

gleichen demselben Vorgang beim Dibenz-oxoazoxim¹⁾. Mit Phosphorpentachlorid reagiert Tri-benzonitriloxyd schon bei gelindem Erwärmen mit großer Heftigkeit; bei der wenig übersichtlichen Reaktion entstand neben dem zu erwartenden Benzonitril auch Benzoylchlorid.

121. Heinrich Wieland: Die leukonitrolsauren Salze von Graul und Hantzsch.

(III. Mitteilung über Nitriloxyd.)

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Die in der Überschrift genannten Autoren haben vor 10 Jahren²⁾ die Salzbildung der Nitrolsäuren am Beispiel der Äthylnitrolsäure $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}_2$ eingehend studiert. Sie vermochten die in Lösung schon lange bekannten, für alle Nitrolsäuren charakteristischen, roten Salze in reiner, krystallisierter Form zu isolieren und beobachteten gleichzeitig, daß, namentlich unter dem Einfluß des Lichtes, ein ziemlich rascher Übergang in farblose Isomere, von ihnen als leukonitrolsaure Salze bezeichnet, stattfand. Während die Erythrosalze mit Säuren die unveränderte Nitrolsäure zurückgeben, stehen die Leukosalze in ihren Reaktionen nicht mehr in direkter Beziehung zur Muttersubstanz; die ihnen zugehörige Säure zerfällt, aus den Salzen freigemacht, spontan in salpetrige Säure, Essigsäure und Hydroxylamin. Im Rahmen der vorstehend behandelten Beobachtungen über den Zerfall nitrolsaurer Salze wurde auch die Äthylnitrolsäure untersucht, und bei dem nahen Zusammenhang der Reaktionen kamen auch jene merkwürdigen Salze mit zur Bearbeitung.

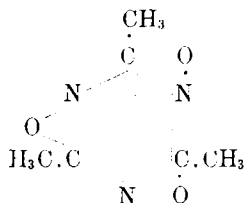
a) Die Nitriloxyd-Spaltung der Äthylnitrolsäure.

Äthylnitrolsäure erleidet mit Soda die gleiche Zerlegung wie die anderen Nitrolsäuren, in Nitrit und polymeres Nitriloxyd. Läßt man ihre klare, orangerote Lösung in der äquivalenten Menge Soda ($\frac{1}{2}$ Mol.) bei Zimmertemperatur stehen, so ist sie nach spätestens 12 Stdn. vollkommen entfärbt und hat das polymere Nitriloxyd als hellgelbes, weiches Harz abgesetzt, das, von der Lösung getrennt, mit wenig kaltem Wasser 2—3-mal gewaschen und im Vakuum getrocknet, als

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1674 [1907].

²⁾ Diese Berichte **31**, 2854 [1898].

glasige, spröde Masse gewonnen wird. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Verbindung, im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sie sich bei ca. 95°; von Lösungsmitteln wird sie wesentlich leichter aufgenommen als die vorher beschriebenen Nitriloxyde. Selbst in Wasser zeigt sie eine bemerkenswerte Löslichkeit; durch lösliche Salze wird sie aus wäßriger Lösung leicht wieder amorph und farblos ausgeflockt. Durch Kochen mit Säuren entstehen Essigsäure und Hydroxylamin; erwärmt man nur kurz mit wenigen Tropfen Salzsäure, so kann man am Auftreten der intensiven Eisenchlorid-Reaktion und an dem unlöslichen grünen Kupfersalz die primäre Entstehung von Acethydroxamsäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{:N.OH}).\text{OH}$, deutlich erkennen. Erwärmen mit Anilin gibt s Methyl-phenyl-harnstoff, Kochen in Toluol oder Xylol Methylisocyanat. Alle diese Reaktionen sind für die Tri-nitriloxyde charakteristisch, und ich stehe nicht an, bei den Parallelismus der Bildung und bei der Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften das Zerlegungsprodukt der Äthylnitrolsäure als Tri-acetonitril-oxyd



seinen Vorgängern anzugliedern.

Analysen des rohen Präparates: 0.1459 g Sbst.: 0.2198 g CO_2 , 0.0747 g H_2O . — 0.1183 g Sbst.: 25.1 ccm N (14°, 724 mm).

$(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO})_3$. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 41.07, » 5.67, » 23.95.

b) Die Beziehungen zwischen Tri-acetonitriloxyd und den leukonitrolsauren Salzen.

Bei dieser Lage der Dinge waren die Befunde von Graul und Hantzsch über den Übergang der roten Salze in farblose Isomere höchst überraschend, da sich auch für die festen Salze eine Spaltung in Nitriloxyd und Nitrit hätte erwarten lassen. Indessen hat die Untersuchung der Leukosalze die Angaben ihrer Entdecker durchaus bestätigt. Das nach ihren Angaben gewonnene und aus Methylalkohol mit Äther umgefällte Kaliumsalz zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$.

0.1568 g Sbst.: 0.0972 g K_2SO_4 .

Ber. K 27.47. Gef. K 27.77.

Ich habe außerdem das ebenfalls amorphe, äußerst lichtempfindliche Silbersalz durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat in 50-proz. Methylalkohol in reinem Zustand daraus hergestellt.

0.2032 g Sbst.: 0.1396 g AgCl.

$C_2H_3N_2O_3$ Ag. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.70.

Damit war der Möglichkeit, es könnte ein molekulares Gemisch von Tri-acetonitriloxyd mit (vielleicht kolloidalem) Kaliumnitrit vorliegen, jeder Boden entzogen. Zu diesen Feststellungen drängte die Tatsache, daß die leukonitrolsauren Salze im übrigen ganz und gar wie ein solches Gemenge reagieren. Salzsäures Anilin in neutraler Lösung wird sofort diazotiert (Kuppelungsreaktion mit β -Naphthol; sehr bald scheiden sich die gelben Flocken von Diazoamidobenzol aus, nachgewiesen durch Umlagerung in Amidoazobenzol). Beim Ansäuern wird sogleich salpetrige Säure frei; aus saurer Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden. Daneben finden sich folgende Nitriloxyd-Reaktionen vor. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung in der Kälte läßt sich, nachdem die nitrosen Gase entwichen sind, auf kurzes Kochen hin Acethydroxamsäure nachweisen, beim Kochen mit stärkerer Säure führt die Spaltung zu Essigsäure und Hydroxylamin, wie auch von Graul und Hantzsch beobachtet worden ist. Digeriert man die Suspension des Salzes in wenig Wasser mit einem Überschuß von verdünnter Salzsäure, so bleibt auch nach längerem Stehen und Zerreiben eine farblose, schleimig-flockige Substanz ungelöst, die, auf gehärtetem Filter abgesaugt und gewaschen, frei von Alkali erhalten wurde. Sie war ihrem Aussehen und allen Reaktionen nach mit Tri-acetonitriloxyd identisch. Kocht man endlich das Salz am absteigenden Kühler in trockenem Xylol, so läßt sich sofort Methylisocyanat abdestillieren und mit Anilin als α -Methyl-phenyl-harnstoff festhalten. Breite, schimmernde Nadeln vom Schmp. 150°.

0.105 g Sbst.: 17.4 ccm N (über KOH 1:1; 15°, 717 mm).

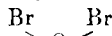
$C_8H_{10}ON_2$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.53.

Im Xylol bleibt, durch geringe braune Beimengung verunreinigt, Kaliumnitrit.

Schließlich gehört auch die von Graul und Hantzsch beschriebene Reaktion mit Brom¹⁾ dem Tri-acetonitriloxyd an; seine wäßrige Lösung gibt mit Brom den gleichen voluminösen, orangegelben Niederschlag wie das leuko-äthylnitrolsaure Kalium. Da durch einen Tropfen Bisulfit das Brom weggenommen und so das Nitriloxyd regeneriert werden kann, halte ich die Verbindung für ein Additionsprodukt von

¹⁾ Diese Berichte 31, 2857 u. 2877 [1898].

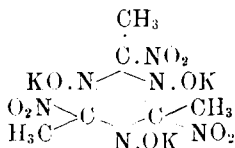
Brom an die Sauerstoffbrücke des Nitriloxyd-Moleküls, für ein trimeres



Oxoniumperbromid vom Typus $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \cdots \text{N}$; es verliert an der Luft zu leicht Brom, als daß es hätte analysiert werden können. Mit Jod-Jodkalium geben Nitriloxyd wie Leukosalz ein dunkelbraunes Jodid, das sein Jod mit gleicher Leichtigkeit an Bisulfit oder Alkali abgibt. Bromid und Jodid entstehen aus beiden Verbindungen auch in salzsaurer Lösung.

c) Die Konstitution der leukoäthylnitrolsauren Salze.

Es besteht also, nach dem Erörterten, eine sehr nahe Verwandtschaft zwischen leukonitrolsaurem Salz und Tri-acetonitriloxyd, Beziehungen, die sich strukturell am anschaulichsten durch die Formel



hätten ausdrücken lassen; darin hätte auch der polymere Habitus der Salze einen plausiblen Ausdruck gefunden. Indessen zeigt die Molekulargewichtsbestimmung, die Graul und Hantzsch ausgeführt haben, daß eine derartiges Molekül nicht vorliegen kann. Bei der Bedeutung der Molekulargröße für die Konstitution habe ich diese Bestimmung mit roher (I) und ungereinigter (II) Substanz wiederholt, ohne ein anderes Resultat.

I. 0.2627 g in 20.3 Wasser; $d = 0.31^0$; $M = 77$.

II. 0.1728 » » 14.8 » » ; $d = 0.308^0$; $M = 67$.

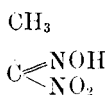
Für $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{OK}$ berechnet sich für vollkommene Dissoziation $M = \frac{142}{2} = 71$.

Die Salze besitzen also diese einfache Zusammensetzung, und es entsteht die Schwierigkeit, ihnen eine Struktur zu geben, in der die Anordnung der Atome die nahen Beziehungen zum Nitriloxyd einerseits und zur salpetrigen Säure andererseits berücksichtigt. Die einfachen Möglichkeiten, Schema a und b, sind schon im Besitz der »chromo-isomeren«, der farblosen, freien Nitrolsäure und ihrer sehr labilen farblosen Salze ¹⁾ und (b) der Erythrosalze. Es bleibt daher nur c ²⁾ mit der Erfüllung der oben gestellten Ansprüche für die

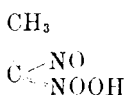
¹⁾ loc. cit. 2855.

²⁾ Dieses Schema findet sich auch bei Graul u. Hantzsch (S. 2862) als 2b unter den für die Konstitution der roten Salze erörterten Formeln.

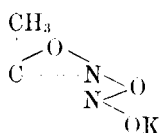
leukonitrosaurer Salze übrig, ein Ausdruck, der auch ihre Genese aus dem Erythro-Typus erläutert.



a.



b.



c.

Wenn die hier gegebene Konstitutionstformel fremdartig und analogielos anmutet, so ist zu bedenken, daß eben auch der chemische Charakter der leukonitrosaurer Salze ein eigenartiger ist, abseits von jeder Analogie mit schon bekannten Verbindungen.

122. Heinrich Wieland: Zwei neue Wege zur Knallsäure.

(II. Mitteilung über die Knallsäure¹⁾.)

[Aus dem Chemischen Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Bei der Untersuchung der Amido-methylnitrosolsäure, $\text{ON} > \text{C} : \text{N} . \text{OH}$, habe ich vor einigen Jahren erwähnt, daß beim Übergießen ihrer Salze mit verdünnten Mineralsäuren ein betäubender Geruch nach Blausäure auftrete, daß diese Säure selbst aber nur in ganz minimaler Menge unter den Spaltungsprodukten nachzuweisen war. Ich knüpfte an diese Wahrnehmung die Bemerkung, die vermeintliche Blausäure sei vielleicht Knallsäure, die neben Wasser und Stickstoff aus dem Zerfall der Amido-methylnitrosolsäure nach dem Schema $\text{ON} > \text{C} : \text{N} . \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{C} : \text{N} . \text{OH}$ hervorgehen könne. Mit der Natur und den Reaktionen der Knallsäure besser vertraut, als damals, habe ich jetzt bei Wiederholung der Versuche mit Leichtigkeit zeigen können, daß der Zerfall in der Tat in jener Form erfolgt.

0.2 g des dunkelblauen Kaliumsalzes werden im Reagensglas mit 1 ccm 20-prozentiger Silbernitratlösung übergossen; dazu gibt man nach und nach, anfangs unter Kühlung, Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4. Unter heftiger Reaktion, die man gelinde dämpfen muß, geht die Spaltung vor sich, und zum Schluß ist der Inhalt des Glases zu einem Brei von Knallsilber-Nadeln erstarrt. Das Salz zeigte alle

¹⁾ I. Mitteilung: Diese Berichte **40**, 418 [1907].