

261. A. Hantzsch: Zur Einwirkung von Zinkäthyl auf sogenannte Nitramine und Isonitramine.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In der Hoffnung, vielleicht durch die Zinkäthylreaction zur Klärung der noch immer nicht sicher festgestellten Constitution der Isomerén von der Form $R \cdot N_2O_2H$ beizutragen, hat Hr. J. S. Smythe auf meine Veranlassung einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse jedoch zur Weiterführung nicht ermunterten und die daher hier nur kurz mitgetheilt seien.

Als Versuchsobjecte dienten sogenanntes Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) und Phenylisonitramin (Phenylnitrosohydroxylamin), sowie einige Aether dieser Gruppe. Fügt man Zinkäthyl in ätherischer Verdünnung zu etwas mehr, als der berechneten Menge einer ebenfalls absolut ätherischen Lösung von Diazobenzolsäure (um den allfällig störend wirkenden Ueberschuss von Zinkäthyl zu vermeiden), so fällt unter Erwärmung eine weisse, krystallinische Substanz aus, welche ziemlich luftbeständig ist, aber durch Ansäuern und Ausäthern die ursprüngliche Diazobenzolsäure regenerirt. Die Substanz ist ein Additionsproduct $C_6H_5 \cdot N_2O_2H + 4 Zn(C_2H_5)_4$.

Ber. Zn 49.1. Gef. Zn 49.3.

Dasselbe Product erhält man stets, gleichviel wie man die Versuchsbedingungen variiert.

Das dem Phenylnitramin isomere Phenylisonitramin reagirt unter denselben Bedingungen ganz ähnlich und erzeugt auch ein Additionsproduct, das aber nur halb so viel Zinkäthyl enthält, also der Formel $C_6H_5 \cdot N_2O_2H + 2 Zn(C_2H_5)_4$ entspricht.

Ber. Zn 33.9. Gef. Zn 34.0.

Mit wässrigen Säuren regenerirt es das ursprüngliche Nitramin.

Benzylisonitramin bildet auch ein Zinkäthyladditionsproduct; dagegen sind die von ihm derivirenden isomeren Benzyläther, ebenso wie der Phenylisonitraminmethyläther, unempfindlich gegen Zinkäthyl.

Dieses Resultat hat nur insofern einiges Interesse, als das dem Phenylisonitramin analoge Verhalten des Phenylnitramins nicht zu Gunsten der echten Nitraminformel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ spricht; denn da das Isonitramin zweifellos eine Hydroxylverbindung $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot OH$ ist, wird das Nitramin eher auch als Hydroxylverbindung aufzufassen sein.

Diese Versuche sollen auch mit Rücksicht auf die kürzlich von A. Lachmann¹⁾ angekündigte Untersuchung über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen nicht fortgesetzt werden. Jedoch nöthigt mich die genannte Notiz zu einigen Er-

¹⁾ Diese Berichte 32, 27.

klärungen. Dieselbe ist betitelt: »Zur Existenz des Triäthylaminoxyds« und beginnt mit dem Satze: »Vor Kurzem hat Hantzsch die Angaben Bewad's betr. der Existenz des Triäthylaminoxyds in Zweifel gezogen.« Dies ist durchaus unrichtig: denn ich habe die Existenz des Triäthylaminoxyds in meiner von Lachmann auch angeführten Arbeit¹⁾ nicht nur nicht bezweifelt, sondern sie durch dessen Darstellung nach der Methode Bewad's aus Zinkäthyl und Nitroäthan vielmehr bestätigt.

Nicht die Existenz der Base, sondern die an sich untergeordnete Frage, ob sie wirklich unzersetzt siede, erschien mir »zweifelhaft« — oder, wie richtiger hätte gesagt werden sollen, revisionsbedürftig. Wenn Hr. Lachmann diesen allerdings unpräzis gewählten Ausdruck zum Anlass einer besonderen Berichtigung macht, so ist dagegen gewiss nichts zu erwähnen. Nur wäre es in diesem Falle wohl besonders am Platze gewesen, diese Veröffentlichung nicht mit einer unzutreffenden Ueberschrift zu versehen und einem unrichtigen Satze einzuleiten, der zu einer Entstellung des Sachverhaltes verleiten kann. In der That ist eine derartige Wirkung auch eingetreten. Denn ein Referat der Chemikerzeitung (1899, S. 44) über die Lachmann'sche Notiz enthält den folgenden Satz: »Im Gegensatz zu Hantzsch findet Verfasser die Angaben über die Existenz des Triäthylaminoxyds bestätigt.« Da sich der Referent der Chemikerzeitung in einer Bemerkung zu meiner Reclamation (l. c. S. 171) nicht mit Unrecht auf den Lachmann'schen Satz beruft, will ich hiermit ausdrücklich feststellen, dass derselbe jeder Berechtigung entbehrt.

262. J. Guinchard: Ueber die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen.

(Eingegangen am 31. Mai.)

[Mittheilung a. d. chem. Institut d. Universität Würzburg.]

Das älteste Beispiel, dass eine an sich farblose, der aliphatischen Reihe angehörige Substanz intensiv farbige Salze und farbige Lösungen erzeugen kann, bietet wohl die von v. Baeyer²⁾ entdeckte Violursäure, die dieser auffallenden Eigenschaft ihren Namen verdankt. Später kamen die Nitrolsäuren durch V. Meyer³⁾ hinzu, aus deren farblosen wässrigen Lösungen intensiv rothe Alkalilösungen und ebenso neuerdings durch A. Hantzsch⁴⁾ rothe Salze in festem

¹⁾ Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2058.

²⁾ Ann. d. Chem. 127, 207. ³⁾ Ann. d. Chem. 175, 88; 180, 170.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2854.