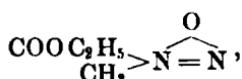


Arbeit von Hantzsch und Kalb über »Pseudoammoniumbasen« für die labilen, ionisierten echten Ammoniumhydrate nachgewiesen, die sich durch grössere Reactionsfähigkeit, z. B. gegenüber Blausäure, vor den stabilen Pseudoammoniumhydraten (Carbinolen) auszeichnen. Und was für die Nitrokörper mit sogen. reactionsfähigen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

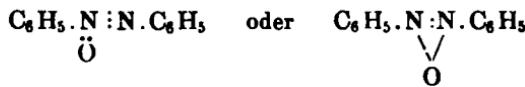


da die diazoartige Beschaffenheit dieser Körper durch das optische Verhalten zuverlässig festgestellt ist«.

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-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2177.

eingenommenheit die im »Jahrbuch für Chemie« von 1899, S. 5 enthaltene Bemerkung: »Der Verfasser gelangt von seinen spectrischen Constanten aus rückwärts zu Schlüssen, die häufig mit den allgemein angenommenen Structurförmeln in directen Widerspruch gerathen.« In solchen Fällen kann man, wieder ganz objectiv, zweierlei schliessen: Entweder mit Hrn. Brühl, einzig auf der Basis des optischen Verhaltens, die aus dem gesammten übrigen Verhalten abgeleiteten Formeln für unrichtig erklären und durch solche ersetzen, die mit dem chemischen Verhalten nicht vereinbar sind, oder umgekehrt an den bisher allgemein acceptirten Principien der Constitutionsbestimmung festhalten und damit die optischen Methoden für wenig geeignet zur Constitutionsbestimmung erachten. — Wenn Hr. Brühl den ersten Standpunkt einnimmt, so bleibt ihm dies unbenommen; wenn er aber verlangt, dass seine aus dem optischen Verhalten gezogenen Schlüsse als überzeugende Beweise von den Vertretern des letzteren Standpunktes anerkannt und seine dem chemischen Verhalten vielfach widersprechenden Formeln allgemein angenommen werden sollen, so muss hiergegen doch Einspruch erhoben werden. Könnte man doch umgekehrt, wohl mit mehr Recht, es für unzulässig erachten, dass Hr. Brühl wohl begründete Constitutionsformeln eingehend untersuchter Körperklassen einzig auf Grund seiner Bestimmung ihres Refractionsvermögens durch andere ersetzt und beispielsweise dem Azoxybenzol die Formel



und dem normalen Diazobenzol die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}^+ > \text{N} \begin{cases} \text{N} \\ \text{O} \end{cases}$ ertheilt.

Zu welchen Consequenzen der Autor hierbei geführt wird, zeigt sich unter Anderem daraus, dass Salpetersäure die Structurformel HO.O.N:O, Stickoxydul und Stickstoff aber gar keine Structurformel besitzen sollen.

Die oben citirte Notiz Brühl's nöthigt mich zu der Erklärung, dass ich den aus optischen Methoden gezogenen Schlüssen betr. Constitution nicht nur nicht für das Nitrosomethylurethan, sondern überhaupt im Principe nicht beipflichte, und dass ich mich auch ferner an die allgemein üblichen, durch das rein chemische bezw. elektrochemische Verhalten festgestellten Principien der Constitutionsbestimmung und die daraus abgeleiteten Formeln halten werde, deren Fundamente wohl nach allgemeiner Ansicht gut begründet sind.