

Ein solcher Körper könnte in wässriger Lösung verhältnissmässig beständig sein, da ja auch die Peroxydschwefelsäure von Wasser nur allmählich verändert wird, während Pyroschwefelsäure damit augenblicklich zerfällt. Es wäre aber auch nicht undenkbar, dass dieselbe Substanz sich in dem Product der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorfindet.

138. Roland Scholl. Ueber einige Condensationsproducte aliphatischer Nitroverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. März 1901.)

Auf Grund zahlreicher Beobachtungen über Nitro- und Isonitro-Verbindungen ist von verschiedenen Seiten, in allgemeinsten Form von Hantzsch und Kissel¹⁾, ausgesprochen worden, dass rechte Nitroderivate ebenso wenig reactionsfähig sind wie die analogen Halogenderivate, und dass die angebliche Reactionsfähigkeit der Nitroparaffine thatsächlich nur den Isonitrokörpern eigen sei. Es liegt kein Grund vor, diese gut begründete Anschauung nicht auch auf die Bildung der anhydrischen Condensationsproducte von Nitroverbindungen mit sich selbst anzuwenden. Solche Condensationsproducte sind die aus der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak auf Nitromethan hervorgegangene Methazonsäure $C_2H_4O_3N_2$, die Cyanmethazonsäure²⁾ $C_4H_2O_3N_4$ aus Jodacetonitril und Silbernitrit, sowie die in der folgenden Mittheilung von mir und Schöfer beschriebenen Producte aus Bromessigester und Silbernitrit von der Zusammensetzung $C_4H_5O_3N$ und $C_3H_{10}O_6N_2$.

In welcher Weise sich in den zuletzt genannten drei Fällen die der Condensation vorausgehende Isomerisation der als Zwischenglieder auftretenden Nitroverbindungen, des Nitroacetonitrils und

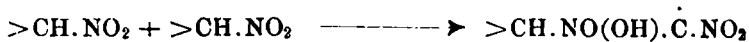
¹⁾ Diese Berichte 32, 3147 [1899].

²⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2418 [1896].

Nitroessigesters aus der normalen zur Iso-Form vollzogen haben soll, kann nicht zweifelhaft sein. So lange eine Selbstisomerisation



worunter auch eine aldolartige Condensation



zu rechnen wäre, bei Nitroverbindungen nicht festgestellt werden kann, die Thatsachen vielmehr das Gegentheil beweisen, dass nämlich die freien Isonitrokörper sich freiwillig in die echten Nitroformen zurückisomerisiren, muss man annehmen, dass in den angeführten Fällen das Silbernitrit die Isomerisation bewirkt¹⁾ habe, indem es die Neutralformen mehr oder weniger leicht in die Salze der Nitrosäuren verwandelt. Dafür sprechen mittelbar die zahlreichen Beobachtungen über das Auftreten von salpetriger Säure oder Stickstoffoxyden bei der Darstellung von Nitrokörpern aus Halogenverbindungen und Silbernitrat²⁾, und ganz direct eine Beobachtung Götting's³⁾, dass beim Destilliren von Nitroäthan über Silbernitrat gegen Ende der Destillation heftige Explosionen eintreten, offenbar veranlasst durch die Bildung von Silberisonitroäthan; dafür spricht auch die Thatsache, dass die zur völligen Umsetzung der Halogenverbindungen nöthige Menge Silbernitrit die theoretisch erforderliche häufig beträchtlich übersteigt, beim Bromessigester z. B. um etwa 40 pCt⁴⁾. Diese isomerisirende Wirkung des Silbernitrits wird sich natürlich im Verhältniss zu der Thatsache geltend machen, dass in Molekeln von der Form $\text{R}.\text{CH}_2.\text{NO}_2$ zunehmende Negativität von R die Neigung zur Umwandlung in die Isoform verstärkt⁵⁾. In der zunehmenden Neigung zur Bildung von Silbernitrosalzen hat man denn auch den Grund zu suchen, warum Nitroverbindungen mit negativen Radicalen bei Ausserachtlassen besonderer Vorsichtsmaassregeln garnicht oder nur in mangelhaften Ausbeuten erhalten werden.

Wir können uns nun über die Art und Weise, wie bei den in Frage stehenden Condensationsproducten die Wasserabspaltung aus den

¹⁾ Wie ja bekanntlich in vielen Fällen schon Wasser oder kalte Soda-lösung im Stande sind, diese Umstellung des Wasserstoffes herbeizuführen. Vergl. z. B. Lucas, diese Berichte 32, 608 [1899].

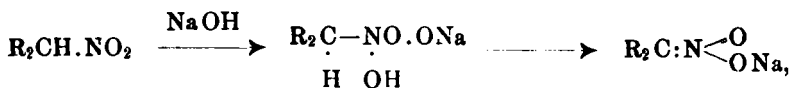
²⁾ Tscherniak, Ann. d. Chem. 180, 157 und 158; Renesse, diese Berichte 9, 1454 [1876]; Brunner, ebenda 9, 1744; Demuth und V. Meyer, Ann. d. Chem. 256, 29; Hantzsch und Veit, diese Berichte 32, 621 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. 243, 115.

⁴⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

⁵⁾ Hantzsch und Veit, diese Berichte 32, 612 [1899].

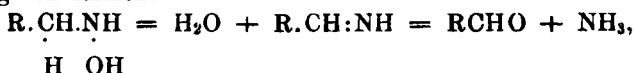
Isonitroformen erfolgt sei, auf Grund bekannter Thatsachen folgende einfache Vorstellung bilden. Neff¹⁾ hat die später von Hantzsch und Kissel²⁾ neu begründete Ansicht ausgesprochen, dass der Uebergang der normalen in die Isonitro-Verbindungen sich durch die Vermittelung von Anlagerungsproducten vollziehe:



wie solche namentlich bei tertiären Nitrokörpern, wo eine darauf folgende Abspaltung von Wasser ausgeschlossen ist, auch isolirt werden können³⁾. Bringt man diese gut begründete Annahme in Zusammenhang mit den bekannten Thatsachen, dass Synaldoxime unter Wasserabspaltung leicht in Nitrile übergehen,



dass β -Alkylhydroxylamine durch concentrirte Salzsäure in Aldehyde oder Ketone und Ammoniak⁴⁾ gespalten werden, offenbar unter Zwischenbildung von Iminen:



so kommt man zu dem Schlusse, dass Verbindungen mit der Gruppe CH.NOH geneigt sind, Wasser zu verlieren und eine neue Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung entstehen zu lassen.

Es liegt natürlich kein Grund gegen die weitergehende Annahme vor, dass es sich hier um die Erscheinung einer allgemeineren Reaction handle, an der sich auch die Atome verschiedener Moleküle betheiligen können:



Jedenfalls wird man den umgekehrten Schluss ziehen dürfen, dass bei der Bildung extramolekularer Condensationsproducte aus Verbindungen mit der Atomgruppierung CH.NOH die Wasserabspaltung in derselben Weise erfolgt sei, wie es für die intramolekulare Anhydrisirung eine feststehende Thatsache ist. Dieses allgemeine Reactionsprincip lege ich den folgenden Betrachtungen zu Grunde.

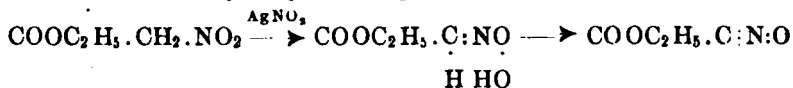
Aus Bromessigester und Silbernitrit entsteht unter Anderem eine in der nachfolgenden Mittheilung von Schöfer und mir beschriebene Verbindung $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ vom Schmp. 111–111.5°, an deren Natur als

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 263 ff. ²⁾ Diese Berichte 32, 3137 [1899].

³⁾ Hantzsch und Kissel a. a. O.; Hantzsch und Rinkenberger diese Berichte 32, 637 und 630 [1899].

⁴⁾ Kjellin, diese Berichte 30, 1891 [1897].

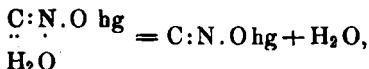
eines anhydrischen Derivates des Nitroessigesters nicht gezweifelt werden kann, da sie in ihrer Zusammensetzung das einfachste, semi-mere Verhältniss zu dem gleichzeitig entstehenden flüssigen Producte $C_8H_{10}O_8N_2$ aufweist, dessen genetische Beziehung zum Nitroessigester durch Reduction zu Glykocoll sicher festgestellt werden konnte. Für ihre Entstehung muss man bei Anwendung des vorhin aufgestellten Reactionsprincips die folgende Annahme machen:



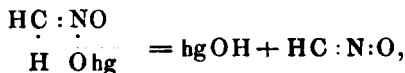
Dieser als

Oxalesternitriloxyd oder Cyanoxydameisensäureester

zu bezeichnende Anhydronitroessigester ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen, die zu den Oxyden der tertiären Amine $(C_2H_5)_3N:O$ in derselben Beziehung stehen, wie die Nitrile zu den tertiären Aminbasen. Die Muttersubstanz derselben wäre Formonitriloxyd oder Cyanoxydwasserstoff $HC:N:O$, die tautomere Form der Knallsäure, des Carbyloxims $C:N.OH$. Dieser Zusammenhang ist auch durch Thatsachen belegbar. Durch den von Nef¹⁾ entdeckten Uebergang des Nitromethanquecksilbers in Knallquecksilber ist nämlich Carbyloxim bezw. Formonitriloxyd zum Nitromethan in dasselbe Verhältniss getreten, wie Oxalesternitriloxyd zum Nitroessigester. Die Analogie zwischen beiden Reactionen wird aber erst dann vollkommen, wenn man den Uebergang des Isonitromethanquecksilbers in Knallquecksilber nicht mit Nef als Folge einer intramolekularen Oxydation betrachtet,

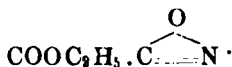


welche ja beim Isonitroessigester ausgeschlossen wäre, sondern als eine unter Abspaltung von Hydroxylwasserstoff bezw. Quecksilberoxydhydrat verlaufende Reaction,



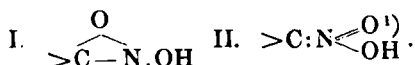
bei der das zunächst entstandene Formonitriloxyd durch das Quecksilberoxydhydrat zu Knallquecksilber isomerisirt wird.

Man könnte die Frage aufwerfen, ob nicht in solchen Verbindungen der Sauerstoff gleichzeitig mit Stickstoff und Kohlenstoff verbunden sei

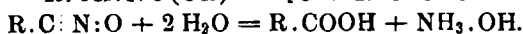
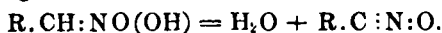


¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 275.

Für eine solche Annahme scheint mir ebenso wenig Veranlassung vorzuliegen, wie etwa für die Bevorzugung der älteren Formel I für die Isonitrokörper gegenüber der von Nef aufgestellten und jetzt allgemein angenommenen Formel II.



Die Nitriloxyside R.C:N:O bilden wahrscheinlich ein Zwischenglied bei der in ihrem Chemismus noch räthselhaften Spaltung der primären Nitroverbindungen in Carbonsäuren und Hydroxylamin durch concentrirte Salzsäure²⁾, indem sie hierbei einer ganz normalen Nitrilspaltung unterliegen³⁾.



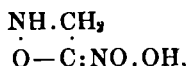
Auch der bei der Einwirkung von Bromessigester auf Silbernitrit auftretende Oxalsäureester⁴⁾ dürfte sich aus dem Nitroessigester in analoger Weise über das Oxalesternitriloxysid gebildet haben.

Ich wende mich nun zur Betrachtung der durch extramolekulare Wasserabspaltung aus Nitroverbindungen entstandenen Condensationsproducte und zwar zunächst jener, die sich aus 2 Mol. durch Abspaltung von nur einer Mol. Wasser gebildet haben. Es sind dies die Methazonsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$, aus Nitromethan⁵⁾ und die Cyanmethazonsäure, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4$, aus Nitroacetonitril⁶⁾.

Für die

Methazonsäure

haben vor kurzem Dunstan und Goulding die Formel,



¹⁾ Wenn man die von Nef für die Umwandlung von Nitromethanquecksilber in Knallquecksilber und für andere Umsetzungen der Nitroverbindungen gemachte Annahme einer intramolekularen Oxydation fallen lässt, fällt einer der Hauptgründe hinweg, mit denen Nef (diese Berichte 29, 1221 ff.) für die Isonitrokörper die Formel II gegen die früher von Hantzsch und Schultze (diese Berichte 29, 2264) bevorzugte Formel I vertheidigt hat. Ich halte trotzdem die Nef'sche Formel für die bessere, so lange keine triftigeren Gründe als heute vorliegen, in der Salpetersäure oder den normalen Nitroverbindungen dreiwerthigen Stickstoff mit der Bindung $\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ anzunehmen.

²⁾ V. Meyer und Locher, Ann. d. Chem. 180, 164.

³⁾ Vergl. auch Nef, ebenda 280, 290. ⁴⁾ Vergl. folgende Mittheilung.

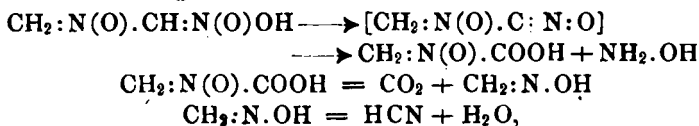
⁵⁾ Lecco, diese Berichte 9, 705 [1876]; Schultze, ebenda 29, 2287 [1896]; Dunstan u. Goulding, Proc. Chem. Soc. 16, 174 [1900].

⁶⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2418 [1896].

vorgeschlagen und glauben durch sie sowohl die Entstehung der Säure als auch ihre Spaltung durch Säuren oder Alkalien in Kohlendioxyd, Hydroxylamin und Blausäure erklären zu können. Ich halte es indessen für sehr unwahrscheinlich, dass eine Verbindung von der angegebenen Constitution unter diesen gelinden Bedingungen nur »mono-carbonidische« Spaltstücke liefern sollte, man hätte vielmehr Hydroxylaminessigsäure oder deren Umsetzungsproducte erwarten dürfen. Auch ihre Entstehung lässt sich mit dieser Formel nicht leicht vereinbaren. Die Methazonsäure bildet sich vielmehr, worauf sowohl die vorstehenden Erörterungen als auch ihre Eigenschaften und Reactionen hinweisen, auf folgende einfache Weise:

$\text{CH}_2:\text{N}(\text{O})\text{OH} + \text{H}\text{CH}:\text{N}(\text{O})\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2:\text{N}(\text{O}).\text{CH}:\text{N}(\text{O})\text{OH}$,
und wäre danach sowohl ihrer Bildung als ihrer Constitution nach ein Stickstoffanalogon der Acetessigsäure. Sie ist, wie schon Schultze¹⁾ gezeigt hat, als Säure einbasisch, aber sie wird sich, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt und isolirt, vermuthlich wie andere Nitrosäuren zu der neutralen Verbindung $\text{CH}_2:\text{N}(\text{O}).\text{CH}_2.\text{NO}_2$ isomerisiren.

Ihre Spaltung in Hydroxylamin, Kohlendioxyd und Blausäure vollzieht sich in folgenden drei Stufen:

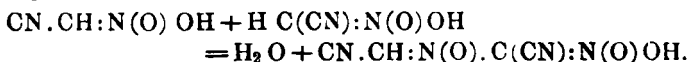


deren erste der Spaltung des Nitromethans in Ameisensäure und Hydroxylamin, die zweite der der Brenztraubensäure in Kohlendioxyd und Acetaldehyd entspricht, während der Zerfall des Formaldoxims in Blausäure und Wasser eine längst bekannte Thatsache ist²⁾.

Die

Cyanmethazonsäure,

besser als Dicyanmethazonsäure bezeichnet, ist als vollkommenes Analogon der Methazonsäure zu betrachten, und dementsprechend ihre Bildung aus Nitroacetonitril zu formuliren:



Auch diese Säure dürfte in freier Form, in der sie ein wasserunlösliches Oel darstellt, als echte Nitroverbindung $\text{CN}.\text{CH}:\text{N}(\text{O}).\text{CH}(\text{CN}).\text{NO}_2$ aufzufassen sein. Auch mit ihrer Spaltung durch concentrirte Salzsäure in Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure³⁾ lässt sich diese Formel leicht vereinbaren.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2289 [1896]; Dunstan und Goulding a. a. O.

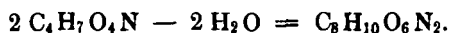
²⁾ Schöll, diese Berichte 24, 577 [1891].

³⁾ Schöll, diese Berichte 29, 2419 [1896].

Methazonsäure und Cyanmethazonsäure haben sich durch einfache anhydrische Condensation gebildet. In dem in der folgenden Mittheilung beschriebenen

Bisanhydronitroessigester,

$C_8H_{10}O_6N_2$, vom Sdp. 157—159° (11 mm), der aus Bromessigester und Silbernitrit neben Oxalesternitriloyd, $C_4H_3O_3N$, als zweites Condensationsproduct des Nitroessigesters entsteht, hat sich diese anhydrische Condensation zwischen zwei Molekeln doppelt vollzogen:

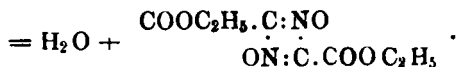


Da sich die Verbindung zu Glykocoll reduciren lässt, kann an ihrer Zugehörigkeit zum Nitroessigester kein Zweifel bestehen. Sie hat die nämliche Zusammensetzung wie der Glyoximhyperoxyddicarbonsäure-

ester¹⁾, $COOC_2H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot COOC_2H_5$. Da auch die Siedepunkte
 $N \cdot O \cdot O \cdot N$

beider übereinstimmen, lag anfänglich die Vermuthung nahe, dass es sich hier um identische Producte handle. Diese Möglichkeit ist aber dadurch völlig ausgeschlossen, dass sich der Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester nicht zu Glykocoll reduciren lässt, dass er mit Natron und Ammoniak Additionsproducte liefert, aus denen durch Säuren der Ester zurückgewonnen wird, und dass er bei Verseifungsversuchen vollständig in Kohlensäure und Blausäure zerfällt, während der Bisanhydronitroessigester sich mit Ammoniak in ein Dicarbonsäureamid, $C_4H_4O_4N_4$, verwandelt, durch Kali schon bei 0° leicht verseift wird und dabei in ein explosives Salz $C_4O_6N_2K_2 \cdot 3 H_2O$ übergeht, aus dem beim Ansäuern die freie, höchst explosive Säure $C_4H_2O_6N_2$ entsteht.

Die genannten Reactionen stellen es ferner ausser Zweifel, dass im Bisanhydronitroessigester die Carboxäthylgruppen des Nitroessigesters noch erhalten sind. Die Wasserabspaltung kann sich in Folge dessen, was ja schon aus Analogiegründen zu schliessen ist, nur innerhalb der Nitromethylen- bzw. isomerisirten Nitromethylengruppen vollzogen haben, in derselben Weise wie bei der Bildung von Methazonsäure und Dicyanmethazonsäure, und zwar unter Herstellung eines ringförmigen Gebildes:

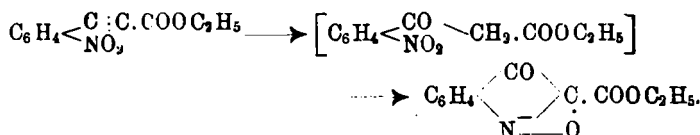


¹⁾ Pröpper, Ann. d. Chem. 222, 48; Cramer, diese Berichte 25, 716 [1892]; Beckh, diese Berichte 30, 155 [1897].

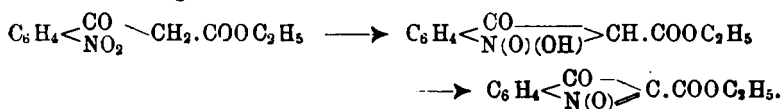
Die neue Verbindung, nach ihrer Entstehung ein Bisanhydronitroessigester, ist ihrer Constitution nach als Dicyanoxyddicarbonsäureester zu bezeichnen.

Bei der reichen Literatur über die Klasse der aliphatischen Nitroverbindungen ist es auffallend, dass über, den hier beschriebenen, ähnliche Condensationsproducte meines Wissens bisher nichts weiter bekannt geworden ist. Nach verschiedenen zerstreuten Notizen¹⁾ ist es indessen wahrscheinlich, dass solche wiederholt erhalten, aber nicht isolirt und untersucht worden sind.

¹⁾ Brunner, diese Berichte 9, 1744 [1876]; Hantzsch u. Schultze diese Berichte 29, 2254 [1896]; Lucas, diese Berichte 32, 604 [1899]; Hantzsch u. Veit, diese Berichte 32, 621 [1899] ff. In der aromatischen Reihe sind Beobachtungen in ähnlicher Richtung wiederholt gemacht worden. Eines der ältesten Beispiele dieser Art ist die von v. Baeyer, diese Berichte 14, 1741 [1881] beobachtete Bildung von Isatogensäureester aus *o*-Nitrophenylpropionsäureester durch concentrirte Schwefelsäure, wobei sich Letzterer wahrscheinlich zunächst in *o*-Nitrobenzoylessigester verwandelt:



Da kein Grund vorliegt, für den inneren Verlauf dieser Reaction eine andere Annahme zu machen wie bei den Fettsubstanzen, so dürfte er durch folgende Formeln wiederzugeben sein:



Die Isomerisation der Nitro- zur Isonitro-Verbindung kann in diesem Falle, wie überhaupt bei tert. Nitrokörpern, nur unter Herstellung einer Bindung zwischen dem Stickstoff- und einem vorher nicht direct mit diesem verbundenen Kohlenstoff-Atome erfolgen. Diese Darstellung des Reactionsverlaufes ist einfacher und durchsichtiger als die Annahme von Reissert (Geschichte und Systematik der Indigosynthesen Seite 20), welche die vermuthete Zwischenbildung eines Hydroxylaminbenzoyloxalesters, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C} : \text{COOC}_2\text{H}_5$, zu Hülfe nimmt.