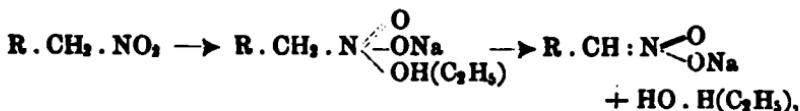


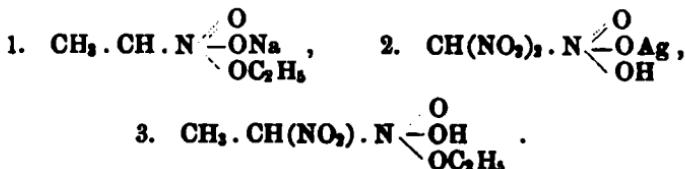
**465. A. Hantzsch und Hermann Kissel: Ueber Derivate von Nitrosäuren und die Reactionen der Nitrokörper.**

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

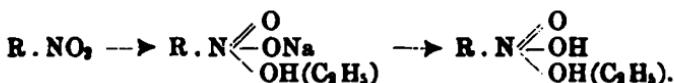
Dass die Salzbildung der primären und secundären Nitrokörper, also ihre Umwandlung in Isonitrokörper, unter Vermittelung eines primär entstehenden Additionsproduktes von Natron-Hydrat bezw. -Alkoholat und nachherige Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol verlaufen dürfte:



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 Rinckenberger<sup>1)</sup> beschrieben hat.

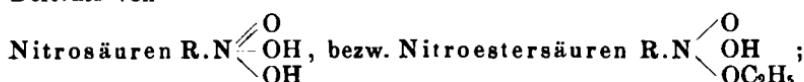


Eine Stütze für diese Annahme liegt in den Erscheinungen, die bei der Salzbildung gewisser tertärer Nitrokörper zu beobachten sind. Die Nitrokörper können sich durch Alkalien nicht in Isonitrosalze verwandeln, weil ihnen die Gruppe  $\text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , bezw. das zur Umlagerung in die Isonitrogruppe,  $\text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$ , 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 anhydrisieren 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.



<sup>1)</sup> 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<sup>1)</sup> und L. Jackson<sup>2)</sup> bekannt geworden sind, bezeichnen als Derivate von



wobei der Name zugleich an die Phosphorsäuren, R.PO(OH)<sub>2</sub>, erinnert, die sich zur dreibasischen Phosphorsäure ebenso verhalten, wie die »Nitrosäuren« zur dreibasischen Salpetersäure.



Die Unbeständigkeit der Nitrosäuren, bzw. ihre leichte Rückverwandlung in Nitrokörper entspricht der Nichtisolirbarkeit der Orthosalpetersäure gegenüber der Beständigkeit der Orthophosphorsäure. Denn wie sich  $\text{NO}(\text{OH})_3$  spontan zu  $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$  anhydrisirt, so gehen auch die freien Nitrosäuren meist spontan in ihre Anhydride, die ursprünglichen Nitrokörper, über, sodass sie nur in Form von Salzen bzw. frei nur als Estersäuren beständig sind.

Auch bilden nicht alle, sondern im Gegentheil nur einige tertäre 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 Dinitro-äthans, und was noch nicht bekannt ist, beim *p*-Nitrobenzylnitramin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}, \text{O}_2\text{H}$ , 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 tiefrote Salze von der empirischen Formel  $\text{C}_6\text{X}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NaOR}$  zu bilden, ist zuerst von Lobry de Bruyn<sup>3)</sup> am Trinitrobenzol und an der Trinitrobenzoësäure, dann auch von Loring Jackson<sup>4)</sup> am Trinitranisol (Pikrinsäureäthern) studirt, sowie auch bereits von V. Meyer<sup>5)</sup> flüchtig untersucht worden. Doch sind bis-

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 14, 89 u. 151.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1898, II, 284.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. 14, 89 p. 151.

<sup>4)</sup> Amer. Journ. 20, 444.

<sup>5)</sup> 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 Acetyl derivaten) mit Sicherheit als wirkliche chemische Verbindungen, also nicht als molekulare Verbindungen mit Krystallalkohol erweisen. Damit wird die V. Meyer'sche, noch neuerdings von Zincke<sup>1)</sup> vertretene Ansicht, dass die Trinitrokörper direct — durch Vertretung eines Benzolwasserstoffatoms durch Alkalialze — salzbildend seien, wohl endgültig zu Gunsten der indirekten, additiven Salzbildung an der Nitrogruppe — verlassen werden.

Die freien Nitroestersäuren sind gleich ihren Salzen tiefrot; die Salze und Ionen der — in freiem Zustande bisher nicht isolirbaren — Nitrosäuren ebenfalls tiefrot. 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 constituit 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 Ueber-einstimmung 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

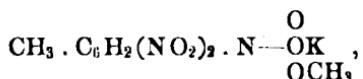
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 307, S. 33.

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

Auch die aus Trinitroanisol und Trinitrobenzoësäure, 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 tiefviolettt 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.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_7\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ . Ber. K 12.34.

Gef. » 12.38, 12.20.

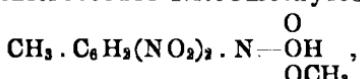
Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich. Beim Erhitzen verpufft es heftig.

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  $\Delta_{1024-64}$  volle 17 Einheiten; dieser grosse Leitfähigkeitszuwachs, der auch bei hohen Verdünnungen noch fortdauert, zeigt also an, dass das Salz erheblich hydrolysirt ist.

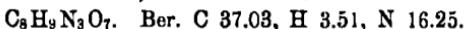
#### Freie Dinitrotoluol-Nitromethylestersäure,



(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.



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 trocknem 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.

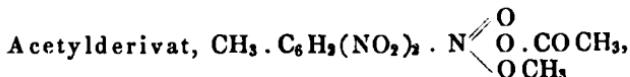
Zur Leitfähigkeitsbestimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser nur eine  $\frac{1}{1024}$ -norm. Lösung hergestellt werden. Es ergab sich

$\mu$  bei  $v_{1024}$  und  $25^\circ = 15.$

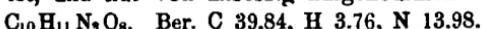
Der geringe Werth der Leitfähigkeit bei der hohen Verdünnung zeigt, dass die Nitroestersäure nur eine schwache Säure sein kann, was ja auch die Leitfähigkeitswerthe des Kaliumsalzes erkennen lassen.

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. Concentrierte Schwefelsäure spaltet in Trinitrotoluol und Methylalkohol.

Die Säure krystallisiert, 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 Fällen mit Wasser das



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



Gef. » 39.61. • 3.50. » 14.27.

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

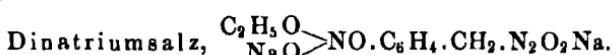
Die Nitroestersäuren aus Trinitrobenzol, Trinitroxylol und Trinitrobenzoësäure sind nicht in fester Form zu erhalten.

Versetzt man eine methylalkoholische Lösung des dinitrobenzol-nitroestersauren Kaliums  $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot N\begin{matrix} O \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{matrix}OK$  (sogen. Trinitrobenzolkaliummethyletat) 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 Ein-dunsten bleiben nur die fast farblosen Krystalle des Trinitrobenzols zurück.

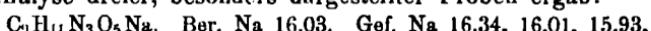
Das analoge Kaliumsalz aus Trinitroxylol ist grünschwarz, wird aber in methylalkoholischer Lösung durch Salzsäure sofort entfärbt; die freie Säure der Xyloreihe ist also nicht einmal in Lösung beständig. Wenigstens in Lösung erhältlich ist die Nitroestersäure aus Trinitrobenzoësäure. Die methylalkoholische Lösung des von Lobry de Bruyn beschriebenen Salzes  $COOK \cdot C_6H_3(NO_2)_3$ ,  $K \cdot OCH_3$ ,  $HO \cdot CH_3$  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 Trinitrobenzoësäure zurück.

In wässriger Lösung tritt die Entfärbung rascher ein.

Wie schon oben erwähnt, bildet ausser den Trinitroderivaten des Benzols auch das *p*-Nitrobenzylnitramin<sup>1)</sup>  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_2O_2H$  neben dem normalen, farblosen Salze  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_2O_2Na$  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 umkristallisiert werden. Die Analyse dreier, besonders dargestellter Proben ergab:



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

<sup>1)</sup> Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2058.

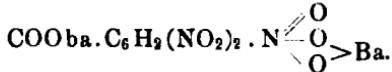
**Nitrosaure Salze.** Trinitrobenzoolderivate lösen sich, wie bekannt, schon in wässrigen Alkalien mit tiefrother Farbe, ganz ähnlich, wie in Alkaliakoholaten. Die hierdurch zweifellos gebildeten nitrosauren Alkalosalze konnten jedoch nicht isolirt werden, wie denn überhaupt die Salzbildung der Trinitrokörper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

**Trinitrobenzoësäure und Natron.** Wird  $\frac{1}{32}$  Mol.-Gew. Trinitrobenzoësäure 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 unverbundenes Natron vorhanden sein. Der directe Beweis, dass hier tatsächlich 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 Trinitrobenzoësäure und überschüssigen alka-

lischen Erden nitrosaure Salze,  $R.N=\overset{\text{O}}{\diagdown}\overset{\text{O}}{\diagup}>Me$ , in fester Form erhalten; am leichtesten

#### Dinitrobenzoë-nitrosaures Baryum,



Man löst 1 Mol.-Gew. Trinitrobenzoësäure in  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Baryhydrat 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.



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

den Alkoholaten, sehr explosiv; im trocknen Zustand mit dem Glasspatel 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. Tricitrobenzol und Trinitrotoluol lösen sich zwar, wie bekannt, auch in wässrigen Längen 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 aufrat. 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 Ligroinlösung gingen die Trinitrokörper in die alkalische Schicht, doch war die Farbintensität 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  $0^\circ$  rothgelb blieben und einen Leitfähigkeitswerth ergaben, welcher den des Kochsalzes nicht unerheblich (z. B. bei  $V = 64$  und  $0^\circ$  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 zersetztlich.

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



das schon Hepp<sup>1)</sup> erwähnt, aber nicht genauer untersucht hat, fällt durch Zusatz einer concentrirten wässrigen Cyankaliumlösung zu

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 215, 360.

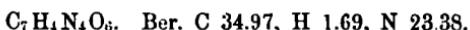
einer alkoholischen Trinitrobenzollösung bei etwa — 5° als tiefviolette, krystallinische Masse nieder. Mit Alkohol und Aether gewaschen, ist das Salz rein.



Das Salz ist in Wasser mässig, in Alkohol wenig löslich und verpufft beim Erhitzen äusserst heftig. Kohlensäure zersetzt es nicht; Mineralsäuren fallen bei vorsichtigem Zusatz die freie



in Form einer voluminösen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol in rothen Nadeln vom Zersetzungspunkt 175° erhalten wird.



Gef. » 34.80, » 1.80, » 24.01.

Trinitrobenzolcyanwasserstoffsäure ist in Alkohol, Aether und Benzol wenig, in Wasser nicht, aber in Alkalien augenblicklich mit violetter Farbe löslich. Sie wird jedoch durch überschüssige Alkalien sowie durch Säuren leicht unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. Eisessig löst sie unverändert; gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid ist sie indifferent.

Zum Schlusse mögen hier einige vergleichende Versuche über die Reactionsfähigkeit echter Nitrokörper und Isonitrokörper Platz finden.

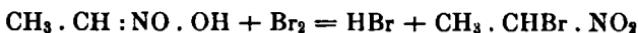
Dass alle typischen Reactionen der Nitroparaffine, d. i. die sogenannte Beweglichkeit der der Nitrogruppe benachbarten Wasserstoffatome, tatsächlich den Isonitrokörpern zukommen dürfte, wurde nach der Entdeckung der freien Isonitrokörper sehr wahrscheinlich. Sicher ist dies jedoch bisher noch nicht nachgewiesen worden; denn da die bekannten Reactionen mit Brom, salpetriger Säure und die Kuppelung mit Diazoniumsalzen praktisch stets mit einer Lösung der Nitrokörper in Alkali angestellt werden, so könnte man einwerfen, dass diese Reactionsfähigkeit in alkalischer Lösung gegenüber der Indifferenz der freien Nitrokörper nicht sowohl durch das Vorhandensein des Isonitrosalzes, als vielmehr durch das des Alkalis hervorgerufen werde. Es musste deshalb noch gezeigt werden, dass dieselbe Reactionsfähigkeit auch in neutraler, ja sogar in saurer Lösung erhalten bleibt, so lange in derartigen Lösungen noch der unveränderte, nicht isomerisirte Isonitrokörper vorhanden ist. Dies lässt sich einfach nachweisen.

Schon das in festem Zustande erhältliche Phenylisonitromethan reagirt z. B. mit Brom augenblicklich, echtes Phenylnitromethan dagegen garnicht. Doch ist der quantitative Verlauf wegen der Schwer-

löslichkeit dieses Isonitrokörpers weniger gut verfolgbar, als beim Isonitroäthan.

Wie der Eine von uns<sup>1)</sup> gefunden hat, entbält 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 zurückisomerasirt. 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 Gesammtmenge 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 isomerasirt 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 undissozierten 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 Zersetzungspredkte wurden nicht näher untersucht.

b) Das Verhalten der Isonitroäthanlösung zu salpetriger Säure ist ganz analog; es wird in grosser Menge Aethyl-nitrolsäure 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

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 607.

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

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH} + \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$$

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 Zwischenprodukte 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 Henrich<sup>1)</sup> und Vörländer<sup>2)</sup> hervorgehoben werde, mit Sicherheit Folgendes:

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

Danach sind also die oben erwähnten Ansichten mindestens für die Nitrokörper dahin zu berichtigten, 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 grössttentheils 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

<sup>1)</sup> 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 unsalsalpetrigen Säure.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2261.

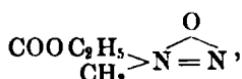
Arbeit von Hantzsch und Kalb über »Pseudoammoniumbasen« für die labilen, ionisierten echten Ammoniumhydrate nachgewiesen, die sich durch grössere Reactionsfähigkeit, z. B. gegenüber Blausäure, vor den stabilen Pseudoammoniumhydraten (Carbinolen) auszeichnen. Und was für die Nitrokörper mit sogen. reactionsfähigen 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 Notiz<sup>1)</sup> 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 Diazo-Verbindungen, 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-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2177.