einiger

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 271

<sup>2)</sup> Girard, Dissertation, Zürich 92.

<sup>3)</sup> Goldschmidt u. Röder, diese Berichte 28, 2013.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 321.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 167.