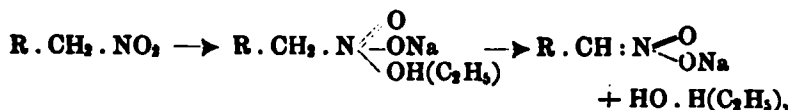


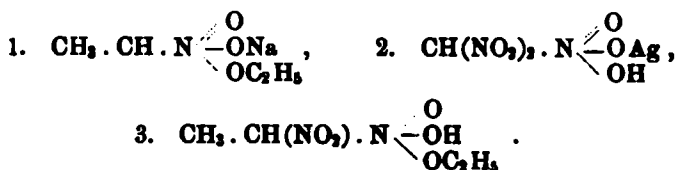
465. A. Hantzsch und Hermann Kissel: Ueber Derivate von Nitrosäuren und die Reactionen der Nitrokörper.

(Eingeg. am 6. November; mitgeth. i. d. Sitzung von W. Marckwald.)

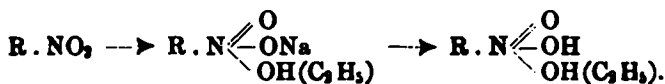
Dass die Salzbildung der primären und secundären Nitrokörper, also ihre Umwandlung in Isonitrokörper, unter Vermittelung eines primär entstehenden Additionsproductes von Natron-Hydrat bezw. -Alkoholat und nachherige Abspaltung von Wasser bezw. Alkohol verlaufen dürfte:



ist bereits durch verschiedene Beobachtungen wahrscheinlich gemacht worden. Freilich sind diese Zwischenformen meist äusserst labil. Sie liegen vielleicht dem krystallalkoholhaltigen Isonitroäthannatrium (1) und dem krystallwasserhaltigen, von den übrigen Nitroformsalzen abweichenden Nitroformsilber (2), und wohl auch dem relativ beständigen »Dinitroäthanalkoholat« (3) zu Grunde, welches der Eine von uns mit Rinckenberger¹⁾ beschrieben hat.



Eine Stütze für diese Annahme liegt in den Erscheinungen, die bei der Salzbildung gewisser tertiärer Nitrokörper zu beobachten sind. Die Nitrokörper können sich durch Alkalien nicht in Isonitrosalze verwandeln, weil ihnen die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{NO}_2$, bezw. das zur Umlagerung in die Isonitrogruppe, $\text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$, erforderliche Wasserstoffatom fehlt. Dafür besteht bei ihnen die Salzbildung, wenn sie sich überhaupt realisiren lässt, in einer directen Addition von Natronhydrat oder Natriumalkoholat an die Nitrogruppe; das Additionsproduct, das sich wegen Mangel eines Wasserstoffatoms nicht zu Isonitrosalz anhydriren kann, bleibt als solches in Form des Salzes bestehen und lässt in einigen Fällen sogar die Isolirung der freien Säure zu oder gestattet wenigstens, ihre Existenz nachzuweisen.



¹⁾ Diese Berichte 32, 628.

Die indifferenten, echten Nitrokörper sind also in gewisser Hinsicht den Säureanhydriden vergleichbar, nur dass sie — ähnlich dem Kohlenoxyd und dem Stickoxydul — nicht durch Wasser oder Alkohol allein in Säuren übergehen, sondern nur durch Alkalien, und selbst durch diese nur unter gewissen Bedingungen Salze dieser Säuren bilden. Wir wollen diese Substanzen, von denen übrigens verschiedene Repräsentanten schon vorher, namentlich durch Lobry de Bruyn ¹⁾ und L. Jackson ²⁾ bekannt geworden sind, bezeichnen als Derivate von

Nitrosäuren $R.N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, bezw. Nitroestersäuren $R.N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \begin{smallmatrix} OH \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$;

wobei der Name zugleich an die Phosphorsäuren, $R.PO(OH)_2$, erinnert, die sich zur dreibasischen Phosphorsäure ebenso verhalten, wie die »Nitrosäuren« zur dreibasischen Salpetersäure.

$PO(OH)_3$	$R.PO(OH)_2$;	$NO(OH)_3$	$R.NO(OH)_2$
	Phosphosäuren		Nitrosäuren.

Die Unbeständigkeit der Nitrosäuren, bezw. ihre leichte Rückverwandlung in Nitrokörper entspricht der Nichtisolirbarkeit der Orthosalpetersäure gegenüber der Beständigkeit der Orthophosphorsäure. Denn wie sich $NO(OH)_3$ spontan zu $NO_2.OH$ anhydriert, so gehen auch die freien Nitrosäuren meist spontan in ihre Anhydride, die ursprünglichen Nitrokörper, über, sodass sie nur in Form von Salzen bezw. frei nur als Estersäuren beständig sind.

Auch bilden nicht alle, sondern im Gegentheil nur einige tertiäre Nitrokörper Derivate von Nitrosäuren. Bei Mononitrokörpern tritt die Reaction anscheinend nie ein; sie erscheint aber bei einigen Dinitrokörpern, z. B. bei den oben erwähnten Derivaten des Dinitroäthans, und was noch nicht bekannt ist, beim *p*-Nitrobenzylnitramin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2O_2H$, bei dem auch die am Benzolrest direct gebundene Nitrogruppe in der erwähnten Weise salzbildend fungiren kann. Vor allem aber ist diese Reaction anscheinend allen symmetrischen Trinitroderivaten des Benzols eigen. Die auffallende Reaction dieser farblosen oder gelblichen Körper, mit Natriumalkoholaten und Alkalien tiefrothe Salze von der empirischen Formel $C_6X_3(NO_2)_3.NaOR$ zu bilden, ist zuerst von Lobry de Bruyn ³⁾ am Trinitrobenzol und an der Trinitrobenzoëssäure, dann auch von Loring Jackson ⁴⁾ am Trinitranisol (Pikrinsäureäthern) studirt, sowie auch bereits von V. Meyer ⁵⁾ flüchtig untersucht worden. Doch sind bis-

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 89 u. 151.

²⁾ Chem. Centralblatt 1898, II, 284.

³⁾ Rec. trav. chim. 14, 89 u. 151. ⁴⁾ Americ. Journ. 20, 444.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 3154.

her nur die Salze, d. h. die sogen. Alkoholatadditionsproducte, aber nie freie Säuren bekannt geworden. Es ist uns aber gelungen, auch einige Nitroestersäuren zu isoliren, einige nitrosaure Salze in fester Form darzustellen und freie Nitrosäuren wenigstens in wässriger Lösung nachzuweisen. Einige Nitroestersäuren sind so stabil, dass sie sich durch Molekulargewichtsbestimmungen und auch chemische Reactionen (Bildung von Acetylderivaten) mit Sicherheit als wirkliche chemische Verbindungen, also nicht als molekulare Verbindungen mit Krystallalkohol erweisen. Damit wird die V. Meyer'sche, noch neuerdings von Zincke ¹⁾ vertretene Ansicht, dass die Trinitrokörper direct — durch Vertretung eines Benzolwasserstoffatoms durch Alkalisalze — salzbildend seien, wohl endgültig zu Gunsten der indirecten, additiven Salzbildung an der Nitrogruppe — verlassen werden.

Die freien Nitroestersäuren sind gleich ihren Salzen tiefroth; die Salze und Ionen der — in freiem Zustande bisher nicht isolirbaren — Nitrosäuren ebenfalls tiefroth. Doch ist diese intensive Farbe jedenfalls nur durch die bekannte cumulative Wirkung mehrerer Nitrogruppen bedingt und auch durch den Benzolring verstärkt, da die analogen Derivate der Fettreihe (z. B. aus Dinitroäthan) kaum stärker gelb sind, als die entsprechenden Nitro- oder Isonitro-Körper. Auffallend ist, dass die Nitroestersäuren nicht starke, sondern schwache Säuren sind.

Analog wie sich an gewisse Nitrokörper Natriumalkoholat hinzuaddirt, addirt sich bekanntlich auch Kaliumcyanid; auch diese Salze liefern bisweilen die freie Säure, die also empirisch als Cyanwasserstoffadditionsproduct erscheint, thatsächlich aber den Nitroestersäuren entsprechend constituirt sein wird:



Experimentelles.

Dass die mit Alkalien und Alkali-Alkoholaten salzbildenden Nitrokörper, die sich auch leicht mit Kohlenwasserstoffen und Aminen vereinigen, an sich mit Wasser und Alkohol ganz unverändert bleiben, ebenso, dass sie mit Alkalimetallen in nicht dissociirend wirkenden Lösungsmitteln keine Salze bilden können, wurde von uns, in Uebereinstimmung mit den Versuchen anderer Autoren, bestätigt.

Auf die Beständigkeit der durch Alkalien gebildeten Derivate von Nitrosäuren sind gewisse, scheinbar untergeordnete Veränderungen im Moleküle von grossem Einfluss. So ist gerade nur die freie

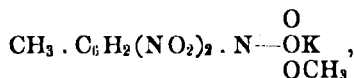
¹⁾ Ann. d. Chem. 307, S. 33.

Nitroestersäure aus symmetrischem Trinitrotoluol relativ beständig, während die analogen Verbindungen sowohl aus symmetrischem Trinitrobenzol als auch aus symmetrischem Trinitroxylol im freien Zustande kaum zu erhalten sind.

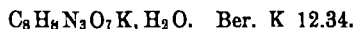
Auch die aus Trinitroanisol und Trinitrobenzoesäure, sowie aus Nitrobenzylnitramin ableitbaren Säuren regenerieren äusserst leicht die ursprünglichen Nitrokörper. Begonnen werde deshalb mit der Besprechung der Derivate aus Trinitrotoluol. Vorher sei aber noch Hrn. Prof. Lepsius für die Zuvorkommenheit bestens gedankt, mit der er uns die erforderlichen Trinitroderivate seitens der chemischen Fabrik Griesheim zur Verfügung stellte.

Derivate von Nitrosäuren aus Trinitrotoluol.

Trinitrotoluol-Kaliummethylat oder dinitrotoluol-nitroestersaures Kalium,



entsteht durch Zufügen der berechneten Menge von Kaliummethylat zu einer concentrirten methylalkoholischen Lösung von Trinitrotoluol; man lässt die sofort tiefviolett gewordene Flüssigkeit, zweckmässig unter 0°, etwa eine Stunde stehen, und vervollständigt dann die Abscheidung des dunkelvioletten Krystallbreies durch Zusatz von Aether. Ueberschuss von Kali ist zu vermeiden, da hierdurch leicht etwas Nitrit entsteht. Das mit Methylalkohol und Aether ausgewaschene Salz enthält nach dem Trocknen im Exsiccator 1 Mol. Wasser.



Gef. » 12.38, 12.20.

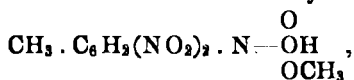
Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich. Beim Erhitzen verpufft es heftig.

Leitfähigkeitsbestimmung bei 25°.

v	64	128	256	512	1024.
μ	96.0	100.7	104.5	108.7	113.0.

Wie man sieht, beträgt schon $\Lambda_{1024-64}$ volle 17 Einheiten; dieser grosse Leitfähigkeitszuwachs, der auch bei hohen Verdünnungen noch fort dauert, zeigt also an, dass das Salz erheblich hydrolysirt ist.

Freie Dinitrotoluol-Nitromethylestersäure,



(Trinitrotoluolmethylat);

Versetzt man eine wässrig-methylalkoholische Lösung des Kaliumsalzes bei etwa — 5° mit der berechneten Menge Salzsäure, so erhält man

die freie Säure als dunkelrothen voluminösen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser, etwas Alkohol und Aether rein ist.

$C_8H_9N_3O_7$. Ber. C 37.03, H 3.51, N 16.25.

Gef. » 36.84, » 3.40, » 16.70.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig bewies, dass dieses »Alkoholat« auch in Lösung als einheitliche Verbindung vorhanden ist.

				Mol.-Gew.	
				Gef.	Ber.
In 22.8 g Eisessig	. .	0.6224 g Substanz	0.400	266	259.
» 22.8 g »	. .	0.9326 g »	0.603	264	259.

Die freie Nitroestersäure ist in Wasser, Aether und Benzol sehr schwer, in Alkohol leichter, ziemlich leicht in Eisessig löslich. In trockenem Zustande kann sie wochenlang fast unzersetzt aufbewahrt werden, denn derartige Proben hinterliessen im benzolischen Extracte nur Spuren von Trinitrotoluol. Beim Erhitzen explodirt sie aber wie ihre Salze, im Gegensatz zum Trinitrotoluol.

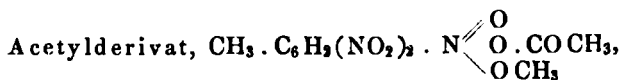
Zur Leitfähigkeitsbestimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser nur eine $1/1024$ -norm. Lösung hergestellt werden. Es ergab sich

μ bei v_{1024} und $25^\circ = 15$.

Der geringe Werth der Leitfähigkeit bei der hohen Verdünnung zeigt, dass die Nitroestersäure nur eine schwache Säure sein kann, was ja auch die Leitfähigkeitswerthe des Kaliumsalzes erkennen lassen.

Auch diese wässrige Lösung war ziemlich haltbar, und namentlich frei von salpetriger Säure. Erst beim Kochen mit verdünnten Säuren werden merkliche Mengen von salpetriger Säure gebildet. Concentrirte Schwefelsäure spaltet in Trinitrotoluol und Methylalkohol.

Die Säure krystallisirt, was für die obigen Molekulargewichtsbestimmungen wichtig ist, aus Eisessig unverändert aus und wird auch nicht von den Chloriden des Phosphors angegriffen. Wohl aber löst sie sich schon beim Uebergiessen mit Acetylchlorid unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung auf. Aus dieser Lösung erhält man durch Verdunsten oder Fällern mit Wasser das



als mikrokrySTALLINISCHE Fällung, die in Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich ist, und nur von Eisessig aufgenommen wird.

$C_{10}H_{11}N_3O_8$. Ber. C 39.84, H 3.76, N 13.98.

Gef. » 39.61, » 3.50, » 14.27.

Das Acetylderivat explodirt beim Erwärmen gelinde, besitzt aber keinen scharfen Explosionspunkt. Die tiefrothe alkalische Lösung entwickelt nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure Essigsäure, das Acetylderivat wird also durch Alkali in seine Componenten gespalten.

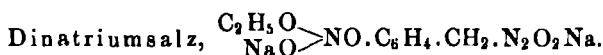
Die Nitroestersäuren aus Trinitrobenzol, Trinitroxylol und Trinitrobenzoëssäure sind nicht in fester Form zu erhalten.

Versetzt man eine methylalkoholische Lösung des dinitrobenzolkaliumsalzes $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OK} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ (sogen. Trinitrobenzolkaliummethylat) mit der berechneten Menge Salzsäure, so bleibt zwar die rothe Farbe der Lösung bestehen; es ist also in Lösung anfangs wenigstens freie Nitroestersäure vorhanden. Allein beim Eindunsten bleiben nur die fast farblosen Krystalle des Trinitrobenzols zurück.

Das analoge Kaliumsalz aus Trinitroxylol ist grünschwarz, wird aber in methylalkoholischer Lösung durch Salzsäure sofort entfärbt; die freie Säure der Xylolreihe ist also nicht einmal in Lösung beständig. Wenigstens in Lösung erhältlich ist die Nitroestersäure aus Trinitrobenzoëssäure. Die methylalkoholische Lösung des von Lobry de Bruyn beschriebenen Salzes $\text{COOK} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{K} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{HO} \cdot \text{CH}_3$ bleibt nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure tief dunkelroth, spaltet keine salpetrige Säure ab und behält ihre Farbe sogar beim Kochen mit überschüssiger Säure bei. Trotzdem bleibt beim Verdunsten nur Trinitrobenzoëssäure zurück.

In wässriger Lösung tritt die Entfärbung rascher ein.

Wie schon oben erwähnt, bildet ausser den Trinitroderivaten des Benzols auch das *p*-Nitrobenzylnitramin¹⁾ $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ neben dem normalen, farblosen Salze $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ noch mit einem zweiten Molekül Natriumalkoholat ein rothes Additionsproduct.



Dieses nitroestersaure Salz, das Hr. Hilland untersucht hat, fällt beim Eintragen von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in die gekühlte alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Nitrobenzylnitramin sofort als tiefrothe, anscheinend amorphe Masse aus; es ist in Alkohol fast gar nicht, in Wasser überaus leicht löslich, zerfliesst und zersetzt sich an feuchter Luft und konnte deshalb nicht umkrystallisirt werden. Die Analyse dreier, besonders dargestellter Proben ergab:

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5\text{Na}$. Ber. Na 16.03. Gef. Na 16.34, 16.01, 15.93,

Das trockne Salz ist viel zersetzlicher, als die oben beschriebenen nitroestersauren Salze; es entflammt bisweilen spontan im Exsiccator, allerdings ohne gefährliche Explosion. Die freie Nitroestersäure ist ebenfalls äusserst zersetzlich: sie geht rasch in eine gelbe, harzige Masse über, die durch intramolekulare Oxydation *p*-Nitrobenzoëssäure ergab.

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

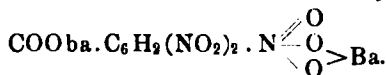
Nitrosaure Salze. Trinitrobenzolderivate lösen sich, wie bekannt, schon in wässrigen Alkalien mit tiefrother Farbe, ganz ähnlich, wie in Alkalialkoholaten. Die hierdurch zweifellos gebildeten nitrosauen Alkalisalze konnten jedoch nicht isolirt werden, wie denn überhaupt die Salzbildung der Trinitrokörper in wässriger Lösung mit Ausnahme der Trinitrobenzoëssäure ganz unvollständig ist. Wir stellen deshalb diese Verbindung voran, welche die Verhältnisse am klarsten erkennen lässt, wohl weil sie schon an sich alkalilöslich ist.

Trinitrobenzoëssäure und Natron. Wird $\frac{1}{32}$ Mol. - Gew. Trinitrobenzoëssäure in $\frac{1}{32}$ -norm. Natron gelöst, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die aber bei weiterem Natronzusatz die charakteristische Rothfärbung annimmt. Dass ein zweites Molekül Natron in der That weitgehende Salzbildung hervorruft, geht aus Leitfähigkeitsbestimmungen hervor. Es ergab sich:

$C_6H_3(NO_2)_3COONa + NaOH: \mu_{32}$ bei $25^\circ = 220$, während sich additiv aus $(\mu_{32} C_6H_3(NO_2)_3COONa + \mu_{32} NaOH)$ berechnet 282.4. Der beobachtete Rückgang von 62 Einheiten ist ein Beweis für weitgehende, wenn auch anscheinend nicht totale Bindung des zweiten Moleküls Natron. Denn da der beobachtete Werth ($\mu_{32} = 220$) immer noch erheblich den anderer Dinatriumsalze, selbst mit kleinerem Anion übertrifft — Na_2CrO_4 hat z. B. $\mu_{32} = 190$, —, so dürfte immerhin noch eine gewisse Menge unverbundenen Natron vorhanden sein. Der directe Beweis, dass hier thatsächlich Salze vorliegen, liegt darin, dass diese rothe Natronlösung mit anderen Metallsalzen Fällungen erzeugt: so mit Calciumchlorid einen hellrothen, mit Baryumchlorid einen dunkelrothen, mit Bleiacetat einen violetten und mit Silbernitrat einen fast schwarzen Niederschlag. Ferner kann man aus Trinitrobenzoëssäure und überschüssigen alkali-

schen Erden nitrosaure Salze, $R.N \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} > Me$, in fester Form erhalten; am leichtesten

Dinitrobenzoë-nitrosaures Baryum,



Man löst 1 Mol.-Gew. Trinitrobenzoëssäure in $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Barythydrat und fügt zu dieser farblosen Lösung von trinitrobenzoësaurem Baryum noch eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Barythydrat. Hierbei fällt das obige Salz als dunkelbraunrother Niederschlag aus, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen im Exsiccator als wasserfrei erwies.

$C_7H_2N_3O_9Ba_2$. Ber. Ba 43.4. Gef. Ba 43.6, 42.8.

Das Salz löst sich in Wasser nur äusserst schwer, ertheilt demselben aber doch eine intensiv rothe Farbe. Ferner ist es, gleich

den Alkoholaten, sehr explosiv; im trocknen Zustand mit dem Glaspatel gerieben, verpuffte es schon heftig.

Die freie Nitrosäure ist auch in wässriger Lösung kaum beständig; denn die rothen Lösungen der Salze werden selbst durch berechnete Mengen von Mineralsäuren vollständig und augenblicklich entfärbt, ja sogar durch Kohlensäure. Trinitrobenzol und Trinitrotoluol lösen sich zwar, wie bekannt, auch in wässrigen Laugen mit tiefrother Farbe und erzeugen somit sicher nitrosaure Salze; doch ist diese Salzbildung stets nur ganz unvollständig. Es löst sich immer nur ein kleiner Theil des Trinitrokörpers in der gleichmolekularen Menge Natronlauge, und dementsprechend ging auch die Leitfähigkeit der letzteren nur wenig zurück. So z. B. war die Leitfähigkeit einer $\frac{1}{32}$ -norm. Natronlauge, die bei $0^\circ = 125$ betrug, nach sechsstündigem Schütteln mit überschüssigem Trinitrotoluol nur auf 113.5 zurückgegangen; noch längeres Schütteln und Erwärmen war nicht angebracht, da alsdann bereits Natriumnitrit auftrat. Die Versuche, durch Schütteln der Lösungen dieser Nitrokörper mit Natronlauge eine raschere und vollständigere Salzbildung zu bewirken, ergaben ein unerwartet negatives Resultat. Durch Schütteln mit einer ätherischen und chloroformischen Lösung wurde die Natronlauge nur röthlich, mit einer benzolischen Lösung aber überhaupt nicht gefärbt. Wahrscheinlich verhindern die bekannten Doppelverbindungen, die sich aus diesen Trinitrokörpern, z. B. mit Benzol, in fester Form isoliren lassen, die Salzbildung. Nur aus einer Ligroönlösung gingen die Trinitrokörper in die alkalische Schicht, doch war die Farbtintensität eher noch geringer, als die aus festem Nitrokörper erhältliche.

Die Existenz der freien Nitrosäuren liess sich nur in Lösung dadurch nachweisen, dass die rothen Alkalilösungen, z. B. des Trinitrotoluols, durch Zusatz der entsprechenden Menge Salzsäure bei 0° rothgelb blieben und einen Leitfähigkeitswerth ergaben, welcher den des Kochsalzes nicht unerheblich (z. B. bei $V = 64$ und $0''$ um 7 Einheiten) übertraf — ein Ueberschuss, der nur der aus dem Natriumsalz erzeugten freien Nitrosäure zugeschrieben werden kann, zumal keine Spur von salpetriger Säure nachzuweisen war. Doch sind alle diese Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzlich.

Die Salzbildung der Trinitrokörper mit Cyankalium tritt ganz ähnlich leicht ein, wie die mit Kaliummethylat. Genauer untersucht wurden nur die Verbindungen aus Trinitrobenzol.



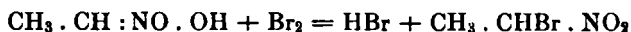
das schon Hepp¹⁾ erwähnt, aber nicht genauer untersucht hat, fällt durch Zusatz einer concentrirten wässrigen Cyankaliumlösung zu

¹⁾ Ann. Chem. 215, 360.

löslichkeit dieses Isonitrokörpers weniger gut verfolgbar, als beim Isonitroäthan.

Wie der Eine von uns¹⁾ gefunden hat, enthält die aus Isonitroäthannatrium und der berechneten Menge Salzsäure hervorgehende wässrige Lösung freies Isonitroäthan, das sich in derselben bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam in echtes Nitroäthan zurückisomerisirt. In Bestätigung dieser Thatsache konnten wir beispielsweise auch constatiren, dass die Eisenchloridreaction einer solchen Lösung etwa drei Tage lang anhielt, und dass sie sogar nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade noch vorhanden war.

a) Verhalten von Isonitroäthanlösung zu Brom. Versetzt man eine solche, frisch dargestellte, wässrige Lösung unter 0° tropfenweise mit der 2 Atomen entsprechenden Menge Brom unter Umschütteln, so tritt augenblicklich und so lange Entfärbung ein, bis die Gesamtmenge des Broms hinzugefügt ist. Auch blieb die Eisenchloridreaction bis zur eben auftretenden Gelbfärbung erhalten, während sich zugleich echtes Bromnitroäthan ölig abschied. Der Vorgang



verläuft also quantitativ. Da nun ferner nochmals constatirt wurde, dass echtes Nitroäthan in wässriger Lösung auf Brom gar nicht einwirkt, so ist der glatte Verlauf der Bromirung zugleich ein Beweis dafür, dass in der Lösung (Isonitroäthan-Natrium + Salzsäure = Chlornatrium + Isonitroäthan) wirklich auch der freie Isonitrokörper quantitativ vorhanden war und sich noch gar nicht isomerisirt hatte. Da ferner der hierbei entstehende Bromwasserstoff die Reaction nicht beeinflusst, aber natürlich die Dissociation des schwach sauren Isonitroäthans auf Null zurückdrängt, so beweist dies weiterhin, dass die Bromirung vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, mit dem undissociirten Isonitrokörper erfolgt.

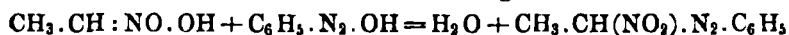
Jod reagirt auf Isonitroäthan ähnlich, doch nicht annähernd glatt und quantitativ, da etwa nur bis zum Zusatz der Hälfte der berechneten Menge Jod Entfärbung eintrat. Die auftretenden Zersetzungsproducte wurden nicht näher untersucht.

b) Das Verhalten der Isonitroäthanlösung zu salpetriger Säure ist ganz analog; es wird in grosser Menge Aethylnitrosäure erzeugt, während eine Lösung von echtem Nitroäthan keine Spur davon bildet.

c) Verhalten zu Diazoniumhydraten. Die bekannte V. Meyer'sche Reaction, die in üblicher Weise aus Diazoniumchloriden

¹⁾ Diese Berichte 32, 607.

und Nitroäthannatrium sogen. Benzol-azo-Nitroäthane erzeugt, wurde in der einfachsten Form nach der Gleichung



mit wässrigem Isonitroäthan und wässrigem Diazoniumhydrat in äquivalenten Mengen bei 0° ausgeführt. Die Kuppelung erfolgte auch hier augenblicklich, während wieder eine Vergleichslösung des echten Nitroäthans wirkungslos blieb. Die ausgeschiedenen Substanzen erwiesen sich ferner als identisch mit den längst bekannten; etwaige labile Zwischenproducte oder Isomere konnten trotz allen Suchens nicht isolirt werden. Die Reaction wurde auch mit freiem Phenylisonitromethan und Diazoniumhydrat, sowie mit Isonitroäthan und *p*-Bromdiazoniumhydrat ausgeführt; auch hier entstehen anscheinend sofort die Azokörper bezw. Hydrazone von bekannten Eigenschaften.

Mit Aldehyden condensirt sich allerdings das Isonitroäthan nicht; dennoch ist aus der zu diesen Henry'schen Synthesen nöthigen Anwesenheit von etwas Kali (oder Kaliumcarbonat) zu schliessen, dass Letzteres isomerisirend wirkt, sodass die Synthese doch vermittels des Isonitrosalzes erfolgen wird.

Diese Versuche beweisen also, wie mit Bezug auf die noch kürzlich geäusserten gegentheiligen Ansichten von Henrich¹⁾ und Vorländer²⁾ hervorgehoben werde, mit Sicherheit Folgendes:

Echte Nitroderivate sind an sich ebenso wenig reactionsfähig wie die analogen Halogenderivate. Die angebliche Reactionsfähigkeit der Nitroparaffine ist thatsächlich nur den Isonitrokörpern eigen. Nur diese reagiren nicht nur, wie bereits nachgewiesen, mit Phenylisocyanat und Phosphorhaloiden, sondern auch mit Halogenen, salpetriger Säure und Diazoniumverbindungen.

Danach sind also die oben erwähnten Ansichten mindestens für die Nitrokörper dahin zu berichtigen, dass nicht die blosse Anwesenheit einer stark negativen Gruppe die benachbarten Wasserstoffatome beweglich und reactionsfähig oder sogar gegen Metalle austauschbar macht. Alles dies gilt, wie eigentlich grösstentheils schon aus den früheren Untersuchungen über Isonitrokörper bekannt sein sollte, nur für diese, also für die durch Atomverschiebung erzeugte, saure, labile Form, die aber gerade wegen ihrer Labilität auch gegenüber anderen Stoffen besonders reactionsfähig ist und so indirect zu Substitutionsproducten der ursprünglichen stabilen Form führt. Derartige Anschauungen werden sich überall verallgemeinern lassen; so ist Aehnliches bereits in der

¹⁾ Diese Berichte 32, 671; daselbst wird auch irrthümlicher Weise das sogen. Nitramid als eine ziemlich starke zweibasische Säure bezeichnet, während es nach unseren Leitfähigkeitsbestimmungen (Ann. Chem. 292, 339) nur eine sehr schwache Säure ist, gleich der isomeren untersalpetrigen Säure.

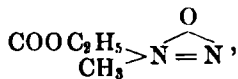
²⁾ Diese Berichte 30, 2261.

Arbeit von Hantzsch und Kalb über »Pseudoammoniumbasen« für die labilen, ionisirten echten Ammoniumhydrate nachgewiesen, die sich durch grössere Reactionsfähigkeit, z. B. gegenüber Blausäure, vor den stabilen Pseudoammoniumhydraten (Carbinolen) auszeichnen. Und was für die Nitrokörper mit sogen. reactionsfähigen Wasserstoffatomen gilt, dürfte auch für die Ketonsäureester mit sogen. reactionsfähigen Methylengruppen gelten. Es ist der Untersuchung werth, ob auch hier nicht die echten Ketonsäureester an sich ebenso wenig reactionsfähig sind, wie die echten Nitrokörper, und ob nicht vielmehr die ihnen isomeren, in Form von Salzen stabilen, aber im freien Zustande meist labilen hydroxylhaltigen Formen, die Enole, gleich den Isonitrokörpern, die eigentlichen Träger dieser Reactionen sind, zumal es sich um ganz analoge Vorgänge: Einwirkung von Halogenen, von salpetriger Säure und von Diazoniumsalzen handelt.

466. A. Hantzsch: Ueber Nitrosoalkylurethane.

(Eingegangen am 6. November.)

Hr. J. W. Brühl hat vor Kurzem eine gleichbetitelte Notiz¹⁾ des Inhalts veröffentlicht, dass ich dem »aus Methylurethan durch Nitrosirung erhältlichen Körper ohne ein Wort der Begründung die längst widerlegte Structur $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ ertheilt habe«, — obgleich er »überzeugend nachgewiesen habe, dass die sogen. Nitrosoalkylurethane keinesfalls Nitrosoverbindungen sind, sondern Diazoverbindungen, etwa von der Formel



da die diazoartige Beschaffenheit dieser Körper durch das optische Verhalten zuverlässig festgestellt ist«.

Zunächst ist die obige Nitrosoformel nicht von mir ertheilt worden, sondern bekanntlich allgemein angenommen; ich hatte sie also ebenso wenig zu begründen, wie die allgemeine Ansicht zu begründen ist, dass alle analogen Producte aus Imidokörpern und salpetriger Säure als Nitrosoverbindungen gelten. Diese Annahme ist aber, wie ich zu betonen habe, ebenso wenig »längst widerlegt«, als die gegentheilige Formel des Hrn. Brühl »zuverlässig festgestellt« ist. Für die von ihm aus dem optischen Verhalten abgeleiteten Beweise gilt für den vorliegenden Fall, ebenso wie für viele andere Fälle, ohne jede Vor-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2177.