

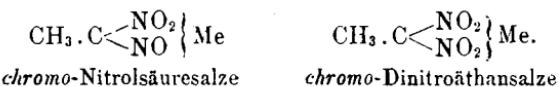
Die weitere Verwertung dieser Befunde für pharmakologische Untersuchungen über Narkose und Hämolyse durch Mischungen verschiedener Narcotica behalte ich mir vor.

**134. A. Hantzsch und G. Kanasirski:**  
**Über die farbigen und farblosen Salze aus Äthynitrolsäure.**

(Eingegangen am 27. Februar 1909.)

Die farblose Äthynitrolsäure erzeugt bekanntlich nicht nur primär farbige Chromosalze, sondern durch spontane Isomerisation der letzteren außerdem noch isomere, farblose, viel beständigeren Salze, welche nicht mehr in die ersten zurückverwandelt werden können. Da die Konstitution der beiden Salzreihen in der vor mehr als zehn Jahren erschienenen Arbeit von Hantzsch und Graul<sup>1)</sup> nur diskutiert, nicht aber bestimmt werden konnte, haben wir diese Frage auf Grund der inzwischen gewonnenen Anschauungen zu lösen versucht.

Die nach Behrend und Tryller<sup>2)</sup> aus Methyläthylketon bequem und völlig rein zu erhaltende Äthynitrolsäure, die dann in offenen Gefäßen monatelang aufbewahrt werden kann, erweist sich auch durch optischen Vergleich mit ihren roten Alkalosalzen als Pseudosäure; denn sie zeigt nach dem unten folgenden Diagramm auch im Ultraviolett nur allgemeine Absorption, während die Alkalosalze nicht nur viel stärker, sondern auch ausgesprochen selektiv absorbieren. Ihr Absorptionsband charakterisiert sie also, wie die Salze aus Dinitrokörpern, als Chinoide; der chinoide Chromophor wird in beiden farbigen Salzen durch Zusammentritt der beiden an sich farblosen, negativen Gruppen bei der Salzbildung erzeugt, entsprechend den folgenden Formeln:

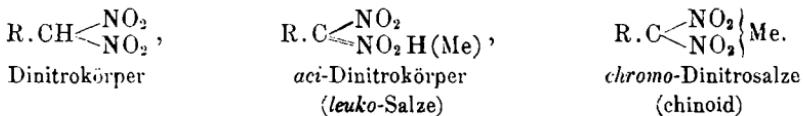


Der einzige wesentliche, freilich auch beachtenswerte Unterschied besteht zwischen der freien Äthynitrolsäure und dem freien Dinitroäthan und zwar darin, daß letzteres nicht vom Typus der Nitrolsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ , also nicht als *aci*-Nitrokörper  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{NO} \cdot \text{OH}$ , sondern nur als echter Nitrokörper,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ , besteht. Ferner wird durch die Farblosigkeit und die allgemeine Absorption der Äthynitrolsäure als nitrierte Isonitrosoverbindung auch bestätigt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2863 [1898].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **283**, 239.

daß die *aci*- oder Isonitroverbindungen, also auch das echte *aci*-Dinitroäthan, als nitriertes *aci*-Nitroäthan farblos sein und allgemein absorbieren müßten, daß also die farbigen, selektiv absorbierenden Chromosalze noch eine Stufe weiter isomerisiert sind und nur die farblosen Leukosalze der ersten Isomerisationsstufe entsprechen:



Von den *chromo*-nitrosauren Salzen aus Äthynitrosäure sind bisher die neutralen Salze nur in roten, die sauren Salze nur in gelben Formen bekannt. Auch uns gelang es nicht, außerdem noch gelbe neutrale und rote saure Salze darzustellen.

Die bisher »*leuko*-nitrosaure Salze« genannten farblosen und viel stabileren Isomeren der *chromo*-nitrosauren Salze unterscheiden sich nun dadurch sehr scharf von allen inzwischen bekannt gewordenen eigentlichen Leukosalzen, daß sie auf keine Weise mehr in die Chromosalze zurückverwandelt werden können, während echte Leukosalze z. B. aus Dinitrokörpern oder Nitroketonen, wie Nitrobarbitursäure<sup>1)</sup>, äußerst leicht, z. B. schon durch ionisierende Lösungsmittel, Veränderung der Kationen usw. Chromosalze oder Chromoionen bilden. Somit sind diese von allen echten Leukosalzen prinzipiell verschiedenen farblosen Salze aus Äthynitrosäure auch von den *chromo*-nitrosauren Salzen sicher weitgehend strukturell verschieden; sie sollen daher von nun ab nicht mehr *leuko*-nitrosaure Salze heißen, die der Formel  $\text{CII}_3.\text{C}(\text{NO}_2):\text{N}.\text{OMe}$  entsprechen würden, sondern isonitrosaure Salze genannt werden.

Isonitrosaure Salze lassen sich aus den roten *chromo*-nitrosauren Salzen sicherer und ohne Explosionsgefahr darstellen, wenn man letztere nicht nach Grauls Vorschrift im Thermostaten, sondern unter Ligroin auf 45—50° erwärmt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Belichtung ab. So war das rote Kaliumsalz an hellen Tagen bereits nach 1—1½ Stdn., an trüben Tagen erst nach 5—6 Stdn. völlig farblos geworden. Das auf diese Weise ohne jeden Gewichtsverlust entstandene isonitrosaure Kalium ist auch viel beständiger als das durch direktes Erhitzen erhaltene Präparat, also zweifellos ganz rein. So bleibt es in wäßriger Lösung nicht nur beim Kochen, sondern selbst bei 110° unverändert, während Grauls Präparat schon beim Erwärmen mit Wasser in Kaliumnitrit überging. Daß das sehr schwer lösliche Salz nicht ein Polymeres der Chromonitrolate, also

<sup>1)</sup> Hantzsch und Salvay, diese Berichte 40, 1533 [1907].

nicht etwa eine Bisnitrosylverbindung  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{:NO}_2\text{K})\text{NO}]_2$  ist, wurde durch erneute Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt. Denn als Ionenzahl  $i$  wurde gefunden:

- kryoskopisch in Wasser:  $i = 2.2, 2.0, 2.1$ ;
- ebullioskopisch in Methylalkohol:  $i = 1.77, 1.56$ .

Danach wird das Salz höchstens in zwei Ionen gespalten, ist also sicher monomolekular.

Unsere Versuche zur Alkylierung, Acylierung und zur Darstellung der freien Säure waren auch mit Hilfe des Silbersalzes ebenso erfolglos wie die von Graul. Eine beim Ansäuern der wäßrigen Kaliumsalzlösung in geringer Menge ausfallende Gelatine war kaum filtrierbar, enthielt noch etwas Kalium und verflüssigte sich beim Aufbewahren unter Bildung von Essigsäure.

Bestätigt wurde die Bildung von Acetaldehyd bei der Reduktion, aber nicht dessen Entstehen schon durch bloßes Kochen mit Wasser. Vielleicht hat der beim Erhitzen des Salzes auftretende stechende Geruch des Methylisocyanats zu dieser Verwechslung beigetragen; denn wie gefunden wurde, zerfällt das trockne Kaliumsalz beim Erhitzen auf etwa  $120^\circ$  unter heftiger, aber nicht explosiver Zersetzung, am besten durch Erhitzen unter Xylol, fast glatt in Kaliumnitrit und Methylisocyanat:



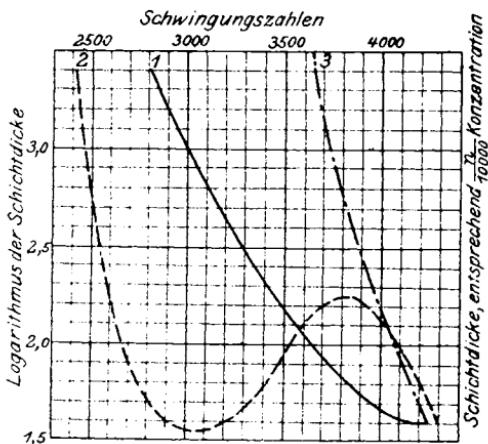
Das Isocyanat wurde identifiziert durch seine Spaltung mit Barytwasser, in Kohlendioxyd und Methylamin (Platinsalz: Ber. Pt 41.3. Gef. Pt 41.5), sowie durch seine Vereinigung mit Anilin zu Mono-phenylbarnstoff vom Schmp.  $149-150^\circ$ .

Methylisocyanat kann aus den isonitrolsauren Salzen, die zweifellos noch die Gruppe  $\text{CH}_3\text{C}:$ , also das Methyl am Kohlenstoff enthalten, nur durch Umlagerung, also durch Wanderung des Methyls zum Stickstoff entstanden sein. Wahrscheinlich bildet sich neben Nitrit zuerst das dem Benzonitriloxyd<sup>1)</sup> entsprechende, bisher noch unbekannte Acetonitriloxyd,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}\text{---}\text{O}$ , das bei der hohen Temperatur spontan in das isomere, stabilere Methylisocyanat übergeht.

Die isoäthynitrolsauren Salze absorbieren im Ultraviolett noch weit weniger als freie Äthynitrolsäure, sind also noch »farbloser« als diese; sie besitzen ferner, im Gegensatz zu den stark selektiv absorbierenden isomeren chromo-nitrolsauren Salzen nur ganz schwache all-

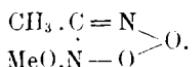
<sup>1)</sup> A. Werner, diese Berichte **27**, 2199 [1894]; vergl. auch H. Wieland, ebenda **39**, 2523 [1906].

gemeine Absorption im äußersten Ultraviolet, wie das folgende Diagramm zeigt:



1. Volle Kurve: Äthynitrosoäure in Methylalkohol.
2. Strichkurve: *chromo*-nitrosoäures Kalium in Methylalkohol.
3. Strichpunktkurve: isonitrosoäures Kalium in Methylalkohol.

Die Konstitution der isoäthynitrosoäuren Salze lässt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit ableiten. Die Salze können zunächst wegen ihrer minimalen Lichtabsorption nicht der vor zehn Jahren vorgeschlagenen Nitrosoformel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \swarrow \\ \text{NO} \cdot \text{O} \text{Me} \end{smallmatrix}$  entsprechen, wohl aber der aus dieser leicht ableitbaren ringförmigen Strukturformel



Diese Formel erklärt die relativ große Beständigkeit der Isonitrolate und ihre Unfähigkeit, sich in *Chromo*-Nitrolate zurückzuverwandeln, sowie ihren Zerfall in Nitrit und Isocyanat, indem der nach Entfernung des Nitrits übrigbleibende Rest  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} \cdot \text{O}$  zuerst das Nitriloxid, dann das Isocyanat erzeugt; sie erklärt auch die Reduktion zu Acetaldehyd (der durch Reduktion der *Chromo*-Nitrolate nicht entsteht), indem an die nur bei den Isonitrolaten vorhandene Doppelbindung zuerst Wasserstoff addiert und dann der Rest  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NO}$  zu Äthylidenimin reduziert wird, das schließlich Ammoniak und Aldehyd liefert.

Nachschrift von A. Hantzsch. Obige kleine Mitteilung, der Auszug eines Teils der bereits 1908 gedruckten Dissertation von Dr. G. Kanasirski, ist wegen der neuesten, mir vorher freundlichst zur Einsicht übermittelten Publikation von H. Wieland veröffentlicht

worden. Wielands Formel der von ihm natürlich noch Leukonitro-

late genannten Salze,  $\text{CH}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} - \text{O} \\ \text{OK} \end{array}$ , ist von der meinigen nur un-

wesentlich verschieden. Obgleich nach meiner Ansicht die große Stabilität der Salze mit der Annahme eines Fünfringes und ihre Reduktion zu Aldehyd mit der Annahme einer Doppelbildung entsprechend meiner Formel wohl etwas ungezwungener vereinbart werden kann als mit der von Wieland, ist doch eine Entscheidung zwischen beiden Formeln noch nicht zu treffen.

**135. Georg Orlow: Die Darstellung des Äthylens aus Kohlenoxyd und Wasserstoff<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 24. Februar 1909.)

Koksstücke von Haselnussgröße wurden mit einer Lösung von Nickelnitrat getränkt, getrocknet und in einer Nickelschale über freiem Feuer gebrannt. Hierauf wurden sie mit einer Lösung von Ammonium-palladiumchlorid getränkt, wieder getrocknet und gebrannt. Die so präparierten Koksstücke wurden zur Reduktion des Nickels und eines Teils des Palladiums in einem Kupferrohr in einem Strom von Methylalkoholdämpfen gebrannt und hierauf zur Entfernung der letzten Spuren Methylalkohol im Trockenschrank getrocknet. Zwei U-förmige Gasrohre wurden, mit diesem Koks gefüllt, in ein Wasserbad von 95—100° eingesetzt, und durch dieselben eine Mischung von getrocknetem Wasserstoff und Kohlenoxyd (in ungefähr gleichem Volumen) durchgeleitet.

Die aus den Rohren austretenden Gase wurden gewaschen und in einem Gasometer gesammelt. Sie zeigten den charakteristischen süßlichen Geruch, der mir von der Herstellung des Formaldehyds mittels Platin- oder Eisenkontaktsbstanz bekannt<sup>2)</sup> war. Formaldehyd war jedoch weder im Waschwasser, noch in den Gasen nachzuweisen. Das Gasgemisch bestand aus CO, H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und etwas Luft, Methan war nicht vorhanden. Sauerstoff und Kohlenoxyd wurden in gewöhnlicher Weise absorbiert, H und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wurden mit Luft gemischt über Palladium-

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 1908.

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 1907.