

**421. A. Hantzsch und Otto W. Schultze: Ueber Isomerie  
der Nitrokörper.**

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie wir kürzlich publicirt haben<sup>1)</sup>, besteht das Phenylnitromethan in zwei Isomeren, deren bisher bekannte Eigenschaften und Unterschiede, in Folgendem kurz zusammengefasst, ohne Schwierigkeit auf Structurisomerie zurückgeführt werden können:

1. Echtes Phenylnitromethan  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ ; flüssig, in freiem Zustand stabil, ohne Eisenchloridreaction, nicht direct Salze bildend, jedoch durch Alkalien isomerisirbar zu

2. Isophenylnitromethan  $C_6H_5 \cdot (CHNO) \cdot OH$ , höchst wahrscheinlich von der Structurformel  $C_6H_5 \cdot CH - N \cdot OH^2)$ ; fest; mit rothbrauner



Eisenchloridreaction; in Form von Salzen, d. i. in alkalischer Lösung ausschliesslich stabil, aber in freiem Zustande labil und alsdann sehr leicht in den normalen Nitrokörper zurückgehend.

Wir erwähnen zunächst gern, dass zufolge einer gefälligen Privatmittheilung und einer inzwischen auch erschienenen Notiz<sup>3)</sup>, auch Holleman das neue Isomere, den festen Isokörper, bereits vor Erscheinen unserer ersten Publication erhalten und analysirt hat; sodann theilen wir im Einverständniss mit Hrn. Holleman unsere ausführlicheren Beobachtungen über phenylirte Nitromethane mit.

Den Eigenschaften des Isonitrokörpers sei nur hinzugefügt, dass das frisch dargestellte Präparat bei raschem Erhitzen bei  $84^\circ$  schmilzt. Der früher zu  $74-76^\circ$  angegebene Schmelzpunkt ist indess nicht auf mangelnde Reinheit des Präparates zurückzuführen, sondern darauf, dass dasselbe nicht unmittelbar nach seiner Bereitung, sondern erst nach einigen Stunden Stehens im Exsiccator untersucht worden war, und sich hierbei bereits spurenweis zu dem obigen echten Nitrokörper isomerisirt hatte.

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

<sup>2)</sup> Bezüglich der Gründe, aus welchen ich diese Formel gegenüber der

von Nef u. a. vertretenen Formel  $C_6H_5 \cdot CH : N \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$  vorziehe, verweise

ich auf meine demnächst in den Annalen erscheinende Abhandlung: «Zur Isomerie der Verbindungen  $N_2O_2H_2$ .» Uebrigens ist diese Frage für die meisten hier folgenden Entwicklungen nicht wesentlich.

<sup>3)</sup> Waarnemingen over phenylnitromethaan. Acad. der Wissenschaften zu Amsterdam.

Von den Salzen des Isophenylnitromethans ist am charakteristischsten das

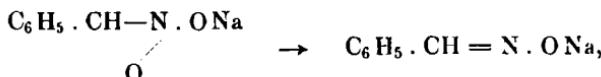
**Kupfersalz** ( $C_6H_5CHNO \cdot O)_2Cu$ , braunrothe Fällung, durch Kupferacetat sowohl aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes, als auch aus der frisch bereiteten alkoholischen Lösung des freien Iso-nitrokörpers erhältlich, in letzterem Falle in besonders schön ausgebildeten seideglänzen Nadeln. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse: Ber. Procente: Cu 18.81.

Gef. » » 18.93.

Aehnliche Fällungen erhält man mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat in Form weisser Nadeln. Das Silbersalz bräunt sich aber sehr leicht und scheidet beim Versuch des Umkristallisiren metallisches Silber ab.

Durch Reduction des Isophenylnitromethans, bezw. seines Natriumsalzes, entsteht Benzaldoxim:



und zwar durch anhaltende Digestion der alkalischen Lösung des Nitrokörpers mit Natriumamalgam oder Zinkstaub. Die Reaction verläuft nicht glatt; man säuert an, extrahirt mit Aether und fällt aus dieser scharf getrockneten Lösung durch Salzsäuregas Benzaldoxim-chlorhydrat. Das aus letzterem, auf bekannte Weise isolirte Benzaldoxim  $C_6H_5 \cdot C.H \cdot N.OH$  schmilzt scharf bei  $130^\circ$  (bisherige Angabe  $128-130^\circ$ ) und ist vollständig haltbar.

Eigenthümlich für das Isophenylnitromethan, aber auch für alle Isonitrokörper bezw. deren Salze, ist eine merkwürdige Farben-reaction: Digerirt man sie in ätherischer Lösung oder Suspension mit trockenem Chlorwasserstoffgas oder auch mit Acetylchlorid, so entsteht eine himmelblaue Färbung, die namentlich beim Erwärmern sehr deutlich hervortritt. Der so entstandene sehr vergängliche farbige Körper konnte bisher noch nicht gefasst werden.

Ferner haben wir, da das echte Phenylnitromethan ölig und deshalb nicht scharf zu charakterisiren ist, zum Zweck eines möglichst genauen Vergleichs der Isomerie, nach einem aromatischen Nitroäthan gesucht, dessen Isomere beide krystallisiren. Dies ist der Fall für die *p*-Bromderivate. Zu ihrer Darstellung wurde ausgegangen von

*p*-Brombenzylbromid Br.  $C_6H_4 \cdot CH_2Br$ . Käufliches Para-bromtoluol, bekanntlich ein Gemisch von *o*- und *p*-Derivat, wurde nach der Methode von Schramm bromirt, deren grösster, aber unvermeidlicher Uebelstand in dem furchtbar zu Thränen reizenden Geruch der Brombenzylbromide liegt. Das gesuchte *p*-Derivat wird aus dem Browirungsgemisch sofort rein vom Schmp.  $61^\circ$ , und

in einer Ausbeute von etwa 15 pCt. erhalten. Durch Aufkochen mit der berechneten Menge von Jodkalium in wässrig-alkoholischer Lösung und nachherigen Zusatz von Wasser fällt das noch nicht beschriebene *p*-Brombenzyljodid, Br. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.J, vom Schmp. 80—81°; letzteres wurde durch Digestion mit Silbernitrit in der von uns genau schon früher beschriebenen Weise direct übergeführt in

*p*-Bromphenylnitromethan, Br. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, und zwar in einer sehr befriedigenden Ausbeute. Während das bromfreie Benzyljodid nur etwa 30 pCt. Phenylnitromethan liefert, erzeugt das bromirte Derivat 65—70 pCt. des bromirten Nitrokörpers, so dass nur etwa ein Drittel in Form des isomeren Nitrits verloren geht. Aus dem direct erhaltenen Reactionsproduct wurde durch Eintragen in etwa vier prozentiges Natriummethylat der Nitrokörper in Form seines Natriumsalzes isolirt. Aus dessen wässriger Lösung fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd, indess langsam und unvollständig,

Echtes Bromphenylnitromethan, Br. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>, welches bequemer aus dem Isokörper durch spontane Isomerisation im Verlaufe einiger Stunden zu erhalten ist. Es schmilzt bei 60°, bildet grosse glänzende Krystalle und lässt sich bequem aus allen organischen Lösungsmitteln umkrystallisiren. In Wasser löst es sich, wie zum Zwecke der später folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen ermittelt wurde, sehr wenig, immerhin aber doch merklich auf; 100 g Wasser von 0° lösen etwa 0.008 g des echten Nitrokörpers.

Analyse: Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrNO<sub>2</sub>.

Procente: N 6.48.

Gef.      »      » 6.46.

Br. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.HC—N.OHa,  
Iso-Bromphenylnitromethan,  
O

durch Salzsäure aus dem Natriumsalz fällbar, aus Benzollösung durch Zusatz von Petroläther in Form von Nadeln auskristallisirend, schmilzt bei 89—90°, giebt eine braunrothe Eisenchloridreaction, die indess nicht ganz so intensiv wie die des bromfreien Isonitrokörpers ist, und löst sich in Wasser etwa 7 Mal so leicht, wie der echte Nitrokörper: 100 g bei 0° durch Röhren mit überschüssigem, frisch dargestellten Isonitrokörper hergestellter Lösung enthalten etwa 0.056 g. Auf grosse Genauigkeit können diese Bestimmungen wegen der leichten Isomerisation des Isokörpers zum normalen Nitrokörper natürlich keinen Anspruch machen. Das Bromphenyl-Isonitromethan scheint noch rascher spontan in das echte Bromphenylnitromethan überzugehen als das bromfreie Product; wenigstens war der bei 90° schmelzende Isokörper nach etwa halbtägigem Aufbewahren im Exsiccator regelmässig in den bei 60° schmelzenden Nitrokörper umgewandelt. Löslich

nicht nur in Natronlauge, sondern im Gegensatz zum isomeren Nitrokörper, auch in Soda.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6BrNO_2$ .

Procente: N 6.48.

Gef.      »      » 6.48.

### Verhalten der isomeren Nitrokörper gegen Phenyl-isocyanat.

Dieses von H. Goldschmidt eingeführte vortreffliche Reagenz auf Hydroxylgruppen bei vielen sogen. tautomeren Verbindungen hat sich auch hier bewährt; freilich reagirt es hier in etwas anderem Sinne.

Die beiden echten Nitrokörper werden vom Isocyanat auch nach sehr langer Berührung und bei gelindem Erwärmen gar nicht angegriffen; höchstens dass sich durch den kaum völlig zu vermeidenden Ausschluss von Feuchtigkeit eine Spur von Diphenylharnstoff bildet.

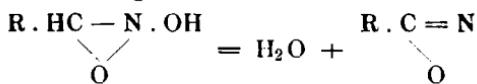
Die beiden Isonitrokörper reagiren dagegen, in Benzol- oder Chloroformlösung schon bei  $0^\circ$  langsam, bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter starker Erwärmung mit Phenylisocyanat. Das sofort ausfallende krystallinische Product ist indess nicht, wie sonst in der Regel, ein durch Addition gebildetes Derivat der Phenylcarbamsäure, sondern nichts anders als Diphenylharnstoff.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}O_2N$ .

Procente: C 74.10, H 5.66, N 13.20.

Gef.      »      » 74.34, » 6.23, » 13.08.

Das Isocyanat hat also dem ursprünglichen wie dem bromirten Isonitrokörper einfach Wasser entzogen und mit letzterem in bekannter Weise Diphenylharnstoff gebildet. Hierbei müssen natürlich aus den Isonitrokörpern noch andere Producte entstehen. In der That hinterbleiben in der Mutterlauge ölige, anscheinend ziemlich widerstandsfähige Substanzen, deren nähere Untersuchung zeigen wird, ob sie die gemäss der Gleichung:



zu erwartenden Isomeren der Isocyanäureäther darstellen.

Jedenfalls ist das Verhalten der Isonitrokörper gegen Phenylisocyanat ebenso wie das gegen Alkalien mit der Hydroxylformel der neuen Isomeren in bester Uebereinstimmung.

### Gegenseitige Umwandlungen der isomeren Nitrokörper.

Die in unserer ersten Mittheilung nur kurz angedeuteten Isomerisationsbedingungen sind jetzt von uns genauer präcisirt worden. Von hervorragendem diagnostischem Werth zur Unterscheidung und zum Nachweis der beiden structurisomeren Nitrokörper ist auch hier, genau wie bei den structurisomeren Ketonen und Enolen  $CO \cdot CH_3$  und

$\text{COH:CH}$  nach Claisen und W. Wislicenus die Eisenchlorid-reaction. Das Fehlen derselben bei den nicht hydroxylhaltigen, indifferenten (nicht sauren) echten Nitrokörpern und ihr Vorhandensein bei den hydroxylhaltigen, sauren Isonitrokörpern gestattet zugleich, die Isomerisation qualitativ sehr scharf zu verfolgen. Bedingung ist nur, dass diese Reaction in möglichst neutraler oder schwach essig-saurer Lösung ausgeführt werde, da sie bei Anwesenheit starker Mineralsäuren überhaupt nicht auftritt.

A. Isomerisation der säureartigen Isonitrokörper zu den indifferenten echten Nitrokörpern,



a) Im festen Zustand. Sowohl beim Isophenylnitromethan als auch beim *p*-Bromkörper scheint die Rückverwandlung in den tiefer schmelzenden, bezw. flüssigen Nitrokörper augenblicklich, wenn auch sehr langsam zu beginnen. Das erste Zeichen hierfür ist das Unschärferwerden, bezw. Sinken der Schmelzpunkte; alsdann wird das Isonitrophenylmethan klebrig, und nach einigen Tagen völlig flüssig, während der *p*-Bromkörper vom Schmp.  $90^\circ$  schon höchstens nach 12 Stunden den Schmp.  $60^\circ$  des echten Nitrokörpers erreicht. Gleichzeitig vermindert sich die Intensität der Eisenchloridreaction bis zum völligen Verschwinden. Diese Umlagerung geht ebenso an der Luft wie im Exsiccator über Kali oder Schwefelsäure vor sich.

Vom einfachen Isophenylnitromethan scheint eine geringe Menge in anderer Weise zersetzt zu werden; denn das so regenerierte echte Phenylnitromethan besitzt eine etwas dunklere Farbe, einen etwas fremdartigen Geruch, und meist auch eine sehr schwach saure Reaction. Vielleicht, dass hier, ähnlich den Beobachtungen von Claisen und W. Wislicenus<sup>1)</sup> saure Nebenproducte die Umwandlung als Katalysatoren beschleunigen. Indess scheinen sich doch auch ganz reine Präparate nicht intact zu halten. Denn der bromirte Isonitrokörper liefert völlig glatt, ohne Nebenreactionen, den scharf bei  $60^\circ$  schmelzenden echten Nitrokörper. Unter Wasser, bezw. unter verdünnten Säuren werden die Isonitrokörper noch rascher als in trocknem Zustande isomerisiert.

b) Die Isomerisation in Lösung ist sowohl von der Concentration als auch von der Natur des Lösungsmittels abhängig, und zwar fast genau in derselben Weise, wie dies W. Wislicenus für die Isomerisation der Phenylformylessigäther fand. Concentrirtere Lösungen sind, entsprechend ihrem grösseren Gehalt an activem Stoff, wenigstens insofern als haltbarer zu bezeichnen, als die Eisenchlorid-Reaction langsamer verschwindet, als bei verdünnteren.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 29 und diese Berichte 28, 770.

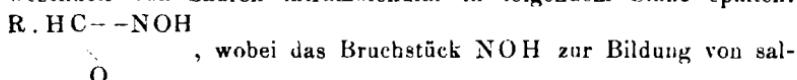
Wichtiger ist der Einfluss des Lösungsmittels. Wässrige annähernd gesättigte Lösungen der Isonitrokörper verlieren ihre Eisenchlorid-Reaktion bei mittlerer Temperatur nach etwa einer, bei  $0^{\circ}$  nach etwa 4 Stunden; sie werden hierbei gleichzeitig trüb, da der gebildete echte Nitrokörper nach den obigen Löslichkeitsbestimmungen in Wasser erheblich schwerer löslich ist.

Andere Lösungsmittel conserviren das Isoderivat besser, mit Ausnahme von Eisessig, in welchem die Eisenchlorid-Reaction außerordentlich rasch verschwindet. Vergleicht man dagegen andere Lösungen der Isonitrokörper von gleicher Concentration und ordnet diese einschliesslich des Wassers indifferenten Lösungsmittel nach der Geschwindigkeit, mit der die Eisenchlorid-Reaction verschwindet, also nach ihrer beschleunigenden Kraft der Isomerisation, so erhält man folgende Skala der Wirksamkeit:

Wasser — Alkohol — Aether — Benzol — Chloroform.

Das Wasser beschleunigt also am meisten, es folgt der Alkohol, und hierauf der auch noch nach dem Typus des Wassers gebaute Aether; dann der ungesättigte Kohlenwasserstoff und endlich das gesättigte Methanderivat. Diese Reihenfolge, obgleich nur durch qualitative Versuche festgestellt, ist somit dieselbe, welche W. Wislicenus<sup>1)</sup> für die wechselseitige Isomerisation der beiden isomeren Formylphenylessigäther quantitativ gefunden hat, und die nach seinem Hinweis mit der dissociirenden Kraft und der Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels in Beziehung steht. Damit stimmt überein, dass Säuren (und auch Eisessig) die Umlagerung in den echten Nitrokörper noch mehr beschleunigen.

Völlig glatt isomerisiren sich übrigens die Isonitrokörper zu den echten Nitrokörpern nicht unter allen Umständen. Denn wie sich bei den später folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen herausgestellt hat, enthalten die aus gleichmolekularen Mengen von Natriumsalz und Salzsäure bereiteten Lösungen nach einiger Zeit eine geringe Menge von salpetriger Säure, und zwar die des Bromderivates mehr, als die der bromfreien Muttersubstanz. Die Bildung von Nebenprodukten dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die aromatisirten Nitroparaffine, wenn auch nur ganz untergeordnet, sich bei Anwesenheit von Säuren intramolekular in folgendem Sinne spalten:



welche in etwas anderer Form, zuerst von Nef am Nitromethan<sup>2)</sup> beobachtet worden ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 191, 179.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 263.

B. Zur Umkehrung dieses Vorganges, der Isomerisation der indifferenten echten Nitrokörper zu den säureähnlichen Isonitrokörpern ist nur hinzuzufügen, dass die im freien Zustand völlig stabilen Nitrokörper unter dem Einflusse des Alkalis mit einer ausserordentlich grossen und nicht direct verfolgbaren Geschwindigkeit, also momentan isomerisiert werden. Dies wird schon dadurch ange deutet, dass die gegen Eisenchlorid unempfindlichen Lösungen der Nitrokörper in indifferenten Flüssigkeiten die Reaction sofort zeigen, wenn sie, selbst bei  $0^{\circ}$ , erst mit etwas Alkali und dann mit etwas Essigsäure versetzt werden. Nun könnte man demgegenüber allerdings noch einwenden, dass durch das Alkali die Isomerisation ebenfalls nur langsam erfolge, und bei dem qualitativen Charakter der Eisenchloridreaction neben dem durch sie nachgewiesenen Isonitrokörper auch noch unveränderter echter Nitrokörper vorhanden sein könne. Man könnte ferner, was damit zusammenhängt, glauben, die beiden isomeren Nitrokörper seien Säuren, nur mit dem Unterschiede, dass der Isokörper im Vergleich zum echten Nitrokörper sehr viel stärker sei. Diese Annahme schien sogar gestützt zu werden durch das Verhalten der alkalischen Lösungen der Nitrokörper gegen Kohlensäure. Während, wie früher angegeben, die Natriumsalze des Phenylnitromethans und Bromphenylnitromethans durch Salzsäure sofort in Form der festen Isonitrokörper gefällt werden, wird gemäss der älteren Vorschrift zur Darstellung des Phenyluitromethans, durch Einleiten von Koblendioxyd, aber erst allmählich und unvollständig, der echte Nitrokörper gefällt, während aus den Mutterlaugen durch Mineralsäuren noch der Isonitrokörper niedergeschlagen wird. Man könnte darnach zu der Deutung verleitet werden, als ob die alkalische Lösung des Phenylnitromethans ein Gemisch der isomeren Salze  $C_6H_5(CHNO)_2Na$  und  $C_6H_5CHNaNO_2$  enthalte, als ob der echte Nitrokörper also ebenfalls eine Säure sei, welche nur als schwächer, bereits durch Kohlensäure ausgefällt werde, während der stärker saure Isonitrokörper erst durch Salzsäure verdrängt werde. Die unmittelbar folgenden, und gerade auch zur Entscheidung dieser Frage angestellten Leitfähigkeitsversuche beweisen indess direct das Unzulässige derartiger Annahmen und Vorstellungen, da sie darthun, dass der echte Nitrokörper völlig indifferent, also nicht einmal eine äusserst schwache Säure ist. Die obigen Erscheinungen können darnach nur so gedeutet werden: Die alkalischen Lösungen der Nitrokörper enthalten ausschliesslich die Salze der Isonitrokörper, also das Metall am Sauerstoff gebunden oder mit anderen Worten: der indifferenten echten Nitrokörper wird durch Alkali augenblicklich (d. i. im Moment des Gelöstwerdens) in Isonitrokörper verwandelt. Durch die sehr schwache Kohlensäure wird zuerst nur eine so geringe Menge des Isonitrokörpers in Freiheit gesetzt, dass sie sich in der Lösung bereits zum echten Nitrokörper

isomerisirt und alsdann als solcher ausscheidet. Durch diese Isomerisation wird aber ein indifferenter Stoff gebildet, dadurch das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure und Isonitrokörper bezw. ihren Salzen gestört, d. i. wiederum eine bestimmte (sehr geringe) Menge des letzteren durch die erstere verdrängt, u. s. w. Im Gegensatz hierzu wird durch überschüssige starke Säuren der Isonitrokörper augenblicklich und vollständig abgeschieden, so dass er nicht Zeit findet, sich in Lösung zu isomerisiren. Thatsache ist es jedenfalls, dass nicht nur die Natur der Säure, sondern mindestens ebenso sehr die Zeit des Ausscheidens bei diesem Vorgang eine Rolle spielt. Leitet man nämlich in die Lösung des Natriumsalzes einen mit sehr wenig Salzsäuregas beladenen Luftstrom, so fällt ein halbfestes Gemisch der beiden isomeren Nitrokörper aus.

Leitfähigkeitsbestimmungen  
der Salze und der freien isomeren Nitrokörper  
(ausgeführt von Hrn. W. Davidson).

Diesen Versuchen, welche für die Auffassung der Isomerie, und namentlich für die Entscheidung der Frage wichtig waren, ob die echten Nitrokörper Säuren oder indifference Stoffe sind, standen wegen der leichten, und wie es sich zeigte, unter gewissen Bedingungen nicht einmal glatten Isomerisation der Isonitrokörper einige Schwierigkeiten entgegen, welche indess von Hrn. Davidson überwunden worden sind.

Wir knüpften zunächst an die Beobachtung Holleman's<sup>1)</sup> an, welche zugleich den ersten indirekten Nachweis für die Existenz der säureähnlichen Isonitrokörper enthält: dass die Leitfähigkeit einer mit der äquivalenten Menge von Salzsäure versetzten Lösung von Nitrophenylnitromethannatrium sehr rasch abnimmt, entsprechend der Verwandlung des Isonitrokörpers in eine schlechter leitende Substanz, d. i. den echten Nitrokörper. Auffallend an diesem Versuche ist indess, dass die Leitfähigkeit von  $(NO_2 \cdot C_6H_4CHNO)ONa + HCl$ , die unmittelbar nach der Mischung  $\mu = 244.5$  betrug, ziemlich rasch bis auf  $\mu = 183.3$  sank, alsdann aber constant blieb, ohne bis zu der reinen Kochsalzlösung ( $\mu = 112.5$ ) herabzugehen. Man hätte hierdurch zu der Annahme verleitet werden können, dass der durch Isomerisation gebildete echte Nitrokörper doch leite, also eine Säure sei; wennschon eine schwächere, als der ursprünglich vorhandene Isonitrokörper. Allein die Differenzen der Leitfähigkeitszahlen sind anders zu erklären, wie sich aus den folgenden Versuchen ergiebt, die von Hrn. Davidson auf analoge Weise mit dem Natriumsalz des Iso-phenylnitromethans und des *p*-Bromderivates angestellt wurden.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 121.

### A. Versuche mit Phenyl-Isonitromethannatrium.

Zur Orientirung wurde zunächst die Leitfähigkeit des reinen Natriumsalzes an sich bestimmt, und zwar, da die nachherige Untersuchung der mit 1 Mol. Salzsäure versetzten Lösungen zum Theil bei 25°, zum Theil aber wegen der grossen Geschwindigkeit der Isomerisation auch bei 0° ausgeführt wurden, ebenfalls bei diesen zwei Temperaturen:

$$\begin{aligned} \text{Bei } 0^\circ \text{ und } v = 32 \text{ gef. } \mu_1 &= 38.5, \mu_2 = 38.9. \\ \gg 25^\circ \quad \gg \quad v = 32 \quad \gg \quad \mu &= 75.8. \end{aligned}$$

Die Leitfähigkeit war auch nach einiger Zeit noch dieselbe, das Salz also in wässriger Lösung intact geblieben.

Leitfähigkeit von  $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot O Na + HCl$  bei 0°.



Gleichmolekulare Lösungen der Componenten von der Verdünnung  $v = 32$  wurden möglichst bei 0° gemischt und dadurch auf die Verdünnung  $v = 64$  gebracht. Hierbei war eine Temperaturerhöhung auf etwa 2° nicht zu vermeiden. Nach der Mischung wurde die Leitfähigkeit möglichst bald in bestimmten Zeitintervallen gleichzeitig mit der Temperatur bestimmt; die geringen Correcturen in Folge der anfangs etwas erhöhten Temperatur sind in der folgenden Tabelle von den Werthen der Leitfähigkeit bereits in Abzug gebracht:

Nach 3 Minuten $\mu = 63.6.$	Nach 60 Minuten $\mu = 63.7.$
» 5 » $\mu = 68.1.$	» 95 » $\mu = 62.7.$
» 20 » $\mu = 67.0.$	» 145 » $\mu = 62.1.$
Nach 180 Minuten $\mu = 62.0;$ constant.	

Die Leitfähigkeit, die unmittelbar nach der Mischung, also beim Beginn der Isomerisation jedenfalls erheblich über 70 betragen hätte, war also im Verlaufe und bei Beendigung der Umlagerung auf 62 gesunken; sie blieb alsdann auch nach drei Stunden constant, obgleich bis dahin noch eine sehr schwache Eisenchloridreaction, Spuren des noch unveränderten Isonitrokörpers andeutend, nachzuweisen war. Aber auch bei unseren Versuchen sank sie nicht auf die des Kochsalzes, denn es wurde gefunden:

Für  $NaCl$  bei 0°  $v = 64, \mu = 60.$

Dieser constant bleibende Ueberschuss von 2 Einheiten ist indess nicht als die Leitfähigkeit des echten Nitrokörpers zu deuten: denn die durch Abscheidung des sehr schwer löslichen echten Phenylnitromethans etwas getrübte Flüssigkeit reagirte zwar so gut wie neutral, enthielt aber gewisse Mengen von salpetriger Säure, welche durch Jodkaliumstärke in essigsaurer Lösung nachgewiesen wurde. Das Auftreten dieser Säure bedeutet also das Vorhandensein einer Nebenreaction, der zufolge der Isonitrokörper unter den obwaltenden Bedingungen nicht glatt isomerisiert, sondern, wenn auch in sehr geringem Maasse,

gespalten und in gut leitende Elektrolyte d. i. wohl primär in  $C_6H_5 \cdot CHO$  und  $NOH$ , secundär in  $C_6H_5COOH$  und  $NO_2H$  übergeführt wird. Auf diese ist, wie die späteren Leitfähigkeitsbestimmungen beweisen, in der That das Plus von 2 Einheiten gegenüber der Kochsalzlösung zurückzuführen.

Bei  $25^\circ$  tritt diese Nebenreaction noch etwas mehr hervor; denn es betrug die Leitfähigkeit der vermischten Lösungen bei  $v = 64$ :

Nach 1 Minute	$\mu = 120.9$ .	Nach 15 Minuten	$\mu = 116.9$ .
» 3 »	$\mu = 118.2$ .	» 25 »	$\mu = 116.9$ .
» 9 »	$\mu = 117.2$ .		constant.

Die Differenz gegenüber der Leitfähigkeit einer gleichverdünnten Kochsalzlösung ( $NaCl \mu_{64}$  bei  $25^\circ = 110$ ) beträgt also fast 7 Einheiten; sie ist also selbst unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Leitfähigkeit bei  $25^\circ$  rund das Doppelte der Leitfähigkeit bei  $0^\circ$  beträgt, mehr als zweimal so gross, als die Differenz bei dem bei  $0^\circ$  ausgeführten Versuch. Die Menge der gebildeten salpetrigen Säure wurde hier durch Titration mit Thiosulfat nach Zusatz von Jodkalium und Essigsäure bestimmt; sie entsprach rund  $1/1700$  Normallösung.

Ein Vergleich beider Versuchszahlen zeigt ferner, wie ausserordentlich rasch die Geschwindigkeit der Isomerisation mit der Temperatur wächst: während die Leitfähigkeit bei  $0^\circ$  erst nach etwa 145 Minuten constant wurde, nahm sie bei  $25^\circ$  schon nach 15 Minuten nicht mehr ab. Der allein leitende Isokörper wird also bei  $25^\circ$  etwa zehnmal so rasch als bei  $0^\circ$  durch Isomerisation in den nicht leitenden echten Nitrokörper verwandelt.

#### B. Versuche mit *p*-Bromphenyl-Isonitromethannatrium in ganz derselben Weise angestellt, ergaben:

Leitfähigkeit des Salzes bei  $25^\circ$ :  $v = 32$ ,  $\mu = 73.6$ .  
 $v = 128$ ,  $\mu = 79.9$ .

Leitfähigkeit von  $C_6H_4Br \cdot CH \cdot N \cdot O Na + HCl$ ; wegen der ge-

O

geringeren Wasserlöslichkeit des bromirten Nitrokörpers nicht bei  $0^\circ$  und  $v = 64$ , sondern nur bei  $25^\circ$  und bei  $v = 256$  ausführbar; ergab

nach 1.5 Minuten	$\mu = 151.4$	nach 8.5 Minuten	$\mu = 130.7$
» 3.0 »	$\mu = 139.7$	» 22.0 »	$\mu = 129.2$
» 6.5 »	$\mu = 132.6$	» 45.0 •	$\mu = 129.5$

Alsdann blieb die Leitfähigkeit constant; die Lösung zeigte gleichzeitig keine Eisenchloridreaction mehr, reagierte sehr schwach sauer gegen empfindliches Lakmus und enthielt zufolge der Titration eine relativ bedeutende Menge von salpetriger Säure, die ca.  $1/350$  Normallösung entsprach. In Uebereinstimmung hiermit ist die Differenz gegenüber einer reinen Chlornatriumlösung ( $\mu_{256} = 114.4$ ) noch

bedeutender, als beim bromfreien Nitrokörper; sie beträgt hier 15, dort nur 7 Einheiten. Dies scheint, gerade auch mit Rücksicht auf die von Holleman mit dem nitrirtten Phenylnitromethan erhaltenen Resultate, darauf hinzudeuten, dass mit der Zunahme des negativen Charakters der Isonitrokörper die glatte Isomerisation immer mehr durch die oben bereits erwähnte Nebenreaction des intramolekularen Zerfalls gestört wird.

### C. Versuche mit den freien Nitrokörpern

wurden mit Rücksicht darauf, dass das echte Phenylnitromethan, weil flüssig, keine Garantien für absolute Reinheit bietet, mit den bromirten Nitrokörpern ausgeführt.

Leitfähigkeit von normalem Bromphenylnitromethan,  $C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . Reiner, bei  $60^\circ$  schmelzender Nitrokörper wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Leitfähigkeitswasser anhaltend geschüttelt und dann auf  $0^\circ$  abgekühlt:

Spec. Leitfähigkeit dieser Lösung bei  $0^\circ = 3.4 \times 10^{-6}$ ;

\* \* des Wassers »  $0^\circ = 2.5 \times 10^{-6}$ ;

woraus das wichtige Resultat folgt: Die Lösung des echten Nitrokörpers leitet so gut wie gar nicht besser als reines Wasser: der echte Nitrokörper ist nicht nur nicht eine sehr schwache, sondern überhaupt gar keine Säure.

Nachträglich wurde durch Aetherextraction des klaren Filtrates und Wägen des Rückstandes die Concentration bestimmt; 100 g der Lösung von  $0^\circ$  enthielten danach 0.0078 g Nitrokörper, oder die Lösung war rund  $\frac{1}{2780}$  normal, woraus sich berechnen würde:

$\mu_{2780}$  für die Lösung = 9.4,

"  $2780$  " das Wasser = 6.9,

welche minimale Differenz sehr wohl auf die Aufnahme von Lufthohlensäure beim Bereiten der Lösung zurückzuführen ist.

Die Leitfähigkeit des Iso-Bromphenylnitromethans,  $C_6H_4Br \cdot CH \cdot N \cdot OH$ , konnte wegen seiner rapiden Isomerisation



nach verschiedenen vergeblichen Versuchen nur folgendermaassen befriedigend bestimmt werden: Der bei  $0^\circ$  mit Salzsäure ausgefällt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschene Isonitrokörper wurde noch feucht in einer zur Lösung unzureichenden Menge von Leitfähigkeitswasser bei  $0^\circ$  mit einer Turbine verrührt. Aus dieser noch feste Substanz enthaltenen Flüssigkeit wurden von Zeit zu Zeit Proben zur Leitfähigkeitsbestimmung entnommen. Unter diesen Bedingungen wurde der Erwartung gemäss der durch die spontane Isomerisation des gelösten Isonitrokörpers zu erwartende Fehler dadurch compensirt, dass in dem Maasse, als der Isonitrokörper durch Isomerisation verschwand,

immer neue Mengen aus den suspendirten Partien in Lösung geben konnten. Dass der gebildete echte Nitrokörper auf die Leitfähigkeit keinen Einfluss hat, ergiebt sich aus der vorgebenden Bestimmung; dass letzterer die Löslichkeit des ersten nicht wesentlich beeinflussen kann, folgt aus der Theorie der Lösungen und wird vor allem durch die sehr constant bleibenden Werthe der Leitfähigkeit (s. unten) bewiesen. Nach den Messungen wurde in der ursprünglichen Lösung durch Filtriren und Ausäthern eines bestimmten Volums und Wägen des Rückstandes der Gehalt an gelöstem Isonitrokörper (der jetzt natürlich grösstenteils isomerisirt war) annähernd bestimmt. 100 g Lösung enthielt danach 0.057 g Isonitrokörper, woraus sich ergab:  $v = 388$ .

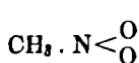
Nach 5 Minuten Rühren Leitfähigkeit $\mu$ = 23.2			
» 15 » » » $\mu$ = 29.4			
» 25 » » » $\mu$ = 30.2			
» 35 » » » $\mu$ = 30.4			
» 40 » » » $\mu$ = 30.8			
» 60 » » » $\mu$ = 30.5.			

Wie man sieht, bleiben die Werthe mit Ausnahme des ersten, der einer noch nicht gesättigten Lösung entspricht, vorzüglich constant. Die Untersuchung der Leitfähigkeit des Isokörpers bei verschiedenen Verdünnungen und damit die Berechnung einer Dissoziationsconstanten war natürlich wegen seiner Isomerisation nicht möglich; immerhin zeigt die obige Bestimmung:

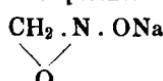
Isonitrokörper sind deutlich ausgesprochene Säuren, und zwar anscheinend sogar erheblich stärker als Essigsäure, jedesfalls aber unvergleichlich viel stärker als Kohlensäure.

Auf Grund dieser Ergebnisse glauben wir auch, in Uebereinstimmung namentlich mit Nef und Claisen, der immer noch weitverbreiteten Ansicht von der »Fernwirkung gewisser negativer Gruppen ( $\text{NO}_2$ , CO,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  u. a.)« und des durch sie angeblich hervorgerufenen Sauerwerdens eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms entgegentreten zu sollen. Denn die echten Phenylnitromethane, z. B.  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  sind nachgewiesener Maassen nicht einmal spurenweise sauer, trotz des von zwei negativen Gruppen (darunter die wohl negativste Nitrogruppe) eingearabmten Methylen. Es wird also bei der Salzbildung nicht das Metall an Stelle eines Methylenwasserstoffs eingesetzt, sondern an Sauerstoff gebunden; die Salze entsprechen nicht der Formel  $\text{R} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{NO}_2$ , sondern der Formel  $\text{R} \cdot (\text{CHNO}) \cdot \text{ONa}$ . Das heisst: Phenylnitromethan und die übrigen primären Nitrokörper werden durch Berührung mit Alkalien zu einer ihnen isomeren hydroxylhaltigen Säure, dem Isonitrokörper, isomerisirt, und functioniren also nur scheinbar, d. i. indirect, als Säuren.

Nur sei noch bemerkt, dass diese Sätze betr. der Nitrokörper durch die Arbeiten von Michaël, Nef und Holleman zwar bereits wahrscheinlich gemacht, aber doch erst durch die Entdeckung der zwei Isomeren und ihren Vergleich namentlich auch hinsichtlich der Leitfähigkeit bewiesen worden sind. So folgt auch erst daraus sicher die anfangs von Nef bezweifelte Thatsache<sup>1)</sup>, dass die normalen freien Nitrokörper eine andere Constitution haben, als ihre Salze. Ferner, was in einer späteren Mittheilung ausführlich wiedergegeben werden wird, dass die Constitution der einfachsten fetten Nitrokörper und ihrer Salze den folgenden Formeln entspricht:



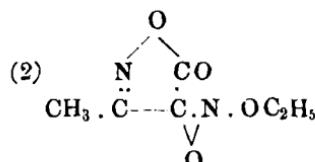
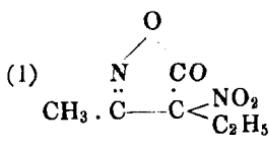
Freies Nitromethan



Nitromethan-Natrium

obgleich die Isomerie zwischen den freien Nitrokörpern sich hier nicht direct, sondern nur indirect, wegen allzu leichter Umlagerung des freien Isonitromethans in echtes Nitromethan, nachweisen lässt.

Die Thatsache, dass die bisher für tautomer gehaltenen Formen der Nitrokörper beide existiren und dass in den Nitroparaffinsalzen das Metall am Sauerstoff gebunden ist, macht es von vornherein wahrscheinlich, dass auch die Salze der Nitroparaffine bei der Alkylierung entweder als echte Tautomere zwei Aether, oder mindestens einen Sauerstoffäther erzeugen werden. Wenn auch derartige Versuche mit Rücksicht auf diejenigen von Holleman nicht ausgeführt werden sollen, so sei doch darauf hingewiesen, dass trotz der gerade bei den einfachsten Nitroparaffinen zu complicirten Producten, Isoxazolen, fühlenden Alkylierung<sup>2)</sup> für einen Nitrokörper bereits eine glatte Alkylierung in obigem Sinne bekannt ist. Dem aus dem Nitromethyloxazolonsilber durch Jodäthyl erhaltene Aethyläther<sup>3)</sup> wird allerdings vom Autor die Formel eines Stickstoffäthers (1) zugeschrieben. Da die Verbindung sich aber nach seinen Angaben glatt zu dem ursprünglichen Nitrokörper verseifen lässt, so ist diese Formel unzweifelhaft durch die eines Sauerstoffäthers, wohl von der Formel (2) zu ersetzen:



wobei allerdings die Möglichkeit noch zu berücksichtigen ist, dass

<sup>1)</sup> Vergl. Claisen, Ann. d. Chem. 291, 43.

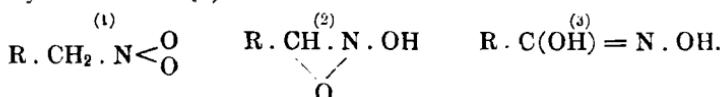
<sup>2)</sup> Dunstan und Dymond, diese Berichte 24, Ref. 767.

<sup>3)</sup> Jovitschitsch, diese Berichte 28, 2093.

der ursprüngliche Nitrokörper in Folge der Anwesenheit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CHNO}_2$  auch tautomer gemäss der Formel  $\text{C(OH)} = \text{C} \cdot \text{NO}_2$  reagiren, also einen Aether mit der Gruppe  $\text{C(OCH}_2\text{H}_5\text{)} : \text{CNO}_2$  liefern könnte.

Endlich sei bemerkt, dass die Beziehungen zwischen den drei strukturisomeren Verbindungen von der empirischen Formel  $\text{R} \cdot \text{CN}_2\text{O}_2\text{H}_2$ : dem echten Nitrokörper, dem Isonitrokörper und der Hydroxamsäure<sup>1)</sup>, von welchen die mittlere Verbindung je nach den Versuchsbedingungen in eines der beiden Endglieder übergeht, gerade durch die von uns dem Isonitrokörper beigelegte Structurformel sehr ungewöhnlich wiedergegeben wird:

Je nachdem bei dem Mittelglied (2) der aus Kohlen-, Stick- und Sauerstoff bestehende Ring zwischen Stickstoff und Sauerstoff oder zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff geöffnet wird, erscheint durch intramolekulare Umlagerung entweder der echte Nitrokörper (1) oder die Hydroxamsäure (3):



#### Molekulargewicht der Isonitrokörper und ihrer Salze.

Bereits in unserer ersten Mittheilung haben wir auf eine eigenthümliche Abnormität hingewiesen, welche bei der Molekulargewichtsbestimmung des festen Isophenylnitromethans in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln beobachtet wurde. Wir führen von verschiedenen Versuchen nur einen an, der die betr. Erscheinungen besonders deutlich zu erkennen giebt:

In 17 g Benzol 0.1387 g Isophenylnitromethan gelöst. Ursprünglicher Gefrierpunkt des Benzols 2.563°. Erster Erstarrungspunkt in der folgenden Tabelle unmittelbar nach eingetretener Lösung, die drei folgenden von je 8 zu 8 Minuten, der vorletzte etwa nach 1 Stunde, der letzte nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunde bestimmt. Die daraus berechneten Mol.-Gew. daneben verzeichnet:

$E_1 = 2.370^{\circ}$	Mol.-Gew. gef. 210	$\left. \begin{array}{c} \text{Mol.-Gew.} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{N} \cdot \text{OH} = 137 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\}$
$E_2 = 2.362$	»     »     202	
$E_3 = 2.353$	»     »     191	
$E_4 = 2.340$	»     »     182	
$E_5 = 2.303$	»     »     156	
$E_6 = 2.280$	»     »     141	

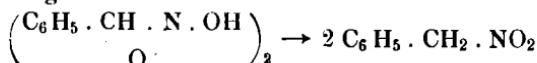
Wie man sieht, sind die Werthe des Molekulargewichts in Benzolösung anfangs um das  $1\frac{1}{2}$ fache grösser, als die nach der einfachen Formel berechneten, eine Differenz, welche etwaige Versuchsfehler weit übersteigt. Die Werthe sinken mit der Zeit jedoch sehr rasch,

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Nef, diese Berichte 29, 1218.

fallen alsdann fast mit denen des normalen Molekulargewichts zusammen und bleiben jetzt constant. Gleichzeitig mit dem Fallen des Molekulargewichts wird aber auch, zufolge eines hier nicht im Einzelnen angeführten Controlversuches, die Eisenchloridreaction schwächer und verschwindet vollständig, nachdem das Molekulargewicht constant geworden ist. In Eisessiglösung wurde sogar fast augenblicklich das einfache Molekulargewicht gefunden; alsdann war aber auch nach Beendigung des Versuchs die Flüssigkeit unempfindlich gegen Eisenchlorid geworden. Diese Erscheinungen sind also folgendermaassen zu deuten:

Der nach beendeter Isomerisation gebildete echte Nitrokörper besitzt unzweifelhaft das einfache Molekulargewicht, der Isonitrokörper dagegen höchst wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht.

Nur unter dieser Annahme ist das allmähliche Sinken der Werthe des Molekulargewichts verständlich; die Isomerisation verläuft danach tatsächlich folgendermaassen:



Und wenn auch der erste bestimmbarer Anfangswert (210) bereits erheblich unter dem für die doppelte Molekularformel berechneten Werthe (274) liegt, so dürfte dies durch die bereits während des Lösens beginnende und auch durch die zufolge der obigen Leitfähigkeitsbestimmungen rapid fortschreitende Isomerisation zu dem echten Nitrokörper vom Mol.-Gew. 132 genügend erklärt sein.

Im Gegensatz hierzu sind aber die Salze der Isonitrokörper mindestens in wässriger Lösung auf die einfache Molekularformel zurückzuführen, wie sich aus folgendem Versuch ergiebt:

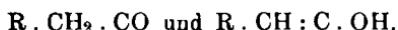
0.0827 g Isophenylnitromethannatrium in 17.9 g Wasser gelöst; Depression 0.1219°; woraus sich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Salz in zwei Ionen dissociirt ist, ergiebt: Mol.-Gew. gef. = 144. Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNO} \cdot \text{ONa}$  = 159.

Die Salze der Isonitrokörper, bezw. ihre Ionen sind also monomolekular. Die Isonitrokörper sind also hinsichtlich ihres Molekularzustandes der Essigsäure vergleichbar; beide sind wohl an sich bimolekular, aber in Form von Salzen, d. i. als Ionen, monomolekular. Es kann deshalb, wie dies im Vorhergehenden stets geschehen, mit demselben Rechte wie für die Essigsäure, so auch für die Isonitrokörper, die einfache Formel angewendet werden.

#### Vergleich von Nitro- und Isonitrokörpern einerseits mit Ketonen und Enolen andererseits.

Der an den aromatisirten Nitroparaffinen nachgewiesene Fall einer Structurisomerie bei Kohlenstickstoffverbindungen gemäss den Formeln  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  und  $\text{R}(\text{CH} \cdot \text{NO}) \cdot \text{OH}$

fordert zum Vergleich auf mit den von Claisen, Guthzeit und W. Wislicenus entdeckten structurisomeren Kohlenstoffverbindungen mit den Gruppen

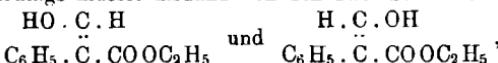


In beiden Fällen ist die Isomerie durch die Umstellung eines Wassersstoffatoms bedingt und deshalb sehr labil, so dass sie bisher überhaupt nur an einigen wenigen Repräsentanten dieser Körpergruppen hat nachgewiesen werden können. Namentlich die von Claisen ausführlich untersuchte Isomerie des »Tribenzoylmethans« und des »Mesityloxydioxaläthers«, die schon an sich durchsichtiger ist als die Isomerie der »Phenylformylessigäther« von W. Wislicenus, zeigt vielfach eine sehr grosse Analogie mit der Isomerie der aromatisirten Nitroparaffine.

Sowohl die echten Ketone als auch die echten Nitrokörper, d. i. die Gruppen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  und  $\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , sind an sich indifferent, sowohl gegen Alkalien als auch gegen Eisenchlorid. Beide werden aber durch Alkalien zu den hydroxylhaltigen Enolen und Isonitrokörpern mit den Gruppen  $(\text{CH} : \text{C})\text{OH}$  und  $(\text{CH} \cdot \text{NO}) \cdot \text{OH}$  isomerisiert. Nur diese letzteren sind direct salzbildend, also säureähnlich; nur diese zeigen ferner auch die Eisenchloridreaction. Die Salze beider Gruppen enthalten also das Metall nicht gemäss der älteren, weitverbreiteten Anschauung am Kohlenstoff, sondern am Sauerstoff gebunden<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Die Isomerie der Phenylformylessigäther weicht von diesen beiden Typen mehrfach, namentlich durch die Existenz zweier isomerer Salzreihen ab. Nur um dem Einwande von dritter Seite zu begegnen, dass damit die von mir stets bezweifelte Existenz structurisomerer Salze mit verschiedener Bindungsweise des Metallions nachgewiesen sei — ein Zweifel, der sich z. B. gegenüber den angeblich structurisomeren Salzen  $\text{R.NK.NO}$  und  $\text{R.N:N.OK}$  durchaus bestätigt hat, — sei auf die folgende, von mir gegenüber meinem Freunde Wislicenus privatim stets vertretene und von ihm auch in seiner Publication angedeutete andere Auffassung dieser Verhältnisse in aller Kürze hingewiesen: Dass die beiden freien Ester zwar structurisomere seien, im Sinne der Formeln  $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH} = \text{CHO}$  und  $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} = \text{CH(OH)}$ , dass aber die beiden isomeren Salzreihen sich von derselben Enolform ableiten, das Metall am Sauerstoff enthalten, also stereoisomer sein könnten. Allerdings müsste alsdann von den zwei Stereoisomeren,



das eine im Augenblicke des Freiwerdens aus seinen Salzen in die Aldolform verwandelt werden, während das andere die Enolform besser conservirt. In wie weit diese Annahme, durch die auch einige andere Schwierigkeiten beseitigt werden würden, berechtigt ist, wird die Zukunft lehren. Jedenfalls dürfte sie zu berücksichtigen sein — um damit auch, worauf es hier allein ankommt — den Zweifel an der Existenz structurisomerer Salze mit verschiedener Bindungsweise des Metalls.

Neben dieser Uebereinstimmung besteht jedoch auch ein Unterschied. Wie die genannten Autoren hervorheben, gehen die beiden structurisomeren Kohlenstoffverbindungen im freien Zustande langsam in einander über und erzeugen leicht ein je nach der Temperatur und nach der Natur des Lösungsmittels wechselndes Gemisch. Derartiges ist bei den structurisomeren Kohlenstickstoffverbindungen nicht zu beobachten. Der echte Nitrokörper bleibt in freiem Zustande völlig intact; der Isonitrokörper isomerisiert sich in freiem Zustande mit sehr grosser Geschwindigkeit vollständig zu dem neutralen Nitrokörper.

Während also die Gruppierungen  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  und  $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{OH}$  in freiem Zustande beiderseits bis zu einem gewissen Grade stabil sind, ist von den Gruppierungen  $\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$  und  $\text{CHNO}\cdot\text{OH}$  in freiem Zustand ausschliesslich die erstere stabil. Diese Erscheinung steht, wie demnächst allgemeiner in den »Annalen der Chemie« ausgeführt werden wird, damit in Zusammenhang, dass mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffs in dem isomeriebildenden Atomcomplex die Structurisomerie selbst zurücktritt, d. i. noch labiler wird.

#### 422. Ernst Täuber und Franz Walder: Zur Kenntniss der $\gamma$ -Amidonaphtholsulfosäure.

[Mittheilung aus dem technol. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

Als  $\gamma$ -Amidonaphtholsulfosäure bezeichnet man die durch Verschmelzen der 2-Amidonaphthalin-6.8-Disulfosäure mit Alkalien entstehende Amidooxynaphthalinmonosulfosäure<sup>1)</sup>. Diese Säure besitzt ein erhebliches technisches Interesse, weniger deshalb, weil sie selbst diazotirbar ist und daher als active Azocomponente aufzutreten vermag, sondern namentlich aus dem Grunde, weil sie sich mit Diazo-verbindungen sowohl in schwach saurer, wie auch in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combinirt, welche zum Theil werthvolle tinctorielle Eigenschaften besitzen.

Die  $\gamma$ -Amidonaphtholsulfosäure betrachtet man allgemein als 2-Amido-8-Oxynaphthalin-6-Monosulfosäure, eine Annahme, deren Richtigkeit durch die Bildungsweise der Säure allerdings in hohem Grade wahrscheinlich gemacht wird; denn im Allgemeinen werden in der Kalischmelze  $\alpha$ -Sulfogruppen leichter durch Hydroxyle ersetzt als  $\beta$ -Sulfogruppen. Da aber auch diese Regel bereits Ausnahmen besitzt, so war der sichere Beweis für die bezeichnete Constitution noch zu erbringen und auch die Möglichkeit, dass die  $\gamma$ -Säure

<sup>1)</sup> Farbwerke Höchst D. R.-P. 53076 (erloschen).