

80. A. Hantzsch: Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Constitution sogenannter tautomerer Verbindungen kann bekanntlich direct nur dann sicher bestimmt werden, wenn die den verschiedenen möglichen Atomgruppierungen entsprechenden Formen auch wirklich isolirbar und vergleichbar sind. Dieser directe Isomeriebeweis ist aber bisher nur in den wenigen Ausnahmefällen anwendbar, in denen die Tautomerie zur »Desmotropie«, oder zur wirklichen Isomerie wird, wie z. B. bei einigen Körpern von der Form $\text{CH}_2\text{.CO}$ (Enolen und Ketonen) und von der Form $\text{CH}_2\text{.NO}_2$ (Nitro- und Isonitrokörpern). Durch eine Combination verschiedener Methoden, die sich grossentheils auf bekannte und anerkannte Principien stützen, ist es aber möglich, wie ich im Folgenden entwickeln werde, die Constitution vieler tautomerer Verbindungen (gerade auch bei fehlender Isomerie) eindeutig zu bestimmen; nämlich dann, wenn von den beiden möglichen Formen die eine ein Elektrolyt (Säure oder Base), die andere ein Nichtelektrolyt sein müsste. Durch diese letzterwähnte Bedingung wird zwar die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methoden beschränkt; allein dafür gehören, wie sich ergeben wird, vielleicht mit Ausnahme einiger Fälle innerhalb der Enol- und Keton-Tautomerie, beinahe alle wichtigeren Tautomerien in diese Kategorie.

Als Ausgangspunkt dieser Entwicklungen eignen sich besonders die von mir und O. W. Schultze ¹⁾ ermittelten Beziehungen zwischen Nitro- und Isonitro-Körpern, und zwar speciell beim Phenylnitromethan. Hier hat man bekanntlich

1. Echtes Phenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.NO}_2$, im freien Zustande stabil, neutral und nichtleitend, also nicht direct salzbildend, wohl aber durch Alkalien übergehend in

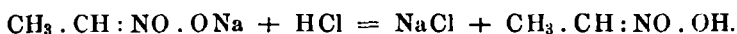
2. Iso-Phenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:NO.OH}$, im freien Zustande labil, aber den Salzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:NO.OMe}$ ausschliesslich zu Grunde liegend; sauer und leitend, direct salzbildend. Verwandelt sich in fester Form langsam in echtes Phenylnitromethan.

Die glatte Isomerisation des Isonitrokörpers zum echten Nitrokörper lässt sich nun (nach den Versuchen Davidson's am *p*-Bromphenyl-Isonitromethan) auch in Lösung dadurch erkennen und gewissermassen Schritt für Schritt verfolgen, dass die anfangs nicht unerhebliche Leitfähigkeit des Isonitrokörpers abnimmt und schliesslich, bei vollendeter Isomerisation, auf Null sinkt.

Die soeben erwähnte Methode lässt sich somit auch zum indirecten Nachweis der Existenz solcher Isonitrokörper verwerthen, die

¹⁾ Diese Berichte 29, 699 und 2251.

sich deshalb nicht im freien Zustande isoliren lassen, weil sie sich zu rasch zu den echten Nitrokörpern zurückisomerisiren. Dies gilt namentlich für die Isonitroparaffine. Nitromethan- und Nitroäthannatrium sind sowohl wegen ihrer Analogien mit Phenylnitromethannatrium als auch, wie am Verhalten des Nitroäthans gegen Alkalien sogleich gezeigt werden wird, thatsächlich Salze des Isonitromethans und Isonitroäthans. So muss auch primär freies Isonitromethan und Isonitroäthan entstehen, wenn man die wässrigen Lösungen dieser Salze mit der molekularen Menge Salzsäure versetzt; z. B.



Freies Isonitroäthan lässt sich nun freilich trotz allen Bemühens nicht isoliren; allein in wässriger Lösung lässt es sich mit aller Schärfe nachweisen, und zwar nicht nur qualitativ durch saure Reactionen gegen Indicatoren, Vorhandensein der für die Iso-Mononitrokörper sehr charakteristischen Eisenchloridfärbung u. a. m., sondern auch annähernd quantitativ durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Denn diese Lösung ($\text{NaCl} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$) leitet anfangs ganz erheblich besser als Chlornatrium, da sie eben noch das saure Isonitroäthan enthält. Bei 0° und erheblicher Verdünnung wird dieser Anfangswerth sogar nur sehr langsam geringer, sinkt aber doch nach mehreren Stunden bis auf den des Kochsalzes, während gleichzeitig die saure Reaction und die Eisenchloridfärbung ebenfalls schwächer werden und endlich verschwinden. Alsdann ist die Isomerisation vom Isonitroäthan zum echten Nitroäthan vollendet:



Die Geschwindigkeit dieses Vorganges lässt sich durch Messung des zeitlichen Dissociationsrückganges bestimmen oder wenigstens schätzen; so ergibt sich z. B., dass bei 25° die Isomerisationsgeschwindigkeit so gewachsen ist, dass die bei 0° mehrere Tage in Anspruch nehmende Umwandlung in wenigen Minuten vollendet ist.

Auch der umgekehrte Vorgang lässt sich auf ähnliche Weise beobachten, d. i. die Isomerisation des echten Nitroparaffins zum Salze des Isonitroparaffins durch Basen. Gleichmolekulare wässrige Lösungen von echtem Nitroäthan und Natron ergeben also nicht sofort, sondern erst nach messbarer Zeit den constanten Endwerth der Leitfähigkeit des Isonitroäthannatriums; die Salzbildung kann hier nur unter gleichzeitiger (oder vorheriger) Atomumlagerung von Nitro in Isonitro erfolgen:



und diese Umlagerung erfordert also, im Gegensatz zu der eigentlichen Salzbildung, eine bestimmte, messbare Zeit. Auch dieser Vorgang, d. i. das allmähliche Verschwinden des freien Natrons unter Salzbildung, giebt

sich, wie im obigen umgekehrten Falle, durch ein allmähliches Sinken der Anfangs-Leitfähigkeit zu erkennen, da die Leitfähigkeit des Natrons bekanntlich stets erheblich grösser ist, als die eines beliebigen Natriumsalzes. Wie man sieht, ist diese langsame Salzbildung, d. i. das langsame Verschwinden von Hydroxylionen für echte Nitrokörper, oder allgemeiner, für solche Stoffe charakteristisch, welche an sich keine Säuren sind, sich aber in Säuren umwandeln können; diese langsame Salzbildung steht also im Gegensatze zu den mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verlaufenden Neutralisationsphänomenen des Natrons mit allen echten, und, wohlvermerkt, auch den äusserst schwachen Säuren, da echte Säuren in Lösungen, auch wenn sie nur spurenweise dissociirt sind, doch erfahrungsgemäss durch Alkalien anscheinend momentan ionisirt werden. Man kann also sagen: Wenn sich eine undissociirte Säure als solche, ohne constitutive Veränderung, unter Salzbildung ionisirt, so ist dieser Vorgang (innerhalb unserer gegenwärtigen Messmethoden) keine Function der Zeit. Lässt sich ein Einfluss der Zeit bei der Salzbildung constatiren, so ist dies ein Beweis dafür, dass sich das betr. Molekül bei (oder vor) der Salzbildung intramolekular verändert; es ist dies also auch ein Beweis dafür, dass die undissociirte Substanz und deren Ionen constitutiv verschieden sind. Dasselbe gilt natürlich auch für den umgekehrten Vorgang, für die Zersetzung derartiger Salze durch Säuren; das oben nachgewiesene (bald raschere, bald langsamere) Verschwinden von H-Ionen unter allmählicher Rückbildung der ursprünglichen Substanz bedeutet, dass der Wasserstoff in dem stabilen undissociirten Molekül nicht an dieselbe Stelle tritt, an welchem sich das Metall im dissociirten Zustande des Moleküls befand; auch ein derartiger Process kennzeichnet mit Sicherheit eine intramolekulare Umlagerung, oder, mit anderen Worten, selbst bei fehlender Isomerie die Thatsache, dass die freie Wasserstoffverbindung und die von ihr scheinbar ableitbaren Salze verschiedene Constitution besitzen.

Ich möchte vor Allem mit Bezug auf später folgende Beispiele vorschlagen, derartige Verbindungen (wie die echten Nitrokörper), welche nur unter Aenderung ihrer Constitution Salze bilden, als Pseudosäuren zu bezeichnen, welcher Ausdruck sich, wie unten gezeigt werden wird, auch deshalb empfiehlt, weil in diese Kategorie nicht nur indifferenten, sondern auch schwach saure Stoffe (z. B. gewisse Oxime) gehören, die an sich auch Salze von demselben Typus bilden könnten, die aber thatsächlich dennoch nur constitutiv verschiedene Salze mit stärker negativen Ionen erzeugen.

Ferner möchte ich das soeben charakterisirte Verhalten dieser Stoffe gegen Alkalien, sowie umgekehrt das ihrer Salze gegen Säuren,

als »langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene« bezeichnen. Danach kann man folgenden Satz aussprechen:

1. Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene beobachtet werden, so ist dieselbe eine Pseudosäure. Diese Erscheinungen beweisen also das Auftreten intramolekularer Atomverschiebungen bei der Salzbildung sowie im umgekehrten Sinne, bei der Rückverwandlung der Salze in die ursprüngliche Substanz.

Die Umkehrung dieses Salzes ist jedoch nicht, oder wenigstens nicht unbedingt, zulässig: nicht bei allen Pseudosäuren (und in der That nicht einmal bei allen echten, indifferenten Nitrokörpern) müssen langsame Neutralisationsphänomene beobachtet werden. Der Grund hierfür ist leicht ersichtlich. So ist z. B. das Dinitroäthan, von welchem ebenso wenig wie von allen anderen Nitroparaffinen die beiden Isomeren isolirt werden konnten, unzweifelhaft ein echter Nitrokörper $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, weil es ein Nicht-Elektrolyt ist. Eben-

so sicher sind seine neutral reagirenden Salze Isonitroäthansalze, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \cdot \text{OH}$, was auch durch den unten folgenden Vergleich mit dem Dinitromethan bewiesen werden wird, welches in wässriger Lösung auch im freien Zustand ein Isonitrokörper ist. Allein das System $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \cdot \text{ONa} + \text{HCl})$, welches sich also bei der momentanen

Reaction zwischen Ionen sofort umstellt in $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \cdot \text{OH} + \text{NaCl})$, verwandelt sich selbst bei 0° so rasch in den stationären Zustand $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} + \text{NaCl})$, dass sich gerade nur noch Spuren einer

»langsamen Neutralisation« elektrisch nachweisen lassen. Das heisst natürlich nur: die Isomerisation von Isodinitroäthan zu echtem Dinitroäthan vollzieht sich so rasch, dass sie selbst durch die so feine elektrische Methode kaum noch nachweisbar ist. So lassen sich natürlich sogar Fälle von so schnell verlaufender Atomverschiebung denken (wie sie in der That auch unten besprochen werden), dass sie sich, obgleich wohl nur in Folge der Unvollkommenheit der Messungsmethoden, selbst einem indirecten Nachweise völlig entziehen. Allein alsdann kann, wie sogleich gerade auch am Dinitroäthan gezeigt werden wird, eine zweite Bestimmungsmethode zur Charakteristik von Pseudosäuren vielfach mit Erfolg herausgezogen werden — eine Methode, die zugleich die Einwände eines allerdings wohl grössten-theils überwundenen Standpunktes beseitigt. Man könnte nämlich in Anbetracht des Fehlens jeder Isomerie beim Dinitroäthan und bei seinen Salzen, sowie in Anbetracht seiner kaum nachweisbaren langsamen Neutralisationsphänomene behaupten, dass das freie Dinitro-

äthan und die Salze des Dinitroäthans analog constituirt seien, dass also z. B. die letzteren im Sinne der alten Auffassung echte Nitrokörper seien: $\text{CH}_3 \cdot \text{CK}(\text{NO}_2)_2$.

Allein diese Annahme ist direct zu widerlegen: Dinitroäthankalium reagirt völlig neutral und ist ebenso wenig als z. B. Chlorkalium hydrolytisch gespalten. Derartige Salze leiten sich aber, wie durch zahlreiche Beispiele von mir erwiesen werden wird, von starken bis mindestens mässig starken Säuren (etwa der Essigsäuregruppe) von deutlich ausgesprochener Acidität ab; denn sehr schwache Säuren erzeugen stets hydrolytisch gespaltenen Salze von alkalischer Reaction. Nun besitzt aber freies Dinitroäthan nicht nur keine mittlere, ja nicht einmal eine sehr geringe, sondern überhaupt gar keine bestimmbare Affinitätsconstante; es ist also nicht nur eine viel schwächere Säure als die sehr schwachen Säuren wie Blausäure oder Phenol, sondern es ist überhaupt gar keine Säure¹⁾. Wenn es trotzdem als solches ein Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{CK}(\text{NO}_2)_2$ bilden könnte, so müsste dasselbe jedenfalls noch viel weitgehender hydrolysirt sein, als z. B. Kaliumcyanid und Natriumphenolat. Da aber die wirklichen sogen. Dinitroäthansalze gar keine Hydrolyse zeigen, so können sie sich nicht vom unveränderten Dinitroäthan, sondern nur von einer isomeren sauren Form, d. i. dem Isodinitroäthan, ableiten.

Derartige, hier nur für die Nitroreihe entwickelte Beobachtungen zeigen sich auch in vielen anderen Fällen. Man kann also, gewissermaassen als Ersatz für den bisweilen nicht direct nachweisbaren ersten Satz, den folgenden zweiten, allgemein gültigen Satz aussprechen und zum Nachweis von Pseudosäuren bzw. von intramolekularen Umlagerungen anwenden:

2. Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysirtes neutrales Alkalisalz erzeugt, so hat dieses Salz eine andere Constitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung, d. i. letztere ist eine »Pseudosäure« — selbst wenn die dem Salze entsprechende, isomere, echte Säure weder isolirbar noch auch vorübergehend indirect nachweisbar ist.

Zur weiteren Bekräftigung dieses Satzes kann auch — um vorläufig stets innerhalb der Nitroreihe zu bleiben — die ohnedem ganz unverständliche, auffallende Verschiedenheit zwischen Dinitromethan und Dinitroäthan dienen. Während letzteres sich als eine Pseudo-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit seien die Anhänger der alten Anschauung von der direct acidificirenden Wirkung negativer Radicale in einem an sich nicht sauren Complex auf die hiermit bewiesene Thatsache aufmerksam gemacht, dass nicht einmal die zweimalige Einführung der stärkst negativen Nitrogruppe aus dem indifferenten Aethan eine Säure erzeugt: Dinitroäthan besitzt eine nicht bestimmbare Affinitätsconstante.

säure auch in wässriger Lösung verhält, erweist sich ersteres als eine echte, sehr ausgesprochene Säure¹⁾. Es ist nun undenkbar, dass das nächste Homologe einer recht starken Säure durch den blossen Eintritt von Methyl ohne jede weitere constitutive Aenderung zu einer indifferenten Substanz wird. Dieser ausserordentliche Unterschied ist nur insofern indirect auf das eingetretene Methyl zurückzuführen, als das Alkoholradical — gleichgültig aus welchen Gründen — der Existenz der sauren Isonitrogruppe ungünstig ist und sie sehr rasch in die echte Nitrogruppe verwandelt²⁾.

Satz 2 lässt sich natürlich auch umgekehrt so aussprechen: wenn aus einem nicht hydrolysirten Alkalisalz durch Salzsäure eine neutrale Wasserstoffverbindung in Freiheit gesetzt wird, so ist letztere eine durch Umlagerung entstandene Pseudosäure.

Der experimentelle Nachweis hierfür ist natürlich auch hier am schärfsten durch Leitfähigkeitsmessungen zu führen; so ergibt z. B. das System (Isodinitroäthannatrium + Salzsäure) sehr rasch das System (echtes Dinitroäthan + Chlornatrium), also ein System von der Leitfähigkeit des Kochsalzes; allein häufig kann die intramolekulare Umlagerung auch weit einfacher durch blosses Titration mittels eines Indicators nachgewiesen werden. So reagirt Isodinitroäthannatrium neutral; freies, echtes Dinitroäthan ebenfalls³⁾. Also ergibt die neutrale Lösung des Isonitrosalzes mit 1 Mol. Salzsäure wieder eine neutrale Lösung; die Salzsäure wird also nicht durch eine Base, sondern, wenigstens scheinbar, durch ein Neutralsalz neutralisirt. Oder umgekehrt: Freies Natron lässt sich mit einer neutralen wässrigen Lösung von Dinitroäthan wie durch eine Säure neutralisiren. Diese Ausführungen rechtfertigen es, derartige Vorgänge als abnorme Neutralisationsphänomene zu bezeichnen und damit den obigen zweiten Satz auch so auszusprechen:

Abnorme Neutralisationsphänomene sind das Kennzeichen intramolekularer Atomverschiebungen; sie finden nur statt zwischen Pseudosäuren und den Salzen der ihnen isomeren, echten Säuren.

¹⁾ S. die Abhandlung von Hantzsch und A. Veit auf S. 607 dieses Heftes.

²⁾ Für diese Wirkung des Methyls kann freilich zur Zeit noch keine Erklärung gegeben werden; allein sie äussert sich auch sonst bisweilen ähnlich, d. i. der Existenz einer Hydroxylform ungünstig. Ich verweise z. B. auf den von Miolati und mir festgestellten grossen Unterschied in der Stärke zwischen Glyoxylsäure und Brenztraubensäure, wonach sich erstere als Hydrat, $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$, letztere als Ketonensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, ionisirt.

³⁾ Allerdings nicht gegen alle Indicatoren; doch ist dies hier nächstliegende, weil der Nitroreihe entnommene Beispiel für die Beweisführung deshalb zulässig, weil später auch andere, ganz exacte Fälle angeführt werden können.

Hierbei möge nur noch darauf hingewiesen werden, dass sich abnorme Neutralisationsphänomene durch Titration zwar einfacher als durch Leitfähigkeit nachweisen lassen, dass dieser erstere Nachweis aber doch an Schärfe hinter dem letzteren zurücksteht. Wenigstens sind durch die quantitativen Messungen der Leitfähigkeit Irrthümer ausgeschlossen, die bei der qualitativen Indicatorenreaction störend auftreten können: so reagirt z. B. die äusserst schwache Aethylnitrosäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{OH}$, so entschieden auf Lakmus, dass sie zumal mit Rücksicht auf ihre minimale Affinitätsconstante ($k = 0.0000014$) geradezu durch den Farbstoff selbst in die stärker saure Form umgestellt zu werden scheint, welche in ihren Salzen mit Sicherheit nachgewiesen worden ist¹⁾. Auch lassen sich andererseits manche Alkalisalze (z. B. von Diazotaten) so schwer völlig frei von Alkalicarbonat erhalten, dass sie bisweilen auf Lakmus deutlich alkalisch reagiren, während durch Leitfähigkeit erkannt wird, dass nur eine minimale Verunreinigung vorliegt, und dass die Antidiazotate dennoch das Verhalten von kaum hydrolysirten Neutralsalzen aufweisen. In zweifelhaften Fällen soll man sich also stets durch Leitfähigkeitsbestimmungen vom Vorhandensein abnormer Neutralisationsphänomene überzeugen.

Die bisher angegebenen zwei Methoden zur Constitutionsbestimmung labiler Atomgruppen basiren auf der Anwendung wässriger Lösungen und gelten deshalb streng genommen nur für diesen Zustand. Sie beweisen also beispielsweise für Dinitromethan und Dinitroäthan vorläufig nur, dass sich ersteres sehr leicht in die Ionen des Isodinitromethans umwandelt, während letzteres sich durch Wasser nicht (sondern erst durch Alkalien) zu ionisiren vermag.

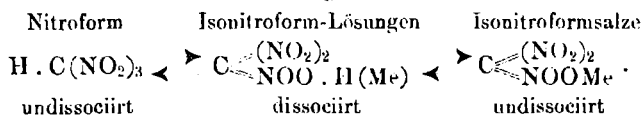
Ob die Constitutionsverschiedenheit der beiden Nitrokörper im freien Zustande bestehen bleibt, ob also das Dinitromethan auch unter diesen Bedingungen den Isonitrotypus conservirt (wie es beim Phenylisonitromethan wirklich der Fall ist) bleibt also danach noch unentschieden. Es weisen sogar verschiedene Umstände darauf hin, dass Dinitromethan an sich gleich dem Dinitroäthan ein echter Nitrokörper ist. Wie eine Entscheidung dieser Frage möglich ist, lässt sich besser am Trinitromethan gleichzeitig mit der Möglichkeit entwickeln, derartige Atomverschiebungen nach einer dritten Methode colorimetrisch zu verfolgen.

Nach den Untersuchungen von mir und A. Rinckenberger²⁾ ist das mit Wasser mischbare Nitroform eine der stärksten Säuren, also in wässriger Lösung fast vollständig dissociirt; es bildet auch neutrale, gut krystallisirende Salze. In diesem Zustande ist es sicher nicht echtes Nitroform $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, sondern Isonitroform $(\text{NO}_2)_3\text{C} : \text{NO} \cdot \text{OH}$.

¹⁾ Graul und Hantzsch, diese Berichte 31, 2854.

²⁾ Vgl. S. 628 dieses Heftes.

Diese Lösungen des freien Isonitrokörpers und seiner Salze, aber auch die festen, wasserfreien Salze, sind gleichartig von intensiver gelber Farbe; dagegen ist freies Nitroform und seine Lösung in wasserfreien Lösungsmitteln farblos. Sicher sind also die Ionen des Isonitroforms farbig; aber, wie in Ergänzung der grundlegenden Arbeit Ostwald's über die Farbe der Ionen betont werden muss, gleich farbig ist auch das undissociierte Anion in den festen, wasserfreien Isonitroformsalzen. Mit der Constitution bleibt also die Farbe erhalten, trotzdem die Salze aus dem dissociierten in den nicht dissociierten Zustand übergehen. Die Farblosigkeit des wasserfreien Nitroforms kann danach sehr wohl durch die Annahme erklärt werden, dass dasselbe eine andere Constitution, d. i. die des echten Nitroforms, besitzt, wodurch es zugleich dem Chloroform analog geworden ist. Hierfür sprechen, wie später gezeigt werden wird, auch noch andere Beobachtungen. Der leicht verschiebbare Wasserstoff wird also in dem sehr sauerstoffreichen Molekül im dissociierten und im undissociierten Zustande seine Stelle wechseln, und sich im ersteren am Kohlenstoff, im letzteren in der Wirkungssphäre des Sauerstoffs befinden, welche Verhältnisse sich folgendermaassen darstellen lassen.



Die bei vielen Nitrokörpern nachgewiesene, deutlich gesonderte Structurisomerie fehlt also hier, sie sinkt gemäss den durch die Doppelpfeile angedeuteten Beziehungen zwischen undissociiertem Nitroform und dissociiertem Nitroform zu einem Zustande herab, den man als »Ionisationsisomerie« bezeichnen könnte: die Wasserstoffverbindung ist im undissociierten Zustande eine Pseudosäure; sie bildet direct Ionen der structurisomeren wahren Säure, deren Typus sich im festen Zustande nur in den Salzen fixirt. Dass diese Verhältnisse beim Nitroform wirklich so liegen, ist allerdings nicht stricte zu beweisen; sie sind nur deshalb zuerst angeführt worden, weil bei diesen Entwicklungen überhaupt zunächst von den Nitrokörpern ausgegangen werden musste. Bewiesen sind aber derartige, ganz analoge Atomverschiebungen bereits in der kürzlich erschienenen Publication von O. Graul und mir bei den Nitrolsäuren¹⁾: die farblose und farblos in

¹⁾ Diese Berichte 31, 2854. Diese Verhältnisse bei der Aethylnitrolsäure rechtfertigen ganz besonders meinen Vorschlag, indirect salzbildende Substanzen Pseudosäuren zu nennen. Denn die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NO}_2$ trägt den Namen Nitrolsäure insofern mit einem gewissen Recht, als sie sauer reagirt und auch minimal dissociiert ist, weil sie also auch Salze $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}(\text{OMe}) \cdot \text{NO}_2$ bilden könnte. Trotzdem ist sie eine Pseudosäure, da die von ihr abzuleitenden wirklichen Salze doch andere Constitution besitzen. Dasselbe gilt von der Violursäure, die ebenfalls eine Pseudosäure ist.

Wasser lösliche Aethylnitrolsäure mit einer äusserst kleinen Affinitäts-constante liefert farbige (rothe) Neutralsalze; dieselben müssen schon wegen ihrer Neutralität von einer viel stärkeren, aber im freien Zustand nicht isolirbaren Säure deriviren, als es das ursprüngliche »Nitroacetaldoxim« ist. Die farblose Aethylnitrolsäure documentirt also die nur durch Atomverschiebung mögliche Bildung stark negativer Ionen und neutraler Salze durch einen intensiven Farbumschlag in Roth, genau wie dies beim Nitroform durch Farbumschlag in Gelb zu erkennen ist. Diese für Aethylnitrolsäure bewiesenen Umlagerungen sind also von denen des Nitroforms nur untergeordnet dadurch verschieden, dass sich von den beiden Pseudosäuren, Nitroform und Aethylnitrolsäure, letztere nicht wie erstere schon durch Wasser, sondern erst durch Alkalien ionisirt und isomerisirt. Auch für recht zahlreiche andere Körperklassen, namentlich für die farblosen Oximidoketone mit der ursprünglichen Gruppierung $\text{CO}:\text{C}:\text{N}:\text{OH}$, wird später unzweifelhaft gezeigt werden, dass sie sich bei der Ionen- und Salz-Bildung zu den farbigen Complexen

$$\text{Me} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}-\text{N}}{\underset{\cdot}{\text{C}}} - \overset{\cdot}{\text{C}}$$

oder $\overset{\text{Me} \cdot \text{O}}{\underset{\cdot}{\text{C}}} = \overset{\text{NO}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ isomerisiren, und dass diese Atomverschiebung sogar colorimetrisch verfolgt werden kann. Für gewisse Farbstoffe und Indicatoren, z. B. das Phenolphthaleïn, wird Aehnliches bekanntlich bereits aus rein chemischen Gründen angenommen.

3. Wenn also eine farblose, namentlich auch farblos in Wasser lösliche, Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkali-Salze erzeugt, so wird dieselbe eine Pseudosäure sein, die bei der Salzbildung und Ionisation in die echte Säure übergeht. Diese Auffassung wird natürlich auch auf die meisten Indicatoren zu übertragen sein, wozu an dieser Stelle als einziges Beispiel das Paranitrophenol angeführt sei, dessen farbige Salze und Ionen auch zufolge anderer Beobachtungen höchst wahrscheinlich andere Constitution besitzen, als die farblose Muttersubstanz.

4. Einige rein physikalisch-chemische Erscheinungen, die von mir bei tautomeren Stoffen beobachtet worden sind, sind unzweifelhaft auf chemische Veränderungen zurückzuführen und können somit zum Nachweis intramolekularer Atomverschiebungen dienen: es sind dies die abnorm starke Veränderlichkeit der Leitfähigkeit und, hieraus ableitbar, des Dissociationsgrades und der Affinitäts-constante tautomerer Stoffe mit der Temperatur. Echte, constitutiv unveränderliche Säuren zeigen bekanntlich nach Arrhenius¹⁾, Jahn²⁾, Euler³⁾ und Schaller⁴⁾ u. a. bei mittleren Temperaturen zwar eine

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 4, 96.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 16, 72.

³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 21, 257.

⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. 25, 496.

Zunahme der molekularen Leitfähigkeit; diese Zunahme bei wachsender Temperatur ist jedoch gering und im Wesentlichen nicht durch Zunahme des Dissociationsgrades, sondern durch Zunahme der Ionenbeweglichkeit veranlasst; denn der Dissociationsgrad nimmt sogar fast stets mit steigender Temperatur ab¹⁾.

Ferner nehmen bei allen bisher untersuchten echten Säuren die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab, und werden sogar nach Arrhenius bisweilen negativ. Endlich ist die Dissociationsconstante dieser constitutiv unveränderlichen Säuren wenig von der Temperatur abhängig; sie ist bei mittleren Temperaturen bei den Fettsäuren sehr wenig, und bei den aromatischen Säuren zwischen 0°—25° nur rund um 10 pCt., und zwar nicht nur in positivem, sondern bisweilen auch in negativem Sinne, variabel.

Ein ganz anderes, also abnormes Verhalten hat nun bei verschiedenen solchen Stoffen nachgewiesen werden könnnn, deren constitutive Veränderung bei der Ionisation und Salzbildung sich bereits durch die vorherigen Methoden anzeigt: nämlich zuerst bei der Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen durch Hrn. A. Guinchard, dann aber auch beim Dinitromethan und sogar beim Paranitrophenol. Bei allen diesen Stoffen nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ausserordentlich stark zu, die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit und die Dissociationsgrade wachsen ebenfalls stark mit der Temperatur, und damit wächst natürlich auch die Dissociationsconstante sehr stark. Die später folgenden, ziffermässigen Nachweise zeigen z. B. bei fast allen diesen Stoffen zwischen 0—25° eine Zunahme der Constanten um rund 100 pCt., bisweilen um noch mehr. Alle diese Stoffe haben entweder sicher (wie Violursäure, Oximidoketone und Dinitromethan) oder doch höchst wahrscheinlich (wie *p*-Nitrophenol) im undissociirten farblosen Zustande eine andere Constitution, als in Form ihrer farbigen Ionen und Salze. Man kann also sagen:

Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Disso-

¹⁾ Die Abnahme der elektrolytischen Dissociation in wässriger Lösung mit steigender Temperatur, die der Zunahme der Dissociation im Gaszustande zu widersprechen scheint, lässt sich sehr gut durch die von mir wiederholt befürwortete Annahme einer activen Bethheiligung des Wassers an der Ionisation erklären, wonach die Hydratisirung als die Vorstufe der Ionisirung erscheint und die Ionen Hydrate (nach unbestimmten Verhältnissen?) darstellen. Wie die Hydratbildung mit steigender Temperatur im Allgemeinen zurückgeht, so wird sie dies auch hier thun und damit eine Abnahme des Dissociationsgrades bewirken.

ciationsgrade und Dissociationsconstanten bei tautomeren Stoffen weisen auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie hin¹⁾.

Diese Abnormitäten, die also auf eine mit steigender Temperatur stark steigende Zunahme von Ionen zurückzuführen sind, lassen sich in verschiebenen Fällen sogar direct sichtbar machen, nämlich dann, wenn die undissociirten Verbindungen farblos, ihre constitutiv verschiedenen Ionen dagegen farbig sind. So werden die wässrigen, schwach violetten Lösungen von Violursäure und die gelblichen Lösungen von Diuitromethan, ja sogar, was bisher noch nicht beobachtet zu sein scheint, auch die von Paranitrophenol beim Erwärmen deutlich intensiver, beim Abkühlen wieder schwächer farbig — was sich beliebig oft wiederholen lässt und nach colorimetrischen Bestimmungen annähernd der oben entwickelten, abnormen elektrischen Veränderlichkeit entspricht.

5. Rein chemische Reactionen besitzen zwar gemäss meiner an den Diazokörpern bestätigten Ansicht gegenüber den physico-chemischen Beweisen für die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper meist nur eine secundäre Bedeutung, da hierbei nicht das Molekül an sich, sondern nur in Beziehung zu anderen Molekülen untersucht wird und da leicht bewegliche Atomgruppen sich durch die Wirkung des hinzugebrachten Stoffes umlagern können. Allein dennoch hat in verschiedenen Fällen nachgewiesen werden können, dass nicht nur die in zwei Isomeren isolirbaren Tautomeren, sondern auch die nur in einer Form bekannten, wirklichen Tautomeren sich chemisch in vieler Hinsicht genau so erhalten, wie es ihrer physicochemisch nachgewiesenen Atomgruppierung entspricht, dass sie sich also unter gewissen Bedingungen, namentlich bei niederer Temperatur in Berührung mit einem zweiten Stoff nicht umlagern, sondern entweder gar nicht, oder als solche reagiren. Unter diesen Umständen gewinnt namentlich das von H. Goldschmidt²⁾ schon vor Jahren eingeführte Princip

¹⁾ Wenn daher ähnliche Erscheinungen auch bei manchen sogenannten primären Nitraminen $R \cdot N_2O_2H$ zuerst von Baur (Zeitschr. phys. Chem. 23, 40⁹⁾) beobachtet und von mir z. B. auch für Methylnitramin bestätigt worden sind, so ist nach Obigem diese Abnormität nicht, wie Baur (l. c. S. 414) meint, eine specielle Eigenthümlichkeit von Stickstoffsäuren gegenüber Sauerstoffsäuren, womit man entscheiden könne, »ob ein Säurewasserstoffatom an Stickstoff oder an Sauerstoff gebunden ist«; denn bei den meisten obigen Stoffen kann gar kein an Stickstoff gebundenes Säurewasserstoffatom vorhanden sein. — Dass trotzdem echte Stickstoffsäuren sich auch in gewisser Hinsicht abnorm, d. i. anders wie Sauerstoffsäuren, verhalten können, soll damit um so weniger geleugnet werden, als ich dies sogar selbst bei der Stickstoffwasserstoffsäure gefunden habe.

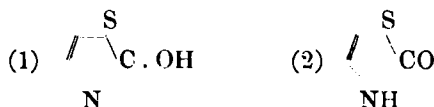
²⁾ Diese Berichte 23, 253.

der »Reaction von Tautomeren mit nicht ionisirten Stoffen« und in nicht ionisirend wirkenden Lösungsmitteln erheblich an Bedeutung und an Sicherheit, wenngleich gerade die damals gewählten Bedingungen (Beförderung der Reaction durch Erhitzen auf höhere Temperaturen) wohl vom Autor selbst jetzt nicht mehr als zulässig erachtet werden dürften, und damit die daraus gezogenen speciellen Schlüsse wenigstens theilweise zu modificiren sind. Das von H. Goldschmidt als Reagens auf Hydroxylgruppen vorwiegend verwandte Phenylisocyanat verhält sich genau so, wie dies W. Wislicenus zuerst an den isomeren Phenylformylessigestern feststellte, auch gegenüber den isomeren Nitrokörpern: es reagirt schon bei tiefer Temperatur lebhaft mit Phenylisonitromethan, nicht mit echtem Phenylnitromethan. Allein weit bequemer und wenigstens in bestimmten Fällen, wo das Phenylisocyanat versagt, erfolgreicher ist die »a) Säurechloridreaction«. Namentlich Phosphorchloride, aber auch Acetylchlorid, zeigen gegenüber gewissen tautomeren Gruppen ein charakteristisches und eindeutiges Verhalten. Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid reagiren nicht mit allen unzweifelhaften echten Nitrokörpern, wohl aber mit Isonitrokörpern. Und obwohl die primär gebildeten Isonitrochloride nicht isolirbar sind, so ist doch die »Hydroxylreaction« ($R.OH + PCl_5 = R.Cl + HCl + POCl_3$) durch Erwärmung und Auftreten von Salzsäure selbst in ziemlich verdünnter Benzollösung sehr deutlich zu bemerken.

Dies giebt einen Fingerzeig für die Constitution der nur in einer Form existirenden Nitrokörper. Nicht nur Dinitroäthan, das als Nichtelektrolyt unbedingt ein echter Nitrokörper ist, sondern auch die in wässriger Lösung als Isonitrokörper dissociirten Körper: Dinitromethan, α -Nitroketone und Nitroform, reagiren an sich und in wasserfreien Lösungsmitteln nicht mit Phosphorpentachlorid. Der besonders für Nitroform zulässige Einwurf, dass diese Körper als zu starke Säuren indifferent bleiben, wird dadurch widerlegt, dass gleich starke, echte Hydroxyl-Säuren, z. B. Trichloressigsäure, unter gleichen Bedingungen lebhaft reagiren. Man kommt also chemisch zu demselben Resultate, wie colorimetrisch: dass bei den genannten Nitrokörpern »Ionisationsisomerie« herrscht; dass also freies Dinitromethan und Trinitromethan (gleich dem Dinitroäthan) echte Nitrokörper sind, und dass sie nur in wässriger Lösung als Isonitrokörper bzw. deren Ionen existiren.

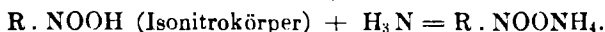
Unsicherer wird die genannte Reaction natürlich bei den tautomeren Gruppierungen $CO.NH$ und $C(OH):N$, bzw. $CO.CH_2$ und $C(OH):CH$, weil hier auch die Carbonylgruppe angreifbar ist. Indess tritt doch deren Reactionsfähigkeit hinter die der Hydroxylgruppe meist so erheblich zurück, dass sie wenigstens bei verwandten Körpern und unter Berücksichtigung anderer Momente die Atom-

lagerung anzugeben vermag. So sind beispielsweise die sogenannten Oxythiazole gegen Phosphor- und Acetyl-Chlorid, (wie auch gegen Ammoniak, s. unten) so indifferent, namentlich im Vergleich mit unzweifelhaft phenolartigen Körpern, dass sie in freiem Zustand so gut wie sicher nicht den Phenolen als echte Oxythiazole (1), sondern den Ketonen als Ketothiazoline (2) zuzuzählen sind.



5b. Bemerkenswerth ist, dass neben der »Säurechloridreaction« noch eine zweite Reaction zur Diagnose labiler Atomgruppierungen dienen kann, die zu ganz denselben Resultaten führt; ich bezeichne sie als die »Ammoniakreaction«.

Wie später gezeigt werden wird, erzeugen alle, und zwar auch äusserst schwache Säuren mit einer kaum mehr bestimmbarcn Affinitätsconstante durch trocknes Ammoniak direct oder in wasserfreien, nicht ionisirend wirkenden Lösungsmitteln Ammoniumsalze; also nicht nur Blausäure, Methylnitramin u. s. w., sondern auch Phenole, und sogar manche Oxime. Ebenso verhalten sich natürlich die viel stärker sauren Isonitrokörper, z. B. Phenylisonitromethan. Die Salzbildung erfolgt natürlich bei allen echten, ohne Umlagerung salzbildenden Säuren direct als Addition, z. B.:



Wenn nun umgekehrt echte Nitrokörper, wie Phenylnitromethan, hierbei intact bleiben, so liegt dies nicht an der Unbeständigkeit des Ammoniumsalzes, da dieses indirect sehr wohl zu erhalten ist, sondern daran, dass unter obigen Bedingungen die Hydroxylionen fehlen, welche die »Pseudosäure« in das Ammoniumsalz der echten Säure umwandeln. Man kann also allgemein schliessen:

Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direct additiv ein Salz bildet, wohl aber indirect, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Charakteristische Belege hierfür lassen sich nicht nur aus der Nitro- und Isonitro-Reihe, sondern auch aus anderen tautomeren Körperklassen anführen, und zwar gerade aus denselben, bei denen sich die »Säurechloridreaction« bewährt hat. So charakterisiren sich die freien sogenannten Oxythiazole wegen ihrer Indifferenz auch gegenüber trockenem Ammoniak als Ketothiazoline, während natürlich ihre Salze nach wie vor Oxythiazolsalze bleiben.

Ganz besonders haben sich sowohl Säurechloridreaction als auch Ammoniakreaction erprobt bei den vielbesprochenen »tautomeren« Verbindungen von der Formel RN_2OH , mit den beiden möglichen

Atomgruppierungen $R.N:N.OH$ und $R.NH.NO$. Wie in einer demnächst zu publicirenden Abhandlung gezeigt werden wird, bleiben die Salze dieser Reihe nach wie vor im Sinne meiner ursprünglichen Auffassung Antidiazotate, $R.N:N.OMe$; dagegen zeigen die freien Wasserstoffverbindungen je nach der Natur der Gruppe R ein principiell so verschiedenes Verhalten, dass dieselben je nach der Constitution der »tautomeren« Gruppe $NNOH$ in zwei verschiedene Reihen gegliedert werden müssen:

1. Echte Antidiazohydrate: $\begin{matrix} R_1.N \\ | \\ N.OH \end{matrix}$; Elektrolyte; also echte Säuren; reactionsfähig gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid, sowie gegen Ammoniak.

2. Echte primäre Nitrosamine: $\begin{matrix} R_2.NH \\ | \\ NO \end{matrix}$; nicht Elektrolyte, also Pseudosäuren, reactionslos gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid, sowie gegen Ammoniak (Pseudodiazohydrate).

Wie man sieht, stimmen die chemischen Reactionen dieser Körper mit nichtionisirten Stoffen genau mit derjenigen Constitutionsformel überein, die sich aus dem physicochemischen Verhalten ergibt. Insbesondere bilden also die gegen Säurechloride reactionsfähigen echten Antidiazohydrate auch direct Ammoniumsalze unter solchen Bedingungen, unter denen die tautomeren primären Nitrosamine mit Ammoniak nicht reagiren; letztere vermögen aber mehr oder minder leicht indirect in Ammoniumsalze überzugehen, die natürlich dem durch Umlagerung der Nitrosamingruppe erzeugten Antidiazotypus zugehören.

Die Umkehrung des soeben entwickelten Satzes ist jedoch nicht zulässig: dass direct additive Bildung von Ammoniumsalzen bei Wasserausschluss ein ausschliessliches Kennzeichen echter Säuren sei. Denn da bekanntlich auch Ammoniak gleich dem Wasser ionisirend wirken kann (wie die Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak beweist)¹⁾, so ist es danach begreiflich, dass es auch auf gewisse »Pseudosäuren« ionisirend bezw. umlagernd wirkt, und zwar gerade auf solche mit grosser Tendenz zur Ionisation und damit zur Isomerisation, aus denen also sehr leicht starke, echte Säuren gebildet werden. Dies gilt z. B. für Nitroform, das auch durch trocknes Ammoniak als Isonitroformammonium aus wasserfreien Lösungen gefällt wird. Aber selbst in derartigen Fällen deuten bisweilen manche Anzeichen darauf hin, dass auch hier die Salze doch indirect, vielleicht unter vorheriger Addition von Ammoniak an einer anderen Stelle des Moleküls, gebildet werden. Ferner ist nachweislich schon die Natur des Lösungsmittels von Einfluss. So bildet z. B. die den »Pseudodiazohydraten« sicher zugehörige Verbindung $[NO_2.C_6H_4.N_2OH]$, welche also thatsächlich

¹⁾ Cardy, Journ. Phys. Chem. 1, 707.

als Nitrophenylnitrosamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, erwiesen werden wird, zwar in Benzollösung durch Ammoniak kein Ammoniumsalz, wohl aber wird sie in ätherischer Lösung als Ammoniumsalz des isomeren Nitroantidiazotats,



gefällt. Das Ammoniak vermag also in diesem Falle, zwar nicht in Benzollösung, wohl aber bei Anwesenheit von Aether, umlagernd, zu wirken, zweifellos weil Aether bekanntlich eine erheblich stärkere dissociirende Kraft besitzt, als Benzol.

8. Endlich sei der Vollständigkeit halber noch ein chemisches Merkmal angefügt, dessen Auftreten für gewisse Tautomeriefälle charakteristisch zu sein scheint.

Als »abnorme Hydrate« möchte ich im engeren Sinne solche Hydrate bezeichnen, die sich aus den wasserfreien Verbindungen nicht durch directe Wasseraufnahme, sondern nur dann bilden können, wenn die betreffenden Substanzen vorher chemisch verändert worden sind, also wenn sie z. B. aus gewissen einfachen Derivaten (Salzen u. s. w.) abgeschieden werden. Hierher gehören verschiedene, schon vor Jahren von mir erhaltene Hydrate aus der Gruppe des Succinyl-bernsteinsäureesters, z. B. ein Hydrat des Dioxyterephthalesters (Chinonhydrodicarbonesters)¹⁾, die Hydrate der Dichlor- und Dibrom-Dioxyterephthalsäure²⁾ (Dichlor- und Dibrom-Chinonhydrodicarbonsäure) u. A. m. Im weiteren Sinne könnten aber überhaupt alle solche Hydrate als abnorm bezeichnet werden, die, wenn sie sich auch durch directe Hydratisierung aus den Anhydriden regeneriren können, doch durch ihre blosse Existenz insofern abnorm sind, als sie einer Körperklasse zugehören, deren zahlreiche Vertreter bei Abwesenheit von Tautomerie sich nicht hydratisiren bezw. nicht Hydrate bilden. Als Beispiele hierfür dienen die von Hewitt und Pope³⁾ zuerst dargestellten Hydrate von Benzolazophenolen, weil weder die zugehörigen einfachen Azokörper, noch die zugehörigen einfachen Phenole als Hydrate bekannt sind; ferner vielleicht auch die bei Chinonoximen und die kürzlich von Kehrman⁴⁾ bei sogenannten Azoniumbasen beobachteten Hydrate.

Es ist eigenthümlich und gewiss nicht zufällig, dass sich derartige Hydrate meist dann zeigen, wenn die betreffenden Muttersubstanzen Tautomerie aufweisen. So zeigt die Gruppe des Succinyl-bernsteinesters die Keton-Enol-Isomerie, die Chinonoxime reagiren auch als Nitrosophenole, die erwähnten, freien, sogenannten Azoniumhydrate sind thatsächlich, wie ich mit Hrn. M. Kalb beweisen werde, isomere Carbinole; endlich sind den Oxyazokörpern tautomer die

¹⁾ Diese Berichte 20, 2800.

²⁾ Diese Berichte 20, 2797 und 21, 1758.

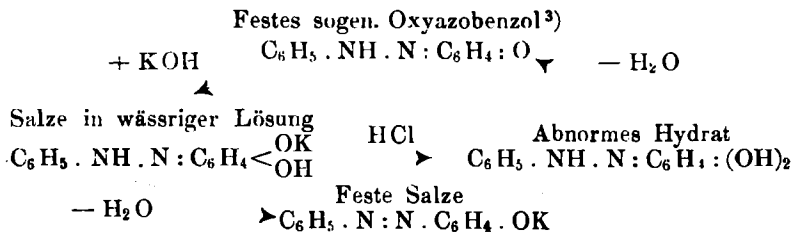
³⁾ Diese Berichte 31, 2114 u. a. O.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2427.

Hydrazone von Chinonen. Ferner ist für verschiedene, hierher gehörige Körper von mir bereits sicher nachgewiesen, was ebenfalls demnächst publicirt werden wird, dass sie im freien Zustande eine andere Constitution besitzen müssen, als in ihren Salzen, sodass sie wirklich bei der Salzbildung und umgekehrt bei der Rückbildung aus ihren Salzen intramolekulare Veränderungen erfahren. Damit dürfte die Bildung der abnormen Hydrate so zu erklären sein: Wenn die ursprüngliche Verbindung als Pseudosäure sich bei der Ionisirung und Salzbildung umlagert, so wird dieser Process, da er sich in wässriger Lösung vollzieht, auch unter chemischer Betheiligung des Wassers erfolgen¹⁾: es wird sich, als labile Uebergangsphase von der Pseudosäure zu ihrem constitutiv verschiedenen Salz, ein hydratisches Additionsproduct herstellen und sich bisweilen auch in fester Form conserviren lassen.

Diese Verhältnisse lassen sich am besten bei den sogen. Oxyazokörpern und ihren Salzen illustriren. Wie ich mit Hr. Farmer zeigen werde, ist nicht nur das Orthooxyazobenzol, was schon von Goldschmidt, Auwers²⁾ u. A. wahrscheinlich gemacht wurde, sondern auch das gewöhnliche freie Paraoxyazobenzol kein Phenol, also keine echte Säure, sondern vielmehr eine Pseudosäure, nämlich Chinonhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : O$. Dagegen bleiben die Oxyazobenzolsalze echte Oxyazoderivate vom Phenoltypus $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OMe$. Der Uebergang zwischen diesen »Ionisationsisomeren« in wässriger bezw. alkalischer Lösung lässt sich nun am einfachsten durch Vermittelung einer zwischen beiden stehenden Hydroform, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : (OH)_2$, darstellen; und in der That werden viele Oxyazokörper als Hydrate aus ihren Salzen gefällt.

Diese Beziehungen lassen sich etwa folgendermaassen veranschaulichen:



¹⁾ Man vergleiche meine obige Fussnote über Hydratation als Vorstufe der Ionisation.

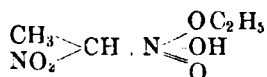
²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 25, 1332; Zeitschrift phys. chem. 21, 355.

³⁾ Dass gerade für das einfache Oxyazobenzol kein Hydrat bekannt ist, ist unwesentlich, da zahlreiche substituirte Oxyazobenzole solche Hydrate bilden.

Man kann also schliessen:

Die Existenz abnormer Hydrate bei tautomeren Stoffen ist ein chemischer Hinweis darauf, dass die betr. wasserfreien Substanzen Pseudosäuren sind, die nur indirect, unter vorheriger Erzeugung eines Additionsproductes vom Hydrattypus, Salze bilden.

Zur weiteren Stütze dieser Auffassung kann die Existenz gewisser, den abnormen Hydraten vergleichbarer, abnormer Alkoholate dienen. Hierher gehören namentlich einige neue Nitroderivate, die zwischen echten und Iso-Nitrokörpern stehen. so z. B. ein unter gewissen Bedingungen indirect, nicht aber direct erhältliches Dinitroäthan-Alkoholat¹⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, das nach seiner Structur



einem beim Uebergange von echten Nitrokörpern in Isonitrokörper anzunehmenden hydratischen Verbindungsgliede entspricht:



Nach den im Vorstehenden entwickelten Methoden hat bisher die Constitution folgender Körper und Körperklassen von labiler Atomgruppierung bereits sicher, oder wenigstens annähernd sicher, bestimmt werden können.

1. Nitro- und Isonitro-Körper. Da die Isomerieverhältnisse dieser Gruppe theils den vorherigen Entwicklungen als Basis gedient haben, theils in den unmittelbar folgenden Experimentaluntersuchungen behandelt werden, genüge an dieser Stelle der Hinweis darauf, dass hierdurch im Wesentlichen Mono- und Dinitro-Paraffine, Nitroform und α -Nitroketone umfasst werden.

2. Cyan- und Isocyan-Verbindungen. Gewisse salzbildende Cyanverbindungen sind den entsprechenden Nitroverbindungen so analog, dass für sie dasselbe gilt, wie für jene: die indifferenten bezw. undissociirten Repräsentanten dieser Gruppe bleiben echte Cyanide; wenn sie dagegen Ionen und Salze erzeugen, so deriviren dieselben vom Isocyantypus; ihre Salze enthalten also das Metall an Stickstoff, nicht am Kohlenstoff — wie dies von Hrn. Osswald in der auf S. 641 folgenden Experimentalunterordnung für das Cyanoform gezeigt wird.

3. Von den tautomeren Gruppierungen $\text{CO} \cdot \text{NH}$ (Lactam) und $\text{C}(\text{OH}) : \text{N}$ (Lactim) ist die erstere stets indifferent, also der Pseudosäure zugehörig, und nur die letztere direct Salz bildend, also direct

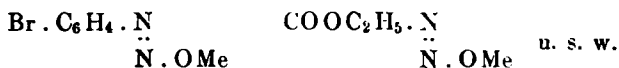
¹⁾ Vergl. die Abhandlung von Hantzsch und Rinckenberger auf S. 628 dieses Heftes.

sauer. Ich erwähne an dieser Stelle nur, dass analog den oben bereits berührten Verhältnissen zwischen Ketothiazolinen und Oxythiazolsalzen sich auch freies Carbostryl, Isatin, u. A. als nicht direct Salz bildende Pseudosäuren verhalten, deren Salze also erst durch Umlagerung erzeugt werden, und bemerke vorgehend, dass von diesem Gesichtspunkte aus auch eines der ältesten und wichtigsten hierher gehörigen Probleme, die Constitution der Cyanursäure und ihre Beziehung zum Cyamelid, seiner Lösung nahe gerückt ist.

4. Für die sogen. Oxyazokörper kommen dieselben tautomeren Atomgruppierungen $C(OH) \cdots N$ und $CO \cdots NH$ in Frage, wie für die vorhergehenden Stoffe, nur dass diese Gruppen nicht direct, sondern nur indirect (vermittels des Benzolrestes und der Azogruppe) zusammenhängen. Auch hier liegen die Verhältnisse nach den Versuchen des Hrn. Farmer ganz analog. Denn danach verdienen nicht nur die sogen. Orthooxyazokörper gemäss H. Goldschmidt, Auwers u. A., sondern auch die sogen. Paraoxyazokörper im freien Zustand nicht mehr diesen Namen, da sie nicht Phenole, also schwache Säuren, sondern völlig indifferente Stoffe, also Pseudosäuren, sind. Alle sogen. Oxyazokörper erscheinen also an sich als Chinonhydrazone mit der indifferenten Lactamgruppe (1), während die Salze echte Oxyazobenzolsalze (2) bleiben, die den Phenolsalzen gleichen:



5. Von den Tautomeren der Form $R \cdot N_2OH$ bestehen, wie oben bereits angedeutet, im freien Zustande, je nach der Natur der Gruppe R, die beiden möglichen Typen, also erstens primäre Nitrosamine, $R \cdot NH \cdot NO$, indifferente Pseudosäuren, nicht direct Salz bildend; zweitens echte Diazohydrate, $R \cdot N : N \cdot OH$, echte Säuren, mit Hydroxylreactionen, und direct Salz bildend. Als Beispiel für einen Repräsentanten der ersteren Gruppe diene die Verbindung $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2OH$ als *p*-Bromphenylnitrosamin, $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$, also solches der zweiten Gruppe das sogen. Nitrosourethan Thiele's. $COOC_2H_5 \cdot N_2OH$, das also factisch Diazourethan $COOC_2H_5 \cdot N : N \cdot OH$ ist. Alle Salze der Form $R \cdot N_2OMe$ sind natürlich gleichmässig auf ein und denselben Typus der Antidiazosalze gebaut, z. B.

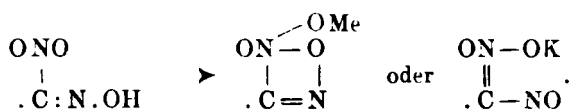


Der experimentelle Beweis hierfür wird von mir mit den HHrn. A. Engler und C. Schumann erbracht werden.

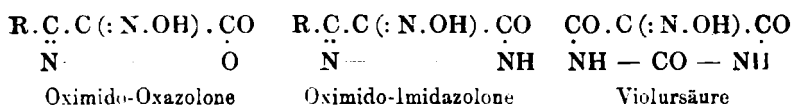
Eine besondere Kategorie nimmt in Bezug auf Tautomerie und intramolekulare Umlagerungen eine Gruppe von Substanzen ein, die an sich farblos sind, aber bei der Ionisirung und Salzbildung intensiv farbige, meist dunkelrothe bis violette Ionen bzw. Salze erzeugen,

deren farbige Natur um so auffallender ist, als diese Substanzen grösstentheils den Fettkörpern zugehören. Dieselben enthalten sämtlich die Oximidogruppe $C:N.OH$; ihre farbigen Salze sind aber nicht unveränderte Oximsalze $C:N.OMe$, sondern leiten sich von stärkeren Säuren mit einer chromophoren Atomgruppe ab, die durch Atomverschiebung zwischen dem Oxim und einem zweiten Complex (NO_2 oder CO) erzeugt wird. Diese Körper gliedern sich in drei Abtheilungen:

6. Nitrolsäuren mit der Gruppe $C:N(OH).NO_2$ und ihre sogen. »Erythrosalze« sind hier nur der Vollständigkeit halber anzuführen, da über dieselben bereits von Graul und mir¹⁾ berichtet worden ist. Mit Bezug auf die sehr ähnlichen Atomverschiebungen bei den sogleich zu erwähnenden Oximidoketonen sei jedoch daran erinnert, dass sich die Umwandlung der farblosen Pseudosäure in ihre rothen Salze höchstwahrscheinlich folgendermaassen darstellen lässt:



7. Alle α -Oximidoketone, also die Verbindungen mit der Gruppe $C(:N.OH).CO$, scheinen ebenfalls zu den Pseudosäuren zu gehören, also constitutiv verschiedene Salze zu bilden. Besonders deutlich ist nach den Untersuchungen des Hrn. Guinchard die Analogie der ringförmigen α -Oximidoketone mit den Nitrolsäuren; in beiden Fällen sind die ursprünglichen Wasserstoffverbindungen farblos, ihre durch Atomverschiebung erzeugten Ionen und Salze intensiv roth bis rothviolett. Hierher gehören verschiedene Oximido-Oxazolone und Oximido-Imidazolone, vor Allem aber als bekanntester Repräsentant die Violursäure:

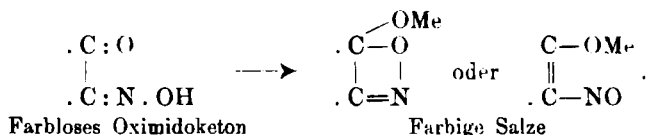


Aber auch für die einfachsten offenen α -Oximidoketone, z. B. für das Isonitrosoaceton, $CH_3.CO.CH:N.OH$, gilt, wie von Hrn. Farmer und mir gezeigt werden wird, ganz dasselbe, nur dass die farblose, nicht saure Muttersubstanz hier gelbe Ionen und gelbe Salze bildet.

Der allen diesen Körpern gemeinsame, an sich kaum dissociationsfähige Atomcomplex $.CO.C(:N.OH).$ zeigt also Ionisationsisomerie

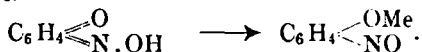
¹⁾ Diese Berichte 31, 2854.

unter Bildung farbiger Ionen von anderer Constitution; höchst wahrscheinlich ganz analog wie bei den Nitrolsäuren im Sinne der Formeln:



Bemerkenswerth ist, dass die Zwischenform, das »abnorme Hydrat«, mit der Gruppe $\begin{array}{c} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \\ | \\ \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ sich bisweilen, z. B. beim Phenyl-oximidoxazon, hat isoliren lassen; ferner, dass gerade in dieser Gruppe ausgezeichnete Beispiele von abnorm mit der Temperatur veränderlichen Affinitätsconstanten vorliegen.

8. Chinonoxime und die ihnen tautomeren Nitrosophenole weisen ganz ähnliche Verhältnisse auf, was durchaus begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass erstere wie die Oximidoketone dieselbe Gruppe $\text{CO} \dots \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH})$, nur innerhalb eines Ringes, enthalten. Auch die freien Chinonoxime erscheinen danach als nicht direct salzbildende Pseudosäuren; ihre Ionen und Salze entstehen durch Umlagerung; die Salze sind im festen Zustand vielleicht Nitrosophenolsalze $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OMe}$.



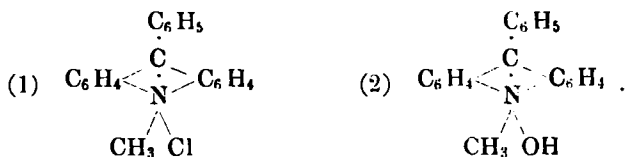
9. Für die hier absichtlich kaum berührte Keton-Enol-Isomerie möchte ich wenigstens darauf hinweisen, dass nach all dem Vorangehenden die Enolform $\text{C}(\text{OH}) : \text{CH}$ stets die allein direct salzbildende echte Säure, die Aldo- oder Keto-Form $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ stets die an sich indifferente Pseudosäure sein dürfte, was sich zwar mit allen Beobachtungen Claisen's, nicht aber ohne Weiteres mit denen von W. Wislicenus an den isomeren Phenylformylessigestern deckt. Nach den obigen Nachweisen der Leichtigkeit und Geschwindigkeit, mit der sich aus Pseudosäuren durch ionisirte Stoffe constitutiv verschiedene Salze echter Säuren vom Hydroxyltypus bilden, gewinnt meine Ansicht¹⁾ wohl sehr an Wahrscheinlichkeit, dass nicht der Aldoester, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, als solcher ein »Kohlenstoffsalz«, $\text{CHO} \cdot \text{CNa}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erzeugt, sondern als Pseudosäure zu einem echten Sauerstoffsalz, $\text{CH}(\text{ONa}) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, umgelagert wird, das somit dem zweiten Natriumsalz des Phenylformylessigesters stereoisomer wäre.

10. Pseudoammoniumbasen. Wie es Pseudosäuren giebt (echte Nitrokörper, echtes Nitroform, echtes Cyanoform, primäre Nitrosamine, Chinonhydrazone, Lactame, Aethylnitrolsäure, Oximidoketone, Chinon-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2266.

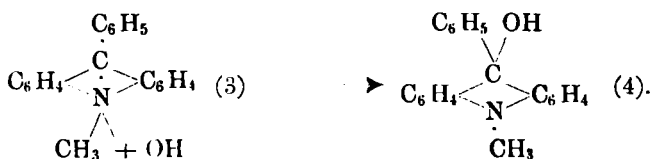
oxime u. s. w.), so existiren auch Pseudobasen, wobei unter Basen natürlich nicht Ammoniak und Amine, sondern Ammoniumhydrate verstanden sind. Es bestehen also Verbindungen, die den eigentlichen Ammonium-Hydroxylbasen isomer sind, sich aber im Gegensatz zu diesen stark alkalischen Elektrolyten als indifferente Nicht-elektrolyte erweisen, die also an sich durch Einwirkung von Säuren (wie es die Pseudosäuren umgekehrt durch Einwirkung von Basen thun) intramolekular verändert werden und Salze von einer anderen Constitution erzeugen. Diese Pseudobasen besitzen also nicht ein ionisirbares Ammoniumhydroxyl, sondern ein nicht ionisirbares (meist alkoholisches) Hydroxyl. Sie sind ungemein weit verbreitet, aber bisher meist für echte Ammoniumhydrate gehalten worden; wenn ihre Eigenschaften mit dieser Auffassung in auffallendem Widerspruch standen, so wurde dies dadurch verschleiert, dass man sie als »abnorme« oder gar als »unechte« Ammoniumhydrate bezeichnete. Der Beweis für die Unrichtigkeit dieser ebenfalls weit verbreiteten Ansicht sei schon hier an einem besonders einleuchtenden Beispiele nach Versuchen des Hrn. Kalb erbracht.

Längst bekannt sind die Salze, z. B. das Chlorid des Phenylmethylacridiniums (Formel 1), längst bekannt auch das anscheinend zugehörige Hydrat, dem bisher die analoge Constitution, also die eines echten Ammoniumhydrats (Formel 2) zugeschrieben wurde, obgleich es indifferent, in Wasser unlöslich, wohl aber in indifferenten Lösungsmitteln löslich ist.



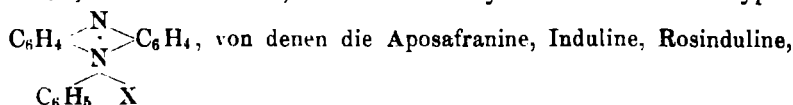
Allein wie sich mit der grössten Schärfe nachweisen lässt, entsteht aus den echten Acridiniumsalzen (1) primär in wässriger Lösung eine äusserst starke, völlig dissociirte Base vom Dissociationsgrade des Kalis. Diese Lösung muss also das wirkliche, völlig ionisirte Phenylmethylacridiniumhydrat enthalten. Ihr Leitvermögen geht jedoch, ganz ähnlich wie bei den meisten Isonitrokörpern, unter Trübung zurück und sinkt schliesslich auf Null, während sich alsdann dieselbe indifferente Substanz gebildet hat, die bisher für das echte Ammoniumhydrat gehalten wurde. Letzteres ist also die aus der echten Base unter dem Einflusse ihrer eigenen Hydroxylionen autokatalytisch erzeugte, isomere Pseudobase. Ihre Constitution ist eindeutig: das vom Ammoniumstickstoff abdissoziirte Hydroxyl setzt sich an dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom fest, indem aus dem Acridinderivat ein Hydroacridinderivat wird; die Pseudobase ist ein Carbinol, und zwar

das dem ionisirten Phenylmethylacridiniumhydrat (3) isomere Phenylmethylacridol (Formel 4)

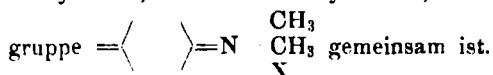


Wie man hieraus sieht, liegt auch hier ein Beispiel von »Ionisationsisomerie« vor: die dissociirte Verbindung hat eine andere Constitution, als die nicht dissociirte. Aber auch die eingangs entwickelten Sätze 1 und 2 bestätigen sich in diesem Falle, also zwischen Basen und Pseudobasen genau so wie oben zwischen Säuren und Pseudosäuren. Eine »langsame Neutralisation« findet in der allmählich neutral werdenden, alkalischen Lösung statt; »abnorm« ist die Neutralisation insofern, als ein neutrales, nicht hydrolytisch gespaltenes, quaternäres Ammoniumsalz durch Natron als stabilen (in anderen Fällen äusserst rasch erreichten) Endzustand ein wiederum neutrales System erzeugt.

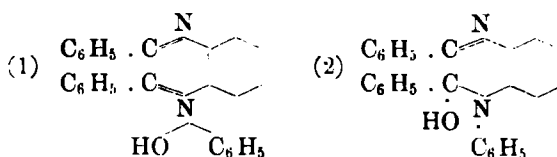
Aehnliche Erscheinungen lassen sich mehr oder minder deutlich auf dem grossen Gebiete der organischen Basen weit verbreitet nachweisen. Ich begnüge mich vorläufig mit der folgenden Zusammenfassung: Es giebt bekanntlich zahllose zusammengesetzte Ammoniumsalze, welche den echten quaternären Ammoniumsalzen darin gleichen, dass sie wie diese keine Ammoniumwasserstoffatome mehr enthalten, welche sich aber darin von jenen unterscheiden, dass in ihnen diese vier Wasserstoffe nicht durch vier einwerthige Gruppen, sondern durch weniger als vier mehrwerthige Gruppen ersetzt sind. Hierher gehören die Ammoniumsalze mit mehrfachen Bindungen des Ammoniumstickstoffs, also z. B. die Cotarninsalze, vor Allem aber auch die Diazoniumsalze; ferner die Salze, in denen der Ammoniumstickstoff in einen benzolähnlich constituirten Ring eingefügt ist, also die Alkylammoniumsalze des Pyridins, Chinolins, Acridins, Pyrrols, Indols, Indazols u. s. w., ferner die Phenylazoniumsalze vom Typus



Safranine und andere Farbstoffe deriviren — endlich auch die bekannten Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie Bittermandelölgrün und Hexamethylviolet, sowie das Methylenblau, denen die chinoide Ammonium-



Wenn aus diesen Salzen freie Hydrate in fester Form isolierbar sind (was ziemlich häufig der Fall ist), so haben sich dieselben nach den Versuchen des Hrn. Osswald bisher nie als die den Salzen constitutiv zugehörigen echten Ammoniumhydrate, sondern stets als indifferente, nicht basische Hydroxylverbindungen, also als Pseudobasen, erwiesen, die aus den echten Ammoniumbasen durch Verschiebung des Hydroxyls unter Lösung einer Doppel- oder Ring-Bildung hervorgehen. So besitzt, um nur ein Beispiel herauszugreifen, von den zahlreichen sogen. Azoniumbasen, welche Kehrman aus Phenyl-*o*-Phenylendiamin erhalten hat, das Condensationsproduct mit Benzil nicht die ihm bisher zugeschriebene Ammoniumhydratformel (1), sondern die eines isomeren Carbinols (2)



während der Kehrman'sche Formeltypus (1) natürlich für die Salze nach wie vor gültig bleibt¹⁾.

Diese Isomerisation der Ionen von ungesättigten Ammoniumhydraten in die undissoziierten »Pseudoammoniumbasen« vollzieht sich bisweilen selbst bei tiefer Temperatur so rasch, dass sie sich als lang-

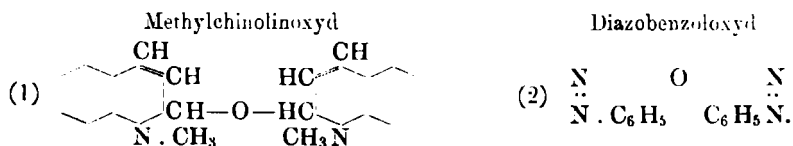
¹⁾ Ich habe diese Verhältnisse schon jetzt klarlegen müssen, weil Hr. Kehrman laut einer nachträglich eingesetzten Anmerkung in einer seiner letzten Arbeiten (diese Berichte 31, 2426) angiebt, für einige dieser Basen die Carbinolformel bewiesen zu haben. Da Hr. Kehrman hiernach als der Entdecker dieser Verhältnisse erscheint, möchte ich zur Klärung des Sachverhaltes hinzufügen, dass derselbe sich erst auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung meinen daselbst kurz angedeuteten Beweisen für die Carbinolnatur der betr. sogen. Ammonhydrate angeschlossen und seine von ihm jetzt als Beweise angeführten Beobachtungen erst durch meine Entwicklungen hat aufklären können. So interessant also die Kehrman'schen Beobachtungen an sich auch sind, so muss ich doch zur Wahrung meiner Priorität dagegen Einspruch erheben, dass diese erfreuliche Bestätigung meiner Entwicklungen ohne Hinweis auf dieselben unter dem Gewande eines selbstständig aufgefundenen Beweises angeführt worden sind.

Wohl aber hat Roser über die Constitution der Chinolinammoniumbasen (Ann. d. Chem. 272, 221) bereits ähnliche Ansichten entwickelt; nur sind dieselben nunmehr dahin zu modifizieren, dass ein ringförmiges Ammoniumhydrat sich zuerst in ein ebenfalls noch ringförmiges Carbinol und nur secundär, in Ausnahmefällen, noch weiter in ein offenes Aldehydderivat umwandeln wird.

sames Neutralisationsphänomen nur noch andeutungsweise, ähnlich wie beim Dinitroäthan, manchmal aber sogar überhaupt nicht mehr durch die elektrische Methode nachweisen lässt. Aber alsdann bleibt immer noch zur Erkennung auch dieser Atomverschiebung der zweite Satz der »abnormen Neutralisationsphänomene« in Geltung: Die Abnormität besteht hier darin, dass ein neutrales Ammoniumchlorid + Natron übergeht in Chlornatrium + neutrales Hydrat. Denn unter normalen Verhältnissen, bei Ausschluss von Atomverschiebung, werden aus neutral reagirenden, nicht hydrolytisch gespaltenen Chloriden laut ungezählten Beispielen stets echte Basen von deutlich alkalischer Reaction und erheblichem Leitvermögen erhalten; ebenso geben umgekehrt alle neutral reagirenden Basen von minimalem Leitvermögen (z. B. die Anilinasen) stets Chloride von saurer Reaction und weitgehender Hydrolyse. Wenn also, wie in den obigen Fällen, das neutrale Chlorid durch Natron ein neutrales Hydrat erzeugt, so beweist dies, dass Chlorid und Hydrat constitutiv verschieden sein müssen, dass also das reelle Hydrat nicht die wirkliche Base, sondern eine Pseudobase ist. Dasselbe gilt natürlich für die Umkehrung: Die neutralen Pseudobasen neutralisiren die stärksten Säuren — also muss auch dieses abnorme Neutralisationsphänomen eine intramolekulare Veränderung in Folge der Salzbildung bedeuten.

Wenn hiermit alle echten Ammoniumhydrate wohl charakterisirte echte Basen sind und die sogen. unechten oder abnormen Ammoniumhydrate ihre abnormen Eigenschaften dadurch verlieren, dass sie überhaupt keine Ammoniumhydrate, sondern isomere Carbinole sind, so gilt auch hiernach meines Erachtens nothwendiger Weise ganz dasselbe für verschiedene, scheinbar abnorme Reactionen und Reactionproducte, die den labilen, so leicht in Carbinole übergehenden Ammoniumsalzen eigenthümlich sind. Dieselben liefern bekanntlich bisweilen unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen sie in die Carbinol-Pseudobasen übergehen, Alkohole und Oxyde; auch diese sind bisher häufig als Ammoniumalkoholate und Ammoniumoxyde angesehen worden, obgleich ihre Eigenschaften (Indifferenz gegen Wasser und z. Th. sogar gegen Säuren) hiermit um so weniger vereinbar sind, als bisher noch nie echte, unzweifelhafte Ammoniumalkohole und Ammoniumoxyde bekannt sind. Diese fraglichen Verbindungen sind, wie dies z. Th. schon von La Coste, Decker u. A. wahrscheinlich gemacht wurde, thatsächlich ebenfalls Derivate vom Carbinoltypus, also deren Aether bzw. deren Anhydride. So z. B. ist, wie auch chemisch nachgewiesen werden wird, das Oxyd aus Methylchinoliniumhydrat vielmehr das ätherartige Oxyd des Methylchinolols (Formel 1). Diese Anhydride entstehen unter ganz ähnlichen Umständen wie die sogen. Diazoniumoxyde, die ich von jeher entgegen dieser Ansicht

ihres Entdeckers¹⁾ für normale Diazoxyde gehalten habe, und die danach auch ganz analog constituirt sind (Formel 2).



Ueberhaupt ist die ausserordentliche Reactionsfähigkeit der labilen echten Ammoniumhydrate überaus ähnlich der Reactionsfähigkeit des Diazoniumhydrats; wie dort Carbinolderivate, so entstehen hier normale Diazoverbindungen — worauf später ausführlich eingegangen werden wird.

Zum Schlusse sei endlich noch auf eine allgemeinere Erscheinung hingewiesen: Langsame Umlagerungen labiler Formen in stabile, wie sie sich vor allem elektrisch verfolgen lassen, haben bisher ausnahmslos nur dann beobachtet werden können, wenn sich an Kohlenstoff gebundene Atomgruppen hieran theilnehmen, und selbst hier nicht einmal in allen Fällen. Auch hier entzieht sich also die intramolekulare Umlagerungsgeschwindigkeit häufig der directen Beobachtung. Vollzieht sich aber die Strukturverschiebung an rein anorganischen Atomen oder Atomcomplexen, also vor allem bei Stickstoffverbindungen, so hat sie sich bisher noch niemals direct verfolgen lassen, weil sie mit einer ausserordentlich grossen Geschwindigkeit erfolgt. Da sich aber umgekehrt Veränderungen der Configuration bei stereoisomeren Stickstoffverbindungen häufig (z. B. bei der Umwandlung des Syndiazotats der Diazosulfanilsäure in das Antidiazotat) direct verfolgen lassen, also langsamer vollziehen, als Veränderungen der Structur, so liegt darin meines Erachtens eine neue Stütze für die von mir vertretene Ansicht, dass die begünstigtere, also normale Isomerie bei anorganischen Atomcomplexen in organischen Molekülen, also auch bei rein anorganischen Verbindungen die Stereoisomerie ist,

¹⁾ Wenn sich Hrn. Bamberger zu Folge einer kürzlich publicirten Fussnote (diese Berichte 31, 2636) »die Vermuthung aufdrängte, dass die Diazoanhydride die Diazoniumsalze der normalen Diazotate sind«, so verdient von dieser meines Erachtens ganz unwahrscheinlichen Ansicht nur die Consequenz hervorgehoben zu werden, dass Hr. Bamberger damit seine von ihm bisher mir gegenüber festgehaltene Ansicht von der Structuridentität der normalen Diazoverbindungen und der Diazoniumsalze aufgeben würde. Wenn er ferner hinzufügt, dass »das Radical der normalen Diazotate noch immer in Dunkel gehüllt ist«, so erlaube ich mir auf die jüngst erschienene »organische Chemie« von Holleman hinzuweisen, in der meine, von Hrn. Bamberger nicht beachteten Arbeiten für beweiskräftig genug gehalten werden, um sie der Chemie der Diazokörper zu Grunde zu legen.

und nicht die Structurisomerie, die bisher noch in keinem einzigen Falle sicher hat nachgewiesen werden können ¹⁾).

Die experimentellen Belege dieser Entwicklungen bilden den Gegenstand einer Reihe theils unmittelbar, theils später zu publicirender Abhandlungen. Irgend welche Reservatrechte werden in keiner Weise beansprucht, nur dürfte bei Bearbeitung von Tautomerien nach diesen Methoden und Gesichtspunkten von anderer Seite vorherige Verständigung im gegenseitigen Interesse liegen.

81. A. Lucas: Ueber Nitroacetophenon und Nitroaceton.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. P. Jacobson.)

Die Veranlassung, das Verhalten dieser Ketone näher zu erforschen, gaben die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über die Isomerie der Nitrokörper. Es war von Interesse, zu constatiren, wie sich bei Nitroketonen von der Formel $R.CO.CH_2.NO_2$ die Stabilitätsverhältnisse zwischen den echten indifferenten Nitrokörpern und den sauren Isonitrokörpern gestalten würden. Einfache offene Nitroketone waren bisher überhaupt noch unbekannt. Der einzige Repräsentant der Nitroketone war bisher ein ringförmiger, die Nitrobarbitursäure. Ich habe nun nach der üblichen Methode aus den α -Halogenketonen durch Einwirkung von Silbernitrit, jedoch nur unter besonders subtilen Vorsichtsmaassregeln und in recht geringer Ausbeute, Nitroaceton und α -Nitroacetophenon erhalten.

Die Eigenschaften dieser Nitroketone sind bemerkenswerth. In directem Gegensatze zu den Nitroparaffinen, bei denen die echten Nitrokörper ausschliesslich stabil, die Isonitrokörper aber im freien Zustande höchst labil sind, ist das α -Nitroacetophenon in wässriger Lösung sicher und das sehr unbeständige Nitroaceton so gut wie sicher ein Isonitrokörper, während diese Nitroketone in fester Form bezw. wasserfreier Lösung wahrscheinlich doch echte Nitrokörper sind. Die beiden isomeren Formen gehen danach schon durch Vermittelung von Wasser oder dessen Entfernung in einander über. Die Gründe für diese Auffassung brauchen hier nur angedeutet zu werden, da sie ausführlich in der vorhergehenden Abhandlung enthalten sind.

Nitroaceton und Nitroacetophenon sind, was wenigstens für das Acetophenonderivat mit aller Schärfe nachgewiesen werden konnte,

¹⁾ Vergl. hierzu meine soeben erschienene »Bemerkung über Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen«; Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 107.