

ohne ein höher siedendes Destillat von constantem Siedepunkt zu liefern.

Sicher wird also aus Nitroisopropylalkohol das mit dem aus Silbernitrit und Jodaceton erhaltenen identische Nitroaceton gebildet, aber nach den obigen Angaben für seine Reinigung und Isolirung völlig zerstört. Dass die Henry'sche Substanz das echte Nitroaceton, meine Substanz dagegen Isonitroaceton sein könnte, ist deshalb so gut wie ausgeschlossen, weil in allen anderen, zahlreichen Fällen Nitro- und Isonitro-Körper, wenn sie überhaupt in gesonderten Isomeren zu isoliren sind, sehr leicht in einander übergehen. Die von L. Henry und Battice als Nitroaceton beschriebene, unzersetzt bei 152° siedende Flüssigkeit dürfte also bei dem Mangel jeder genaueren Charakteristik höchst wahrscheinlich etwas ganz anderes gewesen sein. Der directe Beweis konnte nur deshalb nicht von mir erbracht werden, weil ich die fragliche Flüssigkeit weder bei meinen Versuchen, noch durch Hrn. Henry auf meine Bitte wegen Materialmangel zum Vergleich erhalten konnte.

Nachschrift. Inzwischen ist mir die Darstellung des reinen, festen Nitroacetons doch höchst wahrscheinlich geglückt; ich werde hierüber demnächst berichten.

## 82. A. Hantzsch und A. Veit: Zur Kenntniss der Isonitrokörper.

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

Die Untersuchungen über Isonitrokörper und ihre Beziehungen zu den echten Nitrokörpern erstreckten sich bisher nur auf das Phenyl-nitromethan<sup>1)</sup> und dessen Brom-<sup>2)</sup> und Nitro-Derivate<sup>3)</sup>, sowie auf die einen extremen Fall darstellende Nitrobarbitur-Säure<sup>4)</sup>. Das wesentliche Ergebniss dieser bisherigen Arbeiten ist folgendes: Die neutralen, indifferenten, echten Nitrokörper,  $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$ , gehen durch Alkalien in die Salze der Isonitrokörper,  $R \cdot CH : NO \cdot OMe$ , über, welche das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten; durch Mineralsäuren werden aus ihnen die freien Isonitrokörper erhalten. Die letzteren sind echte, wohlcharakterisirte Säuren, werden aber meist leicht und spontan in die echten Nitrokörper zurückisomerisirt.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Schultze, diese Berichte 29, 699.

<sup>2)</sup> Hantzsch und Schultze, diese Berichte 29, 2251.

<sup>3)</sup> Holleman, Rec. d. trav. chim. 15, 365.

<sup>4)</sup> Holleman, Rec. d. trav. chim. 16, 162.

Anschliessend an diese Erfahrungen haben wir über die Existenz, sowie über die specielleren Eigenschaften der Isonitrokörper bei den Nitroparaffinen, den Dinitroparaffinen, den  $\alpha$ -Nitroketonen und einigen Substitutionsproducten des Phenylnitromethans eine Untersuchung angestellt, deren Ergebniss den Gegenstand dieser Mittheilung bildet.

#### Isonitroparaffine.

als deren Vertreter Nitromethan und seine bromirten Abkömmlinge, Nitroäthan und Nitropentan gewählt wurden, lassen sich aus den Natriumsalzen nicht in freiem Zustand gewinnen, sind jedoch in der aus den Salzen durch die berechnete Menge Säure erhaltenen wässrigen Lösung gegen Erwärmen bei niedriger Temperatur relativ beständig. Dies beweist die namentlich beim Isonitroäthan lange Zeit bestehen bleibende saure Reaction und Rothfärbung mit Eisenchlorid. In Isonitroäthanlösungen findet bei Abwesenheit überschüssiger Mineralsäure allmählich eine vollkommen glatte Rückisomerisation zu dem echten neutralen Nitroäthan statt, was qualitativ durch Verschwinden der sauren Reaction und der Eisenchloridfärbung, quantitativ durch Zurückgehen der Leitfähigkeit auf den Werth des Chlornatriums verfolgt werden kann. Ist hingegen überschüssige Mineralsäure vorhanden, so tritt, je nach deren Menge und Stärke, ein mehr oder minder glatter Zerfall in Aldehyd und Oxyde des Stickstoffs ein, eine allgemeine Reaction der Isonitrokörper. Die Salze des Isonitromethans ähneln in ihrem Verhalten gegen Säuren denen des Isonitroäthans, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, dass sie in alkalischer Lösung vollkommen zersplittert werden und zwar in Hydroxylamin und Ameisensäure einerseits, Formaldehyd und salpetrige Säure andererseits.

Die Isomerisationsgeschwindigkeiten der echten Nitrokörper zu den Isonitroparaffinsalzen und umgekehrt die der freien Isonitrokörper zu den echten Nitrokörpern lassen sich durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wenigstens qualitativ verfolgen und vergleichen je nach der Zeit, nach welcher einerseits das System  $(R.CH_2.NO_2 + NaOH)$  auf seinen constanten Endzustand  $(R.CH:NO.ONa + H_2O)$  sowie andererseits das System  $(R.CH:NO.ONa + HCl)$  auf seinen constanten Endzustand  $(R.CH_2.NO_2 + NaCl)$  gelangt. In beiden Fällen wird die Leitfähigkeit bis zu diesem Punkte messbar abnehmen. Im ersten Fall, d. i. im System  $(R.CH_2.NO_2 + NaOH)$  deshalb, weil anfangs noch freie, sehr stark leitende Natronlauge vorhanden ist, welche in dem Maasse durch Neutralisation in das weniger gut leitende Salz  $R.CH:NO.ONa$  übergeht, als durch Isomerisation des echten Nitrokörpers die Säureionen des Isonitrokörpers entstehen. Im zweiten Fall, d. i. im System  $(R.CH:NO.ONa + HCl = NaCl + R.CH:NOOH)$  deshalb, weil anfangs ausser Chlornatrium noch leitender Isonitrokörper vorliegt, der erst dann ver-

schwunden ist, wenn die Leitfähigkeit den Werth des Chlornatriums erreicht hat. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Isomerisation des echten Nitrokörpers zum Isonitrosalz unter dem Einfluss der Alkalien viel rascher verläuft, als die umgekehrte Rückverwandlung der Isonitroparaffine in die Nitroparaffine, ausserdem, dass sich Isonitromethan viel rascher zurückisomerisirt, als Isonitroäthan. Monobromisonitromethan unterscheidet sich nicht wesentlich von dem bromfreien Körper, lässt aber eine Leitfähigkeitsbestimmung nicht zu, theils weil es sich sehr rasch isomerisirt, theils weil es gleichzeitig unter weitgehender Spaltung zerfällt.

Gelegentlich dieser Versuche wurden noch einige neue Beobachtungen beim Phenylnitromethan gemacht. Echtes Phenylnitromethan vermag als neutraler Körper in ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniak kein Ammoniumsalz zu bilden, während ein solches aus einer Lösung von Phenylisonitromethan augenblicklich ausfällt. Die Unfähigkeit der echten Nitroparaffine, Ammoniumsalze zu bilden, steht mit diesem Resultat in bester Uebereinstimmung. Auf die Bedeutung dieser Erscheinung ist in der Arbeit von Hantzsch (S. 587) hingewiesen.

Die Untersuchung des *p*-Nitrophenylisonitromethans ergab, analog wie bei dem von Hantzsch und Schultze<sup>1)</sup> untersuchten *p*-Bromproduct, dass durch Einführung der Nitrogruppe in die *p*-Stellung ein wesentlich stabilerer Isonitrokörper erhalten wird, der aus seinen Salzen mit Leichtigkeit isolirt werden kann. Derselbe bewahrt seine Eisenchloridreaction mehrere Tage und zeigt auch im Uebrigen alle charakteristischen Eigenschaften der Isonitrokörper. Erwähnt mag werden, dass er gegen Alkali ziemlich empfindlich ist und leicht dadurch in complicirtere Verbindungen übergeführt wird. Das als Vertreter der in der Seitenkette substituirten Phenylnitromethane neu dargestellte Phenylmonobromnitromethan,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot NO_2$ , schliesst sich den bromirten Nitroparaffinen an, indem es einen nicht fassbaren Isonitrokörper und leicht zersetzliche Salze liefert.

#### Isonitroketone.

Die bisher noch unbekannten Körper Nitroacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ , und Nitroaceton,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ , sind in der vorhergehenden Arbeit des Hrn. Lucas beschrieben. Seine aus rein chemischen Gründen abgeleitete Ansicht, dass dieselben, in dissoziirenden Lösungsmitteln wenigstens, thatsächlich als Isonitrokörper ionisirt seien, wurde durch uns physicochemisch bestätigt. Diese Nitroketone sind ausgesprochene Säuren mit ziemlich grosser Affinitätsconstante, also thatsächlich in wässriger Lösung vielmehr Isonitroaceton.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2251.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$  und Isonitroacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$ . In bester Uebereinstimmung mit dieser Thatsache stehen die Untersuchungen Holleman's<sup>1)</sup>, der gleichfalls in der Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure stabile Isonitrokörper kennen lehrte.  $\alpha$ -Nitroketone sind demnach wenigstens in wässriger Lösung nur als Isonitroketone vorhanden. Dass sie in wasserfreien Lösungsmitteln und in freiem Zustand dennoch echte Nitrokörper sein dürften, wird durch ihre Indifferenz gegen Phosphorpentachlorid mindestens wahrscheinlich.

### Dinitroparaffine.

Dinitromethan und Dinitroäthan verhalten sich bei Ausschluss von Wasser physikalisch und chemisch, z. B. durch ihre Indifferenz gegen Phosphorpentachlorid, gleichartig, sind also wohl beide an sich echte Nitrokörper. Auch die Salze beider verhalten sich gleichartig; sie sind in wässriger Lösung nicht hydrolysirt, leiten sich also von ziemlich stark sauren Isodinitrokörpern ab. Dagegen verhalten sich die wässrigen Lösungen von Dinitromethan und Dinitroäthan wesentlich verschieden: Dinitromethan ist in wässriger Lösung eine ausgesprochene Säure, also als Isodinitromethan ionisirt; Dinitroäthan bleibt auch in wässriger Lösung ein Nichtleiter, also der echte Nitrokörper; das aus seinen Salzen, z. B. dem Isodinitroäthankalium, durch Säuren in Freiheit gesetzte Isodinitroäthan lässt sich nur vorübergehend nachweisen, isomerisirt sich also auch in wässriger Lösung sehr rasch zum echten Dinitrokörper. Man kann also sagen: Dinitromethan und Dinitroäthan unterscheiden sich dadurch, dass ersteres durch Berührung mit Wasser sich isomerisirt und ionisirt, während letzteres unverändert bleibt. Es bestehen also folgende Verhältnisse:

$\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{CH} \leq \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{CH} \leq \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \cdot \text{OMe} \end{smallmatrix}$
Echtes Dinitromethan bei Ausschluss von Wasser	Freies Isodinitromethan in wässriger Lösung	Isodinitromethansalze
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$	$\left[ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} \right]$ Isodinitroäthan un- bekannt.	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \cdot \text{OMe} \end{smallmatrix}$
Echtes Dinitroäthan allein beständig		Isodinitroäthansalze

Fraglich erscheint allerdings noch der Zustand desjenigen Antheils vom Dinitromethan, der in wässriger Lösung nicht dissociirt ist, da er entweder gleich seinen Ionen als Isonitrokörper oder gleich der wasserfreien Substanz wenigstens theilweise als echter Nitrokörper existiren könnte. Doch wird die letztere Auffassung dadurch wahrscheinlicher, weil wir für wässriges Dinitromethan einen abnormen

<sup>1)</sup> Rec. d. trav. chim. 16, 162.

Temperaturcoefficienten und eine mit der Temperatur abnorm — von  $0^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  um ca. 100 pCt. — wachsende Affinitätsconstante gefunden haben. Danach scheint also, wie bei der Violursäure und den Oximidoketonen, in wässriger Lösung Strukturverschiedenheit des dissociirten und des nicht dissociirten Antheils vorhanden zu sein. Der undissociirte Antheil des wässrigen Dinitromethans wird also wohl wenigstens zum Theil als echtes Dinitromethan existiren und nur unter gleichzeitiger Isomerisation in Isodinitromethan-Ionen umgewandelt werden.

Beim Uebergang von Dinitromethan in Dinitroäthan wird also die Existenzfähigkeit des Isodinitrokörpers in freiem Zustand vollkommen vernichtet<sup>1)</sup>. Es ist dies um so auffallender, als etwas Analoges bei den Mononitroparaffinen nicht auftritt; dergleichen grosse Unterschiede zwischen Nitromethan und Nitroäthan bestehen nicht, da beide Mononitrokörper Nichtelektrolyte sind.

#### Allgemeine Beziehungen zwischen Nitro- und Isonitro-Körpern.

Aus unseren jetzigen und den früheren Beobachtungen über Nitro- und Isonitro-Körper lassen sich einige allgemeine Beziehungen ableiten, die zunächst allerdings nur für die Mononitrokörper gelten. Die beiden, soeben besprochenen Dinitroparaffine müssen, als unter einander und von den Mononitrokörpern sehr verschieden, ausser Betracht bleiben.

##### a) Stabilitätsverhältnisse der Isonitrokörper.

Es existirt eine Stabilitätsreihe für die freien Isonitrokörper,  $R \cdot CH : NO \cdot OH$ , die mit den unbeständigen Isonitroparaffinen beginnt und über das mässig stabile Phenylisonitromethan zu den  $\alpha$ -Nitroketonen und Nitrobarbitursäuren führt, welch' letztere vorwiegend als Isonitrokörper bekannt sind. Ist  $R = CH_3$  oder allgemein  $C_n H_{2n+1}$ , so ist der freie Isonitrokörper nicht isolirbar, seine Stabilität ist auch in wässriger Lösung sehr gering, seine Isomerisationsgeschwindigkeit zur normalen Form also sehr gross. Ist  $R = C_6 H_5$  oder allgemein ein Benzolrest, so sind die Isonitrokörper in fester Form isolirbar,

<sup>1)</sup> Der der Isomerisation und damit der Ionisation hinderliche Einfluss der Methylgruppe, der ja auch, in viel geringerem Maasse anderwärts, so z. B. beim Uebergang von Ameisensäure zu Essigsäure, in einer Verminderung der Dissociationsconstante zu Tage tritt, und welcher hier aus saurem Isodinitromethan indifferentes Dinitroäthan erzeugt, ist jedenfalls unter die als dynamische Hemmung der Alkoholradicale bezeichneten — freilich damit noch nicht genügend erklärten — Erscheinungen zu rubriciren, wie sie bei den Oximen, den Diorthoalkyl-Benzoensäuren und den alkylirten Bernsteinsäuren beobachtet worden sind.

bleiben aber immer noch sehr labil. Einführung von Brom oder Nitro in die *p*-Stellung vermehrt die Stabilität und Haltbarkeit der Isoform. Und schliesslich werden durch den Eintritt eines Carbonyls in den Körpern vom Typus  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$  umgekehrt die Isonitrotypen begünstigt; es hat also allmählich eine vollkommene Umkehrung der Verhältnisse stattgefunden und zwar entsprechend dem Satze: In Molekülen von der Form  $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$  vergrössert zunehmende Negativität der Gruppe *R* die Stabilität der Isonitrokörper, und natürlich auch umgekehrt zunehmende Positivität die Stabilität der echten Nitrokörper.

Wenn diesem Satze die geringere Beständigkeit und die Zersetzlichkeit der bromirten Isonitromethane,  $Br \cdot CH \cdot NO \cdot OH$  und  $C_6H_5 \cdot CBr \cdot NO \cdot OH$ , zu widersprechen scheint, so muss dabei bedacht werden, dass durch die Einführung des Broms an den Methankohlenstoff die ursprünglichen, primären Nitrokörper in secundäre übergegangen sind, und dass über Stabilitätsverhältnisse bei den secundären Mononitrokörpern, z. B. beim secundären Nitropropan, noch nichts bekannt ist.

#### b) Eigenschaften der Isonitrokörper.

1. Löslichkeit. Alle Isonitrokörper sind in Wasser erheblich löslicher, als die echten Nitrokörper, was damit übereinstimmt, dass sie hydroxylhaltige Verbindungen sind. Die wässrigen Lösungen labiler Isonitrokörper trüben sich in dem Maasse, als sich diese zu echten Nitrokörpern isomerisiren.

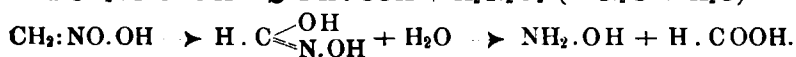
2. Hinsichtlich der Stärke der Isonitrosäuren bestehen recht bemerkenswerthe Unterschiede, die mit ihrer Beständigkeit zusammenhängen scheinen. Die Isonitroparaffine, deren Stärke bezw. Dissoziationsconstante wegen ihrer grossen Labilität nicht bestimmt werden konnte, müssen sehr schwache Säuren sein, da ihre Salze alkalisch reagiren, also hydrolytisch gespalten sind. Dagegen sind nach früheren<sup>1)</sup> Messungen die Phenylisonitromethane Säuren von der ungefähren Stärke der Essigsäure, ihre Salze dementsprechend von neutraler Reaction; Isonitroacetophenon ist, wie wir gefunden haben, an Stärke etwa der Benzoësäure gleich und Dinitromethan sogar nur wenig schwächer als Ameisensäure.

Die Isonitrokörper ordnen sich also hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge, wie hinsichtlich ihrer Stabilität; die labilsten Isonitrokörper sind zugleich die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren.

3. Zersetzungen der Isonitrokörper. In Form ihrer Salze sind bekanntlich die Isonitrokörper am beständigsten; jedoch auch von diesen spalten sich einige in wässriger Lösung mehr oder minder

<sup>1)</sup> Hantzsch und Davidson, diese Berichte 29, 2260.

leicht besonders bei Gegenwart überschüssigen Alkalis, hauptsächlich in zwei Richtungen, was für das besonders unbeständige Isonitromethan formulirt werden möge.



Beim Isonitromethan speciell könnte man zur Erklärung der Bildung von Ameisensäure statt intermediärer Bildung von Formhydroxamsäure auch eine primäre Bildung von Knallsäure und deren Zerfall in Ameisensäure und Hydroxylamin annehmen, da ja, wie Nef<sup>1)</sup> gezeigt hat, durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Isonitromethannatrium Knallquecksilber entsteht. In secundärer Reaction wird die untersalpetrige Säure zu salpetriger Säure oxydirt, Hydroxylamin und Formaldehyd treten zu Formoxim zusammen, aus dem durch Wasserabpaltung Blausäure entsteht. Salpetrige Säure, Hydroxylamin, Formaldehyd bezw. Formoxim, Ameisensäure und Blausäure konnten wenigstens als Zersetzungsproducte des Isonitromethanbaryums nachgewiesen werden.

Von den anderen Isonitromethansalzen ist das Natriumsalz des *p*-Nitrophenylnitromethans durch seine Empfindlichkeit gegen überschüssige Alkalien bemerkenswerth; es liefert hierbei neben Natriumnitrit ein noch unaufgeklärtes gelbes Condensationsproduct. Isonitroacetophenonnatrium wird in wässriger Lösung unter Bildung von benzoësaurem Salz zersetzt. Die überhaupt nicht sehr beständigen Monobromisonitrokörper zerfallen in Form ihrer Salze schon bei Abwesenheit überschüssigen Alkalis leicht unter Abspaltung von Bromnatrium.

Während sich die freien Isonitrokörper, aus ihren Salzen durch ein Aequivalent Säure in Freiheit gesetzt, meist glatt zurückisomirisiren, werden sie in saurer Lösung, d. i. beim Uebersäuern ihrer Alkalisalze, mehr oder minder leicht und weitgehend zersetzt. Dabei tritt als Spaltstück regelmässig salpetrige Säure, primär vielleicht untersalpetrige Säure bezw. Stickoxydul, selten Hydroxylamin auf, während andererseits entweder Aldehyd, wie beim Phenylisonitromethan, oder die entsprechende Säure, wie beim *p*-Nitrophenylisonitromethan, mitunter wohl auch beide gebildet werden. Die erstere Richtung scheint nach Nef's<sup>2)</sup> Versuchen, der jeweils grosse Mengen von Aldehyd und Stickoxydul erhielt, bei Anwendung eines Ueberschusses concentrirter Mineralsäuren zu überwiegen. Bei Anwendung verdünnter Säuren hätte man dann eine Oxydation von untersalpetriger Säure zu salpetriger Säure anzunehmen, wie sie von Hantzsch und Kaufmann<sup>3)</sup> thatsächlich unter denselben Bedingungen beobachtet ist. Zu

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 276.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 276.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 292, 331.

dieser Gruppe von Spaltungen gehört auch die schon von V. Meyer<sup>1)</sup> entdeckte Thatsache, dass aus Natrium-Nitroäthan und Nitromethan, also aus Isonitrosalzen, durch Einwirkung verdünnter Säuren auf deren stark alkalische Lösungen geringe Mengen von Nitrolsäuren gebildet werden, da deren Entstehung nur durch partielle Abspaltung von salpetriger Säure und Einwirkung derselben auf noch unzersetzten Isonitrokörper erklärt werden kann. Besonders leicht spaltet sich salpetrige Säure aus den bromirten Isonitroparaffinen ab, welche letztere im Gegensatz zu den schon ziemlich unbeständigen Isonitroparaffinen nicht einmal den Zusatz einer äquivalenten Menge verdünnter Säure zu ihren Salzlösungen ertragen können, ohne der Zersetzung anheimzufallen.

Die Versuche, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isonitrokörper Chloride  $R \cdot CH : NOCl$  zu erhalten, führten zu sehr zersetzlichen, nicht analysirbaren Oelen; ebenso ergab Phenylisocyanat in allen Fällen neben Diphenylharnstoff nur zähe, rothe Oele, die jeder Reinigung spotteten, aus denen aber durch Schütteln mit wässrigen Alkalien der echte Nitrokörper wiedergewonnen wurde. Erwähnt sei nur noch, dass beide Reagentien vorübergehend eine intensiv blaue Färbung hervorbringen, die aber ebenfalls einem überaus unbeständigen Körper zukommen muss. Die letzterwähnten Reactionen, bei denen sich die echten Nitrokörper indifferent verhalten, bestätigen somit nur die bereits nachgewiesene Hydroxylformel der Isonitrokörper, gestatten aber keine Entscheidung zwischen den beiden Structurformeln von Hantzsch (I) und von Nef (II):



Wenn laut einem Referat<sup>2)</sup> einer Arbeit Konowalow's über verschiedene andere, nach Hantzsch' Methode isolirte Isonitrokörper der Benzolreihe »sich die von Hantzsch in den Isonitrokörpern vorausgesetzte Hydroxylgruppe nicht nachweisen liess«, so ist dieser Satz wohl so zu verstehen, dass trotz der Reaction auf Hydroxylgruppen hierbei keine analysirbaren Derivate erhalten werden konnten.

### Experimentelles.

#### Versuche über Isonitroparaffine.

**Nitro- und Isonitro-Methan.** Aechtes Nitromethan giebt bekanntlich keine Eisenchloridreaction, wohl aber erzeugt das Natriumsalz in wässriger Lösung eine sehr haltbare rothe Färbung.

Letztere zeigt sich auch, allerdings nur ephemer, bei der unter Kühlung angesäuerten Salzlösung und erweist damit die vorübergehende Anwesenheit freien Isonitromethans.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 175, 88.

<sup>2)</sup> Chemikerzeitung 1898, 1013.



**Leitfähigkeitsversuche.** Echtes Nitromethan reagirt gar nicht sauer, ist also keine wirkliche Säure; es ist auch als ein Nichtleiter anzusehen; denn bei  $v_{16}$  ergab sich  $u = 0.1$ , also ein so geringer Werth, dass er nur durch Spuren von Verunreinigungen bedingt sein kann. Die Bildung von Isonitromethansalzen aus Nitromethan verläuft, wie folgende Messungen zeigen, nach Art der »langsam« Neutralisationsphänomene. Ein bei  $0^\circ$  bereitetes Gemisch von  $(\frac{1}{16} \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 + \frac{1}{16} \text{BaOH})$  ergab den constanten Endwerth der Leitfähigkeit  $\text{CH} : \text{NO} \cdot \text{O} \text{ba} + \text{H}_2\text{O}$  erst nach einiger Zeit; immerhin aber erfolgt der Uebergang selbst bei  $0^\circ$  ziemlich rasch, da er schon nach 15 Minuten vollendet ist.

t in Minuten	1	2	3	4	6	8	15	20
a in mm	527	512	502	496	489	487	485	485
Mol. Leitf.	54.1	50.9	48.9	47.8	46.5	46.1	45.7	45.7

Die Rückisomeration des Nitromethans aus dem Isonitromethansalz,  $\text{CH}_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ , verläuft nach dem folgenden Versuch mit



ebenfalls sehr rasch auch schon bei  $0^\circ$ , ist aber doch noch deutlich wahrnehmbar, entsprechend der vorübergehend nachweisbaren Eisenchloridreaction.

t in Minuten	1	2	3	4	5	10	15	20
a in mm	476	465	461	458	458	457	455	455
Molek. Leitf.	66.2	63.3	62.3	61.5	61.5	61.3	60.8	60.8

Der Endwerth entspricht der Leitfähigkeit der reinen  $\text{BaCl}_2$ -Lösung; da letztere bei  $0^\circ$  nicht bestimmt ist, wurde die Flüssigkeit bei  $25^\circ$  nochmals gemessen; sie ergab alsdann

Gef.  $\mu = 111.6$ . Ber. f.  $\text{BaCl}_2$  bei  $v_{48}$ :  $\mu = 111.8$ .

Die vollständig isomerisirte Flüssigkeit gab keine Reaction auf Isonitromethan mit Eisenchlorid, ebenso keine auf salpetrige Säure und Nitrolsäure; sie enthielt also nur Nitromethan und Chlorbaryum.

Isonitromethan ist nach diesen Versuchen eine schwache Säure, die sich selbst bei  $0^\circ$  in wässriger Lösung rasch und bei genügender Verdünnung glatt in indifferentes Nitromethan zurückverwandelt.

Die Verfolgung der Isomerisation durch Titration ist ebenfalls möglich. Reine, wässrige Nitromethanolösung ergibt mit der berechneten Menge Barytwasser (sogar auch mit weniger), selbst wenn die Leitfähigkeit constant geworden, also vollkommene Isomerisation eingetreten ist, stets eine intensive Phenolphthaleinreaction.

Isonitromethansalze sind also in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten. Titirt man diese alkalische Salzlösung mit Salzsäure zurück, so färbt sich das als Indicator zugesetzte Methylorange beim Zufliessen der Säure anfangs deutlich roth, wird aber rasch wieder gelb. Diese Erscheinung wiederholt sich bei erneutem Säurezusatz

stets wieder in derselben Weise, nur mit dem Unterschiede, dass der Umschlag mit zunehmender Verdünnung des Isonitrosalzes immer langsamer auftritt. Bleibende Röthung war stets erst nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure vorhanden. Dieses »langsame Neutralisationsphänomen« ist also dadurch zu erklären, dass anfangs saures Isonitromethan entsteht, das sich aber, und zwar mit zunehmender Verdünnung immer langsamer, in neutrales Nitromethan verwandelt. Von einer Zersetzung ist auch bei dieser Art des Arbeitens nichts zu bemerken; vielmehr wird der echte Nitrokörper offenbar quantitativ aus dem Salz zurückisomerisirt. Dasselbe Resultat ergab sich bei plötzlichem Vermischen von  $\frac{1}{10}$  norm.  $\text{CH}_2:\text{NO}$ . Oba mit  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure; die Lösung, welche anfänglich freies Isonitromethan (neben Chlorbaryum) enthielt, reagierte sehr schwach sauer und auch nur sehr ephemer mit Eisenchlorid; sie wurde sehr rasch und glatt neutral, ohne dass sich, als Anzeichen einer Zersetzung, salpetrige Säure nachweisen liess.

Der allmähliche Zerfall einer wässrigen Lösung der Isonitromethansalze bei längerem Stehen giebt sich durch zunehmende Bräunung und Abscheidung schwärzlicher Flocken kund, während alsdann die Menge der zur Neutralisation nöthigen Salzsäure schliesslich bis unter die Hälfte der ursprünglichen herabsinkt. Solche, partiell zersetzte, wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nach dem Neutralisiren mit Salzsäure tiefschwarz (Formhydroxamsäure kirschroth); im Wasserdampfdestillat der angesäuerten Lösung waren geringe Mengen Blausäure nachzuweisen, ausserdem eine stark reducirend wirkende Substanz, wohl Formaldehyd bezw. Ameisensäure, jedoch nur Spuren von salpetriger Säure; im Rückstand befand sich Hydroxylaminsalz.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Isonitromethannatrium vorsichtig Säure hinzu, so tritt im Momente des Neutralwerdens eine intensive Rothfärbung auf, die durch überschüssige Säure verschwindet, jedoch beim Zusatz von Natronlauge wieder zum Vorschein kommt; dieselbe ist auf die Bildung von Methylnitrolsäure zurückzuführen.

Monobromnitromethan, nach Scholl's<sup>1)</sup> Vorschrift als gelbliches Oel vom constanten Sdp.  $145^0$ — $146^0$  erhalten, reagirt mit Eisenchlorid nicht und ist ebenfalls an sich völlig indifferent. Es ergab bei  $v_{32}:\mu = 0.1$ , ist also ein ebenso schlechter Leiter wie Nitromethan selbst. Das durch Natriumäthylat gefällte gelbliche Natriumsalz zeigt dagegen nicht nur an sich intensive, sondern auch nach dem vorsichtigen Ansäuern vorübergehende Eisenchloridreaction. Doch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1822. In dieser Vorschrift sei übrigens ein Druckfehler berichtigt; es muss S. 1825 statt 20 g Monobromnitromethan heissen 10 g Monobromnitromethan.

ist das freie Bromisonitromethan viel unbeständiger, als Isonitromethan. Es isomerisirt sich anscheinend mindestens ebenso rasch, aber niemals glatt, vielmehr zersetzt es sich dabei stets noch in andere Producte, von denen Bromwasserstoff und salpetrige Säure erwähnt seien. Die Resultate der Titrations und Leitfähigkeitsbestimmungen seien deshalb nicht angeführt. Ebenso genüge für das Dibromnitromethan die Notiz, dass es sich, mit Ausnahme seiner noch unbeständigeren Salze, betreffs Isomerisation nicht wesentlich vom Monobromkörper unterscheidet. Die Intensität der Eisenchloridreaction ist beim Monobrom- und vor Allem beim Dibrom-Nitromethannatrium schwächer, als beim nichtbromirten Salz.

Nitro- und Isonitroäthan. Nitroäthannatrium giebt eine vor allen übrigen Isonitrosalzen durch Intensität und Beständigkeit ausgezeichnete, tief blutrothe Eisenchloridreaction, die sogar in der mit 1 Mol. Salzsäure versetzten Natriumsalzlösung einige Zeit (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang), allerdings in abnehmender Stärke, bestehen bleibt. Trotz dieser relativ grossen Beständigkeit des freien Isonitroäthans in wässriger Lösung liess es sich durch zahlreiche, hier nicht wiedergegebene, recht vorsichtig angestellte Versuche aus dieser Lösung nicht isoliren, ohne sich zu echtem Nitroäthan zu isomerisiren. Erwähnt sei nur, dass das Natriumsalz beim Behandeln mit Salzsäuregas in ätherischer Suspension unter intensiver, aber rasch verschwindender Blaufärbung gleichzeitig auch Aethylnitrolsäure ergab.

Isonitroäthannatrium oder eine aus äquivalenten Mengen von echtem Nitroäthan und Baryt erhaltene Lösung des Baryumsalzes wird zwar nicht wie Isonitromethansalze unter Bräunung zersetzt, reagirt aber gleichfalls alkalisch. Versetzt man die Lösung allmählich mit Salzsäure, so reagirt sie anfangs sauer, dann aber jeweils nach einigen Minuten wieder neutral, und so fort, bis die saure Reaction gegen Methylorange gerade nach Zufügung der berechneten Menge Säure dauernd erhalten blieb, womit auch die anfangs vorhandene Eisenchlorid-Reaction verschwunden war. Fügt man jedoch die berechnete Menge Salzsäure auf einmal hinzu, so wird durch die momentan grössere Concentration der Wasserstoffionen etwas Isonitroäthan in saure Zersetzungsproducte gespalten. Denn solche Flüssigkeiten enthielten etwas salpetrige Säure, wurden überhaupt nicht neutral, sondern bedurften zur Neutralisation stets noch einer geringen Menge Alkali mehr, wonach rund 5 pCt. salpetrige Säure gebildet, also nur etwa 95 pCt. Isonitrokörper zurückisomerisirt waren.

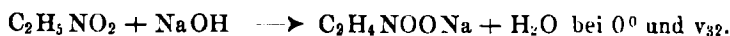
Diese Spaltung in Aldehyd und salpetrige Säure, oder eigentlich untersalpetrige Säure, nimmt bei Ueberschuss von Salzsäure sehr stark zu. So erklärt sich auch die bekannte Controverse zwischen Nef.<sup>1)</sup> und V. Meyer<sup>2)</sup> durch Verschiedenheit der Versuchsbedingungen;

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 263.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 202.

denn bei möglichster Abwesenheit freier Säure wird aus dem Natriumsalz das Nitroäthan glatt zurückisomerisirt, also wiedergewonnen (V. Meyer), und zwar nicht nur nach seiner Angabe zu rund 50 pCt., sondern nach unseren Versuchen sogar zu 100 pCt. Umgekehrt zerfällt bei Anwesenheit von viel Mineralsäure das Isonitroäthan grösstentheils in Acetaldehyd und Stickoxydul, ehe es sich zurückisomerisiren kann (Nef).

Ueber die Geschwindigkeit der Isomerisation von Nitromethan durch Alkalien zu Isonitromethansalz geben die folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen ein deutliches Bild, wobei die Anfangswerthe von  $\alpha$  natürlich nur das anfangs äusserst rasche, aber doch noch deutlich wahrnehmbare Verschwinden der Hydroxyl-Ionen bei dieser »abnormen« Neutralisation charakterisiren sollen, ohne bei der raschen Veränderlichkeit des Systems genau sein zu können.



t in Minuten	$\alpha$ in mm bei 40 Ohm	Molek. Leitf.
1	542–511	81.9–72.3
2	500–477	69.2–63.1
3	471–458	61.6–58.5
4	453–442	57.3–54.8
5	429	52.1
6	420	50.1
8	409	47.9
10	402	46.5
20	382	42.8
30	379	42.2
40	376	41.7
50	375	41.5

Aehnlich verlief auch ein Controllversuch mit Baryt bei gleicher Temperatur und Verdünnung. Wie begreiflich, wird das Nitroäthan anfangs entsprechend der grösseren Concentration der Hydroxyl-Ionen rapid isomerisirt, während bei fortschreitender Abnahme der freien Basenmenge die Umlagerung langsamer fortschreitet und erst nach ca. 45 Minuten vollständig wird.

Der analoge Versuch bei  $25^\circ$  verlief ähnlich, aber sehr viel rascher, denn hier waren schon nach 3 Minuten die Werthe constant, die Umlagerung also total, ein Zeichen der ausserordentlichen Beschleunigung intramolekularer Umlagerung bei steigender Temperatur.

Die Rückisomerisation  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH} \longrightarrow \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , die beim System  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{ONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH} + \text{NaCl}$  verfolgt wurde, verläuft weit langsamer. Bei  $0^\circ$  und  $v_{48}$  geht sie zufolge der hier nicht wiedergegebenen Messungen äusserst langsam vor sich. Genau wurde der Vorgang in einem System  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{Oba} + \text{HCl}$  verfolgt, wobei allerdings überschüssiges echtes

Nitromethan anwesend war, das jedoch als indifferenten Körper auf die Umlagerungsgeschwindigkeit kaum einen merklichen Einfluss ausüben konnte. Hierbei ergab sich bei  $v_{72}$  und  $0^\circ$

Zeit in Minuten	$\mu$	Zeit in Stunden	$\mu$
1	72.1	1	67.1
2	71.5	$3\frac{1}{2}$	65.5
5	70.1	$5\frac{1}{2}$	64.2
15	69.0	48	60.2
30	68.4	—	const.

Die Lösung war alsdann neutral, ohne Eisenchlorid-Reaction, enthielt keine salpetrige Säure, auch keine Nitrolsäure und besass bei  $25^\circ$  die Leitfähigkeit  $\mu = 113.9$ , die genau mit der durch Interpolation für  $\text{BaCl}_2$  bei  $v_{72}$  berechneten  $\mu = 113.5$  übereinstimmt.

Gegenüber dieser äusserst langsamen Rückbildung des Nitroäthans aus Isonitroäthan bei  $0^\circ$  und  $v_{72}$  zeigt der folgende Versuch bei  $25^\circ$  wiederum die ausserordentliche Beschleunigung der Geschwindigkeit durch Temperaturerhöhung

t in Minuten	a in mm bei 40 Ohm	Molek. Leitf.
1	570—563	136.7—133.7
2	552—547	127.9—125.3
4	545	124.3
6	542	122.9
8	539	121.4
10	537	120.4
15	526	115.2
25	522 const.	113.3

Die Versuche zeigen also: Nitroäthan wird durch Alkali sehr rasch in das Isosalz, das freie Isonitroäthan dagegen erheblich langsamer in das echte Nitroäthan verwandelt. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wächst ausserordentlich stark mit der Temperatur. Ueber die Stärke des Isonitroäthans giebt der Anfangswert des Systems ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NOOba} + \text{HCl}$ ) bei  $0^\circ$  einen Anhaltspunkt. Derselbe beträgt bei  $v_{48}$  und  $0^\circ$ :  $\mu = 70.8$  und kann, da er sich innerhalb einiger Minuten kaum merklich verringerte, als die Leitfähigkeit von ( $\text{BaCl}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$ ) angesehen werden. Durch Subtraction des Endwerthes  $\mu \text{BaCl}_2 = 61.4$ , der nach vollständiger Isomerisation des Isonitrokörpers erreicht wurde, ergibt sich für die Leitfähigkeit des Isonitroäthans bei  $0^\circ$  und  $v_{48}$ :  $\mu = 70.8 - 61.4 = 9.4$ . Ebenso ergibt sich aus dem oben angeführten Versuch ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{Oba} + \text{HCl} + \text{überschüssiges Nitroäthan}$ ) als Differenz zwischen Anfangs- und End-Wert für Isonitroäthan  $0^\circ$  und  $v_{72}$   $\mu = 10.1$ .

Ogleich nun hieraus bei der Unkenntniss von  $\mu_\infty$  für das Anion ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{O}$ ), das sich aus dem hydrolytisch gespaltenen Natriumsalz nicht erschliessen lässt, eine Dissociationsconstante nicht be-

stimmt werden kann, so dürfte dennoch Isonitroäthan an Stärke nicht sehr hinter der Essigsäure zurückstehen. Auffallend ist freilich, dass die Isonitroäthansalze weit mehr hydrolysirt sind, als die Acetate; dies ergibt sich nicht nur qualitativ daraus, dass die Salzlösungen noch bei Ueberschuss des Nitrokörpers stets alkalisch reagiren, sondern auch quantitativ daraus, dass die Leitfähigkeit von Isonitromethanbaryum durch überschüssiges Nitroäthan noch erheblich zurückging. Es ergab sich bei  $v_{36}$ : Mischung von (1 Aequivalent Baryt +  $2\frac{1}{2}$  Aequivalent Nitroäthan)  $\mu = 36.4$ , während die Mischung (1 Aequivalent Baryt + 1 Aequivalent Nitroäthan) bei  $v_{32}$   $\mu = 41.5$  betrug, also selbst bei geringerer Verdünnung etwas grösser war. Diese noch genauer zu studirenden Verhältnisse hängen wohl mit dem Bestreben des Isonitroäthans, sich in echtes Nitroäthan zu verwandeln, zusammen.

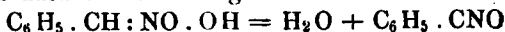
Versuche mit Nitropentan wurden mit einem Kahlbaum'schen Präparate angestellt. Zunächst ist zu erwähnen, dass unsere an diesem Präparat gemachten Beobachtungen nicht mit der Angabe V. Meyer's<sup>1)</sup>, das Nitropentan sei tertiärer Natur und bilde keine Salze, übereinstimmen. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers lässt sich das Natriumsalz durch Natriumäthylat allerdings nicht fällen, aber nur wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol; man erhält es aber leicht und in guter Ausbeute durch Zusatz von absolutem Aether als eine gelatinöse weisse Masse.

Dieses stark alkalisch reagirende Isonitropentanatrium giebt sehr intensive rothe Eisenchlorid-Reaction, die auch in seiner vorher angesäuerten Lösung erscheint; doch deutet das rasche Verschwinden im letzteren Falle auf eine rasche Isomerisation des Isonitropentans zu echtem Nitropentan. Weil nun ausserdem Nitropentan in Wasser fast unlöslich ist, und weil das Natriumsalz nicht gewichtsconstaut zu erhalten war, wurden die Versuche in der Pentanreihe abgebrochen.

Die Versuche mit Phenylisonitromethan beschränken sich in Ergänzung der früheren auf Folgendes: Aus dem Isonitrokörper wird durch Ammoniak in wasserfreien Lösungsmitteln augenblicklich das Ammoniumsalz als weisse Masse vom Schmelzpunkt  $89-90^\circ$  gefällt, im charakteristischen Unterschied vom echten Nitrokörper, der als indifferente Substanz bei dieser Reaction ebenso versagt, wie die echten Nitroparaffine. Auf das Verhalten des Phenylisonitromethans gegen Phenylisocyanat und Phosphorpentachlorid ist schon oben kurz hingewiesen worden; es charakterisirt sich auch dadurch als hydroxylhaltiger Körper, reagirt z. B. mit beiden Stoffen in indifferenten Lösungsmitteln sehr heftig im Gegensatz zum echten Nitrokörper, liefert aber keine fassbaren Einwirkungsproducte. Bei der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 171, 44.

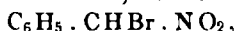
Phenylisocyanat-Reaction, welche nach Hantzsch und Schultze<sup>1)</sup> dem Phenylisonitromethan primär Wasser entzieht, und dadurch das Phenylisocyanat in Diphenylharnstoff überführt, wurden ausser letzterem statt des nach der Gleichung



erwarteten Isomeren des Phenylisocyanats trotz vieler Bemühungen nur braune, zähe Massen erhalten, die durch Veränderung (Polymerisation?) dieses primär gebildeten Atomcomplexes  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNO}$  entstanden sein dürften. Die Phosphorpentachlorid-Reaction lieferte zwar anscheinend ein Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NOCl}$ , doch war das betreffende Oel äusserst unbeständig und nicht rein zu erhalten.

Wie bei der grossen Beständigkeit des Phenylisonitromethans zu erwarten, wird bei der Titration des Natriumsalzes mit Salzsäure bei Zimmertemperatur der neutrale Punkt, also das System  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{NaCl})$  nur sehr langsam erreicht. Die Isomerisation erfolgt auch nicht ganz glatt, sondern etwa nur zu 95 pCt. Die fehlenden 5 pCt. sind so gut wie sicher auf primären Zerfall in Benzaldehyd und untersalpetrige Säure zurückzuführen, da auch wir hierbei, wie schon Davidson<sup>2)</sup> bei der Leitfähigkeit fand, salpetrige Säure nachweisen konnten. Diese Zersetzung stellt sich bei höherer Temperatur und Ueberschuss von Säure noch viel umfassender ein.

Das aus dem Phenylnitromethannatrium durch Brom erhaltene ölige, gegen Eisenchlorid indifferente, also echte Phenylbromnitromethan,



ergab durch Natriumäthylat ein weisses Isonitrosalz, welches sich durch intensive, tiefschwarze Eisenchloridreaction auszeichnete; allein es zersetzte sich in festem Zustand und in Lösung sehr rasch unter Rothfärbung und Bildung von Bromnatrium. Der durch Salzsäure vorübergehend erzeugte Isonitrokörper,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} : \text{NO} \cdot \text{OH}$ , war noch unbeständiger.

*p*-Nitrophenylnitromethan wurde bereits von Holleman<sup>2)</sup> beschrieben, weshalb wir uns hier auf einige Ergänzungen beschränken können. Bei der Darstellung aus Silbernitrit und *p*-Nitrobenzyljodid, zu dessen Gewinnung kurzes Aufsieden der alkoholischen Lösung des Chlorids mit Jodkalium genügt, empfiehlt sich als Lösungsmittel ein Gemisch von Aether und Benzol vom Sdp. ca. 50°, da bei niedrigerer Temperatur die Reaction zu langsam verläuft, bei höherer jedoch leicht Stickstoffoxyde auftreten. Lässt man das Gemisch zunächst 12 Stunden stehen und kocht dann, nach vorherigem Zerreiben des zusammengebackenen Niederschlages noch etwa 2 Stunden am Rückflusskühler so erhält man leicht 75 pCt. Ausbeute, während das Holleman'sche Verfahren in rein ätherischer Lösung über eine Woche beansprucht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2260.

<sup>2)</sup> Rec. d. trav. chim. 15, 365.

Bei der auch von Holleman eingeschlagenen Reindarstellung des Nitrokörpers über das Natriumsalz muss die Ausfällung der alkalischen Lösung durch verdünnte Säure rasch und unter Kühlung erfolgen, widrigenfalls bei längerem Stehen in alkalischer Lösung unter Bildung von Nebenproducten die Ausbeute verringert wird.

$C_7H_5N_2O_4$ . Ber. N 15.39. Gef. N 15.32 pCt.

Der so erhaltene Isonitrokörper,  $p\text{-NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NO.OH$ , ist gelblich-weiss, in Wasser schwer, aber doch leichter löslich, als der echte Nitrokörper, in den er allmählich beim Stehen, rasch beim Erhitzen übergeht; sein Schmelzpunkt ist demgemäss auch der des echten Nitrokörpers ( $91^\circ$ ). In kleinen Mengen lässt sich der Isonitrokörper leicht darstellen und bewahrt im festen Zustand im Exsiccator tagelang seine Eisenchloridreaction. In Lösungsmitteln ist dagegen die Stabilität recht gering. Unsere Versuche haben auch in diesem Fall die Gültigkeit der schon früher für das Phenylisonitromethan aufgestellten Stabilitätsscala in folgenden Lösungsmitteln:

Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform

bestätigt, deren Minimum beim Wasser, deren Maximum beim Chloroform liegt. Ausser durch seine Eisenchlorid-Reaction ist der Isonitrokörper noch vom echten Nitrokörper durch seine Reactionsfähigkeit mit Phosphorpentachlorid und Phenylisocyanat unterschieden. Mit letzterem Reagens ergaben sich auch hierbei ähnliche Producte wie beim Phenylnitromethan.

Bei der Darstellung des Nitrokörpers wurde als Nebenproduct regelmässig  $p$ -Nitrobenzylalkohol vom Schmp.  $93^\circ$  beobachtet; derselbe blieb beim Ausschütteln des Nitrokörpers mit Natronlauge in der ursprünglichen Aether-Benzol-Schicht zurück.

Das Natriumsalz,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NO.ONa$ , wird anscheinend momentan beim Eintragen auch des echten Nitrokörpers in überschüssige concentrirte Natronlauge als dichte, intensiv rothe, blättrigkrystallinische Masse erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Bei raschem Abkühlen einer heissgesättigten Lösung auf  $-10^\circ$  scheidet sich dabei stets ein Theil des Salzes mit tiefgrüner Farbe aus, welche vielleicht auf ein wasserreicheres Hydrat zurückzuführen ist, da es beim Liegen an der Luft wieder in das rothe Salz übergeht. Letzteres verwittert nicht an der Luft, langsam aber im Exsiccator und rasch beim Erhitzen über  $100^\circ$ .

$C_7H_5N_2O_4Na + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.07, Na 11.2.

Gef. » 17.88, » 10.9, 11.0.

Das Salz giebt, wie der freie Nitrokörper, intensiv schwarze Eisenchlorid-Reaction und zersetzt sich bei langem Stehen über Schwefelsäure unter Entfärbung.

Ammoniumsalze. Durch Ammoniakgas wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers eine amorphe, dunkle Masse, aus der



ätherischen Lösung werden goldflimmernde Blättchen gefällt. Beide Fällungen lösen sich in Wasser mit rein gelber Farbe, die jedoch durch Erhitzen oder durch Zusatz wässrigen Ammoniaks in Roth übergeht, aber beim Abkühlen wieder gelb wird. Beide Salze geben eine gleiche, tiefschwarze Eisenchlorid-Reaction, haben denselben Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ , verlieren ihr Ammoniak beim Stehen an der Luft, rascher beim Kochen mit Wasser, und gehen hierbei in den echten Nitrokörper über. Doch tritt diese Zersetzung bei dem dunklen Salze rascher ein, als bei dem goldgelben. Die Natur dieser »Modificationen«, die übrigens auch beim Cupri-Salz beobachtet wurden, aufzuklären, bleibt vorbehalten. Gegen überschüssiges Alkali ist *p*-Nitrophenylisonitromethan besonders empfindlich; aus alkalischen Lösungen kann schon nach kurzer Zeit nicht mehr der reine Nitrokörper ausgeschieden werden. Beim Erhitzen des Nitrokörpers mit concentrirten Alkalien, besser beim Zusatz von einigen Tropfen Alkali zu der heissen concentrirten Lösung des Natriumsalzes geht er in eine gelbe, etwas schmierige Masse über, während die Mutterlauge viel Natriumnitrit enthält. Die Fällung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und lässt sich, am besten durch Umkrystallisiren aus Aceton, nur langsam auf einen nicht constanten Schmelzpunkt von etwa  $225^{\circ}$  bringen, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung und liefert durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub eine rothe Base mit blauschwarzem Chlorhydrat. Diese Eigenschaften, sowie seine Bildung aus einem Derivat des *p*-Nitrotoluols <sup>1)</sup> lassen ein Stilbenderivat vermuthen.

Durch Phosphorpentachlorid wird der Isonitrokörper zwar lebhaft angegriffen; trotzdem liess sich nach Entfernung der Phosphorverbindungen durch Eiswasser nur rückisomerisirtes Nitrophenylnitromethan nachweisen.

$C_7H_6N_2O_4$ . Ber. 15.38. Gef. 15.68 pCt.

Die Leitfähigkeit und Stärke von Isonitroketonen wurde beim Isonitroacetophenon und Isonitroaceton bestimmt, welche Präparate uns von Hrn. Lucas zur Verfügung gestellt wurden.

Isonitroacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : NO \cdot OH$ .

Die zur Bestimmung des Grenzwertes und der Affinitätsconstante erforderliche Wanderungsgeschwindigkeit des Anions ergibt sich aus der Leitfähigkeit des neutral reagirenden, also nicht hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : NO \cdot ONa$ , bei  $25^{\circ}$ .

$\nu$	128	512
$\mu$	65.0	70.0.

<sup>1)</sup> Noetting und Strecker, diese Berichte 21, 3144.

O. Fischer und Hepp, diese Berichte 26, 2231.

Daraus folgt, gemäss der Bredig'schen Tabelle, für das Natriumsalz  $\mu_{\infty} = 74.0$  und hieraus durch Abzug von  $\alpha$  für Natrium  $= 49.8$ ,  $\alpha'$  für  $(C_6H_5.CO.CH:NO.O) = 24.8$ , also  $\mu_{\infty}$  für  $C_6H_5.CO.CH:NO.OH$  rund  $= 350$ .

Für freies Isonitroacetophenon, von dem wegen seiner Schwerlöslichkeit nur ziemlich verdünnte Lösungen erhalten werden konnten, ergab sich:

$v$	$\mu$	100 m	100 k	
256	41.1	11.75	0.00611	Mittel:
512	57.4	16.41	0.00629	$K = 0.0063$
1024	79.2	22.67	0.00649	

Die Zunahme der Constanten ist wohl auf geringe Zersetzung während der Messung zurückzuführen; jedenfalls ist aber Isonitroacetophenon eine ziemlich starke Säure, die sogar noch etwas die Benzoëssäure übertrifft. Dementsprechend ergab der Isonitrokörper, im Gegensatz zu den echten Nitrokörpern, zufolge unserer, hier nicht wiedergegebenen Messungen, sowohl mit Natron sofort einen constanten Werth, also im System  $(C_6H_5.CO.CH:NO.OH + NaOH)$  augenblickliche Salzbildung zu  $C_6H_5.CO.CH:NO.ONa$ , als auch umgekehrt im System  $(C_6H_5.CO.CH:NO.ONa + HCl)$  augenblicklich einen constant bleibenden Werth, der mit dem für  $(NaCl + C_6H_5.CH:NO.OH)$  berechneten fast genau übereinstimmte.

Vom Isonitroaceton,  $CH_3.CO.CH:NO.OH$ , lag nur das Ammoniumsalz in reinem Zustand vor. Dasselbe war neutral und ohne Nitritreaction, gab aber, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, auch bei  $0^\circ$  keine exacten Leitfähigkeitswerthe, wohl wegen der Zersetzlichkeit des freien Isonitroacetons. Die Leitfähigkeit ging anfangs etwas zurück, blieb aber dann constant und hielt sich dauernd so erheblich über der des Chlorammoniums, dass sich daraus wenigstens mit Sicherheit Isonitroaceton als ein recht guter Elektrolyt erwies. Diese deutlich saure Lösung gab anhaltend intensive Eisenchlorid-Reaction, aber auch Bläuung mit Jodkaliumstärke. Ob letztere dem noch nicht ganz rein dargestellten freien Isonitroaceton oder dessen Zersetzungsproducten zukommt, steht noch dahin.

#### Dinitroparaffine.

Dinitromethan. Das nach Villiers<sup>1)</sup> aus Monobromdinitromethan dargestellte und durch Umkrystallisiren bis auf den constanten Explosionspunkt  $204^\circ$  gebrachte Iso-Dinitromethankalium reagirt neutral und giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Jodkaliumstärke eine Reaction. Gleiches gilt vom freien Dinitromethan, das aus dem

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 41, 282.

Kaliumsalz durch Ansäuern, Ausäthern und Verdunsten des Aethers im Vacuum als farbloses flüchtiges Oel von stark saurer Reaction gewonnen wurde. Freies Dinitromethan oder die mit überschüssiger Mineralsäure versetzte Lösung seines Kaliumsalzes röthet nicht nur Lakmus, sondern auch Methylorange sehr intensiv; auch bräunt sie eine Lösung von Kaliumjodid + Kaliumjodat, welche qualitativen Reactionen bereits das Vorhandensein einer ausgesprochenen Säure darthun. Zur Bestimmung der Stärke des Isodinitromethans wurde zuerst das Kaliumsalz mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt und durch Abzug des Werthes für Chlorkalium die molekulare Leitfähigkeit erhalten<sup>1)</sup>. Die Versuche wurden zunächst bei 0° angestellt und für die Berechnung die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei dieser Temperatur, nach neueren Messungen im hiesigen Laboratorium zu 213.9 angenommen, woraus sich aus dem Werthe  $\mu_{32}$  des Kaliumsalzes = 55.5 die Ionenbeweglichkeit  $a'$  für  $\text{CHN}_2\text{O}_4$  zu 23.7 und der Grenzwert  $\mu_\infty$  bei 0° zu 237 ergibt. In der folgenden Tabelle sind von der sofort constant werdenden Leitfähigkeit des Systems, ( $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{K} + \text{HCl} = \text{CHN}_2\text{O}_4\text{H} + \text{KCl}$ ), die Werthe für Chlorkalium bei den betreffenden Verdünnungen bereits in Abzug gebracht.

$\text{CHN}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}$  bei 0°;  $\mu_\infty = 237$ .

v	$\mu$	100 m	100 k	
128	30.4	12.84	0.01474	Mittel: K = 0.0143
256	40.9	17.28	0.01410	
512	55.6	23.49	0.01409	

Zweitens wurde aber auch das nach Duden<sup>2)</sup> erhaltene und durch Umkrystallisiren gereinigte Dinitroäthansilber in  $1/32$ -Norm.-Lösung mit  $1/32$ -Norm.-Salzsäure versetzt; die so erhaltene  $1/64$ -Norm.-Lösung von freiem Dinitromethan zeigte sofort einen constanten Werth, und ergab bei verschiedenen Verdünnungen folgende Zahlen:

v	$\mu$	100 m	100 k	
64	21.2	8.96	0.01378	Mittel: K = 0.0138
128	29.3	12.38	0.01367	
256	41.0	17.32	0.01417	
512	54.5	23.03	0.01346	

<sup>1)</sup> Dass dies ohne erheblichen Fehler zulässig ist, wurde durch besondere, hier nicht angeführte Versuche, z. B. mit Natriumbenzoat und Salzsäure, ausser Zweifel gestellt, da die Summe der Leitfähigkeiten höchstens um 1 pCt. geringer war, als die additiv aus ( $\text{NaCl} + \text{Säure}$ ) berechnete.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3307.

Die aus den beiden Versuchsreihen erhaltenen Affinitätsconstanten stimmen auch unter einander, zwar nicht genau, aber doch insoweit genügend überein, um das Isodinitromethan als eine ziemlich kräftige Säure zu erweisen, die etwa 8-mal so stark als Essigsäure ist.

Bei 25° ist ferner zufolge der aus den Messungen am System (Dinitromethankalium + Salzsäure) erhaltenen Leitfähigkeitswerthe die Affinitätsconstante ganz abnorm stark gewachsen; es ergab sich aus  $\mu_{32}$  für das Dinitromethankalium = 101.6 der Grenzwert  $\mu_x = 369$  und hieraus:

$$\text{CHN}_2\text{O}_4\text{H bei } 25^\circ; \mu_x = 369.$$

$v$	$\mu$	100 m	100 k	
64	46.8	12.67	0.02872	
128	63.0	17.05	0.02738	
256	83.6	22.63	0.02584	
512	110.6	29.93	0.02509	
				Mittel: K = 0.0268

Obwohl also die Constante bei zunehmender Verdünnung abnahm, steht doch wenigstens fest, dass sie bei 25° rund noch einmal so gross ist als bei 0°. Dementsprechend ist auch der nach Formel

$\beta = \frac{\mu_{25} - \mu_0}{\mu_{25} \cdot 25}$  berechnete Temperaturcoefficient des Isodinitromethans abnorm gross. Er ergibt sich, unter Weglassung der Einzelrechnungen, im Mittel zu 0.0207, während der der viel stärkeren Salzsäure 0.0144, der der erheblich schwächeren Benzoësäure 0.0157 beträgt. Dass diese Abnormitäten dafür sprechen, dass im undissociirten Antheil wässriger Dinitromethanolösungen auch echter Nitrokörper vorhanden sei, wurde bereits in der vorangehenden Arbeit erwähnt.

Monobromdinitromethan wurde nach Aschan<sup>1)</sup> als Kaliumsalz isolirt und gereinigt. Die Lösung ( $\frac{1}{32}$  CBr N<sub>2</sub> O<sub>4</sub> K +  $\frac{1}{32}$  HCl =  $\frac{1}{64}$  CBr N<sub>2</sub> O<sub>4</sub> H + KCl) ergab bei 0° fast augenblicklich  $\mu_{64} = 92.7$ , woraus sich durch Abzug von  $\mu_{64}$  KCl = 72.6 für Bromdinitromethan  $\mu_{64} = 20.1$  bei 0° ergibt. Dieser Werth blieb auch nach einstündigem Erwärmen auf 25° unverändert, obgleich alsdann Spuren von salpetriger Säure durch die Jodkaliumstärkereaction nachweisbar waren. Auch diese Substanz ist also in wässriger Lösung dissociirt als Brom-Isodinitromethan und, der Erwartung gemäss, noch stärker als die bromfreie Muttersubstanz, da die fast gleichen Leitfähigkeitswerthe  $\mu_{64} = 21.2$  und 20.1 für das Bromisodinitromethan in Folge der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit seines Anions einem höheren Dissociationsgrad entsprechen müssen.

Dinitroäthan. Das nach Chancel<sup>1)</sup> aus Methylacetessigester erhaltene Kaliumsalz von constantem Explosionspunkt 155°, das sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1828.

mit Eisenchlorid gleichfalls nicht färbte, ergab bei  $0^{\circ}$  und  $v_{32} : \mu = 49.7$ . Das System  $(\frac{1}{32}\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{NO} \cdot \text{OK} + \frac{1}{32} \text{HCl})$  ergab folgende Leitfähigkeit bei  $0^{\circ}$  und  $v_{64}$

t in Minuten	a in mm	Mol.-Leitf.
1	447	80.8
2	440	78.5
3	436	77.3
4	433	76.3
5	432	76.2
10	428	74.8

Nach einstündigem Erwärmen auf  $25^{\circ}$  und Wiederabkühlen auf  $0^{\circ}$  ergab sich bei  $v_{64} : \mu = 72.8$ , also fast genau der Werth für Chlorkalium  $\mu_{64} = 72.6$ .

Wie man hieraus sieht, verhält sich Dinitroäthankalium gegen Salzsäure ganz anders als Dinitromethankalium. Das hierdurch primär in Freiheit gesetzte Isodinitroäthan isomerisirt sich mit so grosser Geschwindigkeit zu indifferentem Dinitroäthan, dass dieser Vorgang gerade nur noch in seinen letzten Stadien durch die Messungen wahrzunehmen ist. Weitaus die grösste Menge ist schon vor Ablauf der ersten Minute isomerisirt. Nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts ist nur noch Chlorkalium neben nichtleitendem Dinitroäthan vorhanden.

Auch die Titration zeigte dasselbe Bild; durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung von Dinitroäthankalium wurde das als Indicator dienende Methylorange anfangs zwar sofort geröthet, aber fast ebenso rasch wieder gelb, was sich so lange wiederholte, bis nach Zufügung der äquivalenten Menge Säure bleibende Röthung auftrat. Da diese Farbumschläge nur von sehr kurzer Dauer waren, und, obwohl gegen Ende der Titration länger bestehen bleibend, doch im höchsten Fall nur dreissig Secunden währten, so muss auch hiernach beim Dinitroäthan die isomere, saure Form ausserordentlich labil sein, ganz entsprechend dem raschen Erreichen eines constanten Endwerthes bei dem bei  $0^{\circ}$  angestellten Leitfähigkeitsversuch. Eine Spur von Isodinitroäthan wird übrigens doch in wässriger Lösung vorhanden sein; denn dieselbe reagirt auf Lakmus deutlich sauer, ist auch noch schwach gelb gefärbt und wird erst durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure ganz farblos. Dennoch kann es sich hierbei natürlich in Anbetracht der kaum mehr bestimmbaren Leitfähigkeit nur um Spuren von Wasserstoff- und Isodinitro-Ionen handeln, wodurch zugleich illustriert wird, dass die Lakmusreaction geradezu überempfindlich ist, sodass man durch ihr Vorhandensein leicht die Intensität des sauren Charakters einer Substanz überschätzt, wenn man sich nicht der Leitfähigkeit als Correctur bedient.