

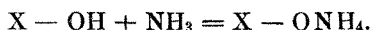
Dass die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen keine Proportionalität zeigen können, ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass die Tendenz zur Ionisationsisomerie und damit der Umfang, in welchem eine Pseudosäure zu den Ionen der echten Säure dissociirt wird, von der Constitution der einzelnen Verbindungen in specifischer Weise beeinflusst wird.

### 37. A. Hantzsch und Fritz E. Dollfus: Charakteristik von Pseudosäuren durch die »Ammoniakreaction«.

(Eingeg. am 23. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bereits in der Abhandlung »Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen«<sup>1)</sup> ist die sogen. Ammoniakreaction zur Charakteristik gewisser Pseudosäuren kurz angeführt und ihr Princip an einigen Beispielen erläutert worden; dasselbe beruht auf folgenden Thatsachen:

Bezeichnet man (was für die meisten Fälle gültig ist) die echten Säuren als Hydroxylderivate mit der Formel  $X'-OH$ , die zugehörigen Pseudosäuren mit der Formel  $\ddot{X} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix}$ , so charakterisiren sich alle echten Säuren dadurch, dass sie direct additiv mit Ammoniak Ammonsalze bilden:



So verhalten sich nicht nur starke, sondern auch schwache Säuren, wie Blausäure, Methylnitramin, und sogar sehr schwache Säuren, wie die meisten Phenole und Oxime; so verhalten sich natürlich auch die ausgesprochen sauren Isonitrokörper, z. B. Phenylisonitromethan,  $C_6H_5.CH:NO.OH$ : sie werden durch trocknes Ammoniak auch in wasserfreien, nicht ionisirend wirkenden Lösungsmitteln sofort in Ammonsalze verwandelt.

Umgekehrt bleiben manche Pseudosäuren, z. B. echtes Phenylnitromethan,  $C_6H_5.CH_2.NO_2$ , unter gleichen Bedingungen völlig intact. Die Ursache dieser Indifferenz liegt nicht in der Unbeständigkeit des Ammonsalzes, da dieses indirect (z. B. aus dem Isonitrokörper) zu erhalten ist, sondern darin, dass eine Pseudosäure nicht durch Addition, sondern nur indirect, also unter gleichzeitiger Atomverschiebung, Salze bilden kann.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 575 [1899].

Diese Umlagerung erfolgt nun in der Regel nicht durch Ammoniak allein, sondern erst bei Anwesenheit von Wasser, sei es, dass die hierdurch gebildeten Hydroxylionen oder das Wasser unter intermediärer Bildung eines Hydrates die Verwandlung der Pseudosäure in das Ammonsalz der echten Säure vermittelt:



So ist bereits geschlossen worden:

Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direct ein Salz bildet, wohl aber indirect, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure<sup>1)</sup>.

Die Ammoniakreaction hat bisher nur eine untergeordnete Anwendung gefunden; es wird aber in Folgendem gezeigt werden, dass man in derselben vielfach ein ebenso scharfes, als einfaches Mittel hat, um zahlreiche Wasserstoffverbindungen als Pseudosäuren zu erkennen, ein Mittel, welches sogar in solchen Fällen die Entscheidung zulässt, in welchen die elektrochemischen Methoden versagen; und zwar deshalb, weil die Ammoniakreaction gerade Ausschluss dissociirend wirkender Lösungsmittel verlangt, während die elektrochemische Methode natürlich wässrige Lösung voraussetzt. So wird gezeigt werden, dass gewisse Stoffe, obgleich sie in wässriger Lösung theilweise als echte Säuren dissociirt sind, doch in undissociirtem Zustande Pseudosäuren sind, was durch die elektrische Methode natürlich unmöglich nachzuweisen wäre. Solche Stoffe sind also Wasserstoffverbindungen mit mehr oder minder starker Tendenz zur »Ionisations-Isomerie«, sie sind in festem, bezw. in dissociirtem Zustand Pseudosäuren, die schon während des Lösungsvorganges durch das Wasser partiell zu den Ionen der echten Säuren isomerisirt werden.

Praktisch gestaltet sich die Ammoniakreaction als Diagnose von Pseudosäuren meist sehr einfach: — nämlich dann, wenn im einfachsten und auch häufigsten Fall folgenden Bedingungen genügt wird:

1. wenn die betreffenden Wasserstoffverbindungen in dissociirenden Lösungsmitteln Ammonsalze bilden,
2. wenn diese Ammonsalze in undissociirenden Lösungsmitteln unlöslich sind,
3. wenn die betreffenden Wasserstoffverbindungen in denselben undissociirenden Lösungsmitteln mit trockenem Ammoniak nicht als Ammonsalze gefällt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 587 [1899].

Treffen diese drei Bedingungen zu, so ist die fragliche Wasserstoffverbindung unzweifelhaft eine Pseudosäure. Zur Illustration diene ein bekanntes Beispiel:

Phenylnitromethan bildet mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak ein Ammonsalz; dasselbe ist in Benzol unlöslich; trotzdem wird Phenylnitromethan durch Ammoniak in Benzollösung nicht als Ammonsalz gefällt — folglich ist Phenylnitromethan eine Pseudosäure. Denn das Ammonsalz leitet sich vom Phenylisonitromethan ab; in der That wird der Isonitrokörper als echte Säure aus Benzollösung durch Ammoniak als Ammonsalz gefällt.

In den meisten Fällen ist der Versuch aber noch einfacher auszuführen: Verschiedene Substanzen werden nicht aus ihrer Benzol- oder Chloroform-Lösung, wohl aber aus Aetherlösung durch Ammoniak als Ammonsalze gefällt, obwohl die Ammonsalze nicht nur in Aether, sondern auch in Benzol oder Chloroform unlöslich sind. Dieses eigenthümliche Verhalten ist nur so zu erklären: Die betreffende Wasserstoffverbindung ist eine Pseudosäure; sie bildet als solche kein Ammonsalz und bleibt deshalb in Benzollösung intact, weil Benzol nur eine minimale dissociirende Kraft besitzt, die zur Umlagerung nicht genügt. Dagegen besitzt Aether theils als Verbindung vom Wassertypus, theils vielleicht auch wegen seines kaum völlig zu beseitigenden Wassergehaltes eine erhebliche dissociirende und daher häufig umlagernde Wirkung. Man kann dann also einfach schliessen:

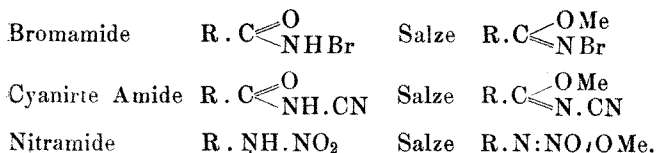
Wenn eine Wasserstoffverbindung nicht aus ihrer Lösung in Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin, Chloroform), wohl aber aus ihrer Aetherlösung durch Ammoniak als Ammonsalz gefällt wird, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure — wobei natürlich Unlöslichkeit des Ammonsalzes in dem betr. Kohlenwasserstoff vorausgesetzt wird.

Nach dieser Reaction sind verschiedene Körperklassen mit Sicherheit als Pseudosäuren erkannt worden:

Bromamide, cyanirte Säureamide und Nitramide.

Da diese Wasserstoffverbindungen und ihre Alkalisalze danach verschiedene Constitution haben müssen, und wenigstens für die Bromamide und die Nitramide nur zwei Structurtypen möglich sind: der der echten Amide  $R.CO.NHBr$  und  $R.NH.NO_2$  und der der hydroxylhaltigen Isoformen,  $R.CO(OH):NBr$  und  $R.N:NO.OH$ , — so kann die Wahl nicht zweifelhaft sein: man wird den indifferenten Wasserstoffverbindungen die hydroxylfreien Formeln (analog den Nitrokörpern und den Ketonen), also die Amidformeln zuertheilen, und ihre indirect gebildeten Salze dem den Isonitrokörpern und Enolen analogen Hydroxyltypus zuweisen. Für die Salze aus den cyanirten Säure-

amiden,  $R.CO \cdot NH.CN$ , käme allerdings ausser der Hydroxylform  $R.C(OMe):N.CN$  auch noch die Imidform  $R.CO.N:C:N.Me$  in Betracht; doch ist Letztere nicht nur aus Analogiegründen, sondern auch wohl deshalb auszuschliessen, weil die Alkalimetalle bekanntlich stets die Bindung am Sauerstoff bevorzugen. Danach lassen sich diese Verhältnisse so darstellen:



Bei diesen drei Körperklassen ist jedoch eine graduelle Verschiedenheit im Verhalten gegen Ammoniak in Benzollösung sehr deutlich zu beobachten. Die bromirten Säureamide bleiben ganz intact, die cyanirten Säureamide werden äusserst langsam, die Nitramide meist etwas rascher durch Ammoniak als Ammonsalze gefällt. Dabei ist jedoch zu betonen, dass diese Fällung auch dann niemals momentan eintritt, sich also stets sehr scharf von der augenblicklichen Fällung in ätherischer Lösung unterscheidet. Dieses bedeutet natürlich: Die Bromamide haben eine geringe, die cyanirten Amide eine stärkere, die Nitramide die stärkste Tendenz, sich zu den Salzen der echten Säuren zu isomerisiren; es tritt also die bekannte acidificirende Wirkung negativer Gruppen in der bekannten Reihenfolge: Br, CN,  $NO_2$  (in der sie sich auch sonst, z. B. bei Affinitätsconstanten, geltend macht) auch hier, aber doch mehr im Sinne der Beobachtung Claisen's, hervor, dass negative Gruppen »enolisirend« wirken. Zugleich kann man aus diesem Verhalten schliessen:

Schon die langsame Bildung eines an sich stabilen<sup>1)</sup> Ammonsalzes aus einer Wasserstoffverbindung durch Ammoniak charakterisirt diese Wasserstoffverbindung als Pseudo-Säure.

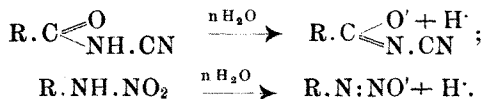
Die langsame Salzbildung ist eben eine indirecte; sie bedeutet die langsame Isomerisation der Pseudo-Säure zu dem Salz der

<sup>1)</sup> Dieser Zusatz ist deshalb nöthig, weil gewisse, sehr schwach saure Enole ebenfalls erst langsam durch Ammoniak gefällt werden, aber dann, eben wegen ihrer Schwäche, keine stabilen, sondern äusserst leicht in ihre Componenten zerfallende Ammonsalze bilden. In solchen Fällen ist nicht die Bildung, sondern nur die Ausscheidung der Ammonsalze langsam; denn, wie gezeigt werden wird, tritt die Bildung zwar sofort, aber wegen der Schwäche des Enols genau wie bei Phenolen erst bei grossem Ueberschuss von Ammoniak vollständig ein. Dann sind aber eben die langsam ausfallenden Ammonsalze äusserst unbeständig, verlieren an der Luft augenblicklich Ammoniak, werden durch Wasser zersetzt u. s. w. Diese Erscheinungen treten z. B. bei der Enolform des Dibenzoylacetons auf.

echten Säure; denn sie steht, wie ebenfalls durch Versuche nachgewiesen wurde, stets in scharfem Gegensatz zur momentanen, directen Fällung von Ammonsalzen echter Säuren aus Benzollösung, selbst wenn diese schwächer sind als die aus Pseudo-Säuren durch den Uebergang in wässrige Lösung gebildeten Säuren. So sind viele cyanirte Säureamide und Nitramine in wässriger Lösung stärker als echte, nicht umwandelbare Säuren; so ist z. B. Benzoylcyanamid ( $K = 0.186$ ) rund 30 Mal, Nitrourethan ( $K = 0.051$ ) rund 9 Mal so stark wie Benzoësäure ( $K = 0.0060$ ). Trotzdem werden die Ersten durch Ammoniak nur sehr langsam, die Letztere aber momentan als Ammonsalz gefällt; ein scheinbarer Widerspruch, der natürlich nur durch die Annahme verschwindet, dass Benzoylcyanamid und Nitrourethan Pseudo-Säuren sind, wogegen Benzoësäure natürlich eine echte Säure ist.

Es ist weiter bemerkenswerth, dass die Tendenz zum Uebergang dieser Pseudo-Säuren in Ionen bezw. Salze der zugehörigen echten Säuren von den Bromamiden über die cyanirten Amide bis zu den nitrirten Amidon gegenüber Wasser in derselben Reihenfolge abnimmt wie gegen Ammoniak.

Die Bromamide sind in wässriger Lösung kaum sauer, die Cyanamide und Nitramide sind ausgesprochene, z. Th. recht starke Säuren. Diese Erscheinungen lassen sich unter Berücksichtigung der That- sache, dass alle diese Körper durch die Ammoniakreaction sich als Pseudo-Säuren erweisen, nur so deuten: Die durch trocknes Ammoniak nicht isomerisirbaren Bromamide bleiben auch im undisso- ciirten, nicht isomerisirten Zustande in wässriger Lösung als Pseudo- säuren bestehen; die cyanirten Säureamide und Nitramide sind Pseudosäuren mit Ionisations-Isomerie; sie werden, ähn- lich der Violursäure, durch Uebergang in wässrige Lösung gleichzeitig partiell isomerisirt und ionisirt:

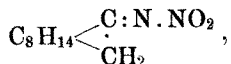


Einfache, nicht substituirte Carbonsäureamide und Sulfonsäure- amide geben allerdings unter keinen Bedingungen (auch nicht in dis- sociirend wirkenden Lösungsmitteln) feste Ammonsalze, wie ja auch die Alkalisalze aus Carbonsäureamiden in wässriger Lösung fast total, die aus Sulfonsäureamiden sehr weitgehend in freies Alkali und Amid gespalten sind. Dennoch kann man wohl schliessen: Wenn schon negativ substituirte Amide gemäss der Formel  $\text{R.CO.NHX}$  Pseudo-säuren sind, so werden auch die nicht substituirten Amide die analogen »Pseudo- säure«-Formeln  $\text{R.CO.NH}_2$  und  $\text{R.SO}_2.\text{NH}_2$  erhalten; und wenn die negativ substituirten Amide sich um so weniger leicht in Ionen und

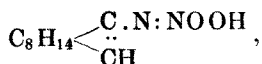
Salze vom Isoamid-Typus  $R.C(OMe):N.X$  verwandeln, je weniger negativ der Substituent  $X$  ist, so muss diese Neigung am geringsten werden, wenn  $X$  durch den positiven Wasserstoff ersetzt wird. Danach behalten Carbonsäure- und Sulfonsäure-Amide ihre bisherigen Formeln  $R.CO.NH_2$  und  $R.SO_2.NH_2$ ; Erstere sind Pseudosäuren mit äusserst geringer, Letztere Pseudosäuren mit etwas stärkerer Tendenz der Isomerisation zu Salzen vom Isoamid-Typus:  $R.C(OMe):NH$  und  $R.SO(OMe):NH$ .

Am Verhalten der cyanirten Säureamide und der Nitramide gegen Ammoniak zeigt sich auch, worauf bereits oben hingedeutet wurde, sehr deutlich, dass in manchen Fällen die Ammoniak-Reaction der elektrischen Methode zur Erkennung der Pseudosäuren überlegen ist; man würde nach Letzterer die Cyanamide und Nitramide, weil sie in wässriger Lösung ausgesprochene Säuren sind und Neutralsalze bilden, unzweifelhaft als echte Säuren ansprechen, wenn nicht die Indifferenz gegen Ammoniak gezeigt hätte, dass sie in völlig undissociirtem Zustande doch indifferent, also Pseudosäuren, sind, die erst durch Wasser partiell in die Ionen der echten Säuren übergehen.

Aus den Isoamidsalzen konnten die freien echten Säuren, also die bromirten, cyanirten und nitrirten Isoamide,  $R.C(OH):NBr$ ,  $R.C(OH):N.CN$ ,  $R.N_2O.OH$  niemals isolirt werden; sie gehen augenblicklich oder fast augenblicklich in die ursprünglichen Pseudosäuren über. Nur in einem, etwas abweichenden Falle existirt in der Nitraminreihe eine der Pseudosäure, dem echten Nitramin,  $R.NH.NO_2$ , isomere, echte Säure mit der Gruppe  $N:NO.OH$  im freien Zustande (die also eigentlich als Isonitramin zu bezeichnen wäre, wenn dieser Name nicht schon von den isomeren sogen. Nitrosohydroxylaminen in Beschlag genommen wäre). Wie später gezeigt werden wird, besitzt das aus dem gewöhnlichen Camphernitramin,



(der Pseudosäure) vermittelt der Salze erhältliche labile Isomere auch zu Folge der directen Bildung eines Ammonsalzes die Constitution



ist also die den Salzen entsprechende echte Säure.

Zur Constitutionsbestimmung der Tautomeren von der Formel  $R.N_2OH$  (Antidiazohydrate,  $R.N:N.OH$ , und primäre Nitrosamine,  $R.NH.NO$ ) hat sich die Ammoniakreaction schon bewährt; denn es ist bereits gefunden worden, dass die meist der Benzolreihe angehörigen indifferenten Nitrosamine als Nichtelektrolyte, also Pseudosäuren,  $Ar.NH.NO$ , auch indifferent gegen Ammoniak sind, im Gegen-

satz zu dem sauren, als Hydroxylverbindung (Diazourethanhydrat),  $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{:N:N.OH}$ , erwiesenen sogenannten Nitrosourethan. Es sei jedoch bereits hier bemerkt, dass neuerdings auch wirklich isomere Verbindungen  $\text{R.N:N.OH}$  und  $\text{R.NH.NO}$  aufgefunden worden sind, die sich ebenfalls durch die Reactionsfähigkeit des Antidiazohydrats und die Indifferenz des Nitrosamins gegen Ammoniak scharf unterscheiden lassen.

Auch Tautomere mit der Gruppe  $\text{CONH}$  (Lactame,  $\text{CO.NH}$ , und Lactime,  $\text{C(OH):N}$ ) gestatten sehr häufig, mittelst der Ammoniakreaction zu bestimmen, ob sie als echte Säuren (Lactime) oder als Pseudosäuren (Lactame) aufzufassen sind, was in einer demnächst erscheinenden Arbeit gezeigt werden wird.

Die Tautomerie bezw. Isomerie zwischen Ketonen und Enolen erfordert eine ausführlichere Behandlung ihres Verhaltens zu Ammoniak, da wegen der sehr schwach sauren Natur vieler Enole bisweilen gewisse Complicationen auftreten. Auch hier gilt jedoch stets: Wenn die beiden Isomeren als gesonderte Individuen vorliegen, so werden die Enole stets, als direct salzbildend, durch Ammoniak unter gewissen Bedingungen als Ammonsalze gefällt, unter denen die isomeren Ketone nicht verändert werden. Dieser Unterschied ist sogar so scharf, dass absichtlich hergestellte Gemische von Enolen und den isomeren Ketonen mittelst der Ammoniakreaction durch Ausfällung des Enols als Ammonsalz fast quantitativ getrennt werden können.

Hierbei ist allerdings bisweilen noch Folgendes zu beobachten: Sehr schwach saure Enole werden zwar stets aus ätherischer Lösung, häufig aber nicht aus Benzollösung als Ammonsalze gefällt. Diese Abhängigkeit der Fällbarkeit einer sehr schwachen Säure als Ammonsalz je nach der Natur des Lösungsmittels ist in ganz ähnlicher Weise schon bei verschiedenen schwachen Phenolen beobachtet worden<sup>1)</sup> und hängt wohl von der wechselnden Grösse des Löslichkeitsproductes ab; keinesfalls ist sie für die vorliegenden Erscheinungen von wesentlicher Bedeutung.

Die isomeren Ketone werden in solchen Fällen natürlich auch in ätherischer Lösung nicht verändert. Man hat daher die Ammoniakreaction zur Constitutionsbestimmung von Keton-Enol-Isomeren meist in ätherischer Lösung anzustellen und kann dann folgendermaassen schliessen:

Wenn in ätherischer Lösung ein Ammonsalz gefällt wird, so gehört dasselbe der Enolreihe zu; falls beide isomeren Wasserstoffverbindungen existiren, so lässt sich das Enol durch seine Fällbarkeit als Ammonsalz aus äthe-

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 32, 3075 [1899].

rischer Lösung vom indifferenten, also nicht fällbaren oder isomerisirbaren Keton unterscheiden und in manchen Fällen sogar quantitativ trennen.

Versuche zur Constitutionsbestimmung tautomerer (also nicht in zwei Isomeren isolirter) Körper mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$  oder  $\text{C}(\text{OH}) : \text{CH}$  durch die Ammoniakreaction haben auch verschiedene bemerkenswerthe Resultate ergeben. Die Verhältnisse liegen hier indess, und zwar wegen der Unbeständigkeit der Enolammoniumsalze, meist nicht ohne Weiteres so klar, wie bei den oben besprochenen Verbindungen. Denn da die Enole phenolähnliche Substanzen, also meist schwache bis sehr schwache Säuren sind, wird auch ihr Verhalten gegen Ammoniak an das der Phenole erinnern. Sehr schwache Säuren, wie die meisten Phenole, werden nun, wie besonders constatirt wurde, durch Ammoniak aus keiner Lösung als Ammonsalze gefällt, wohl, weil Letztere sehr unbeständig sind, weil also die Einwirkung des Ammoniaks nur zu einem Gleichgewicht zwischen Ammonsalz und den Componenten führt.

Deshalb musste vorher noch nachgewiesen werden, ob und in welchem Umfange derartige Stoffe, die keine direct wahrnehmbare Ammoniakreaction geben, doch partiell Ammonsalze bilden, also Ammoniak fixiren. Diese annähernd quantitativen Bestimmungen wurden mit einem im experimentellen Theil beschriebenen Apparate ausgeführt, in welchem die Vertheilung einer bekannten Menge Ammoniak zwischen Benzol und Luft zuerst bei Abwesenheit und sodann bei Anwesenheit der im Benzol gelösten, auf Ammonsalzbildung zu untersuchenden Substanz bestimmt wurde. Aus der Veränderung der Vertheilung bezw. aus dem Mehrgehalt des in der Benzollösung durch den betreffenden Stoff zurückgehaltenen Ammoniaks liess sich der Umfang der Salzbildung in dem System



annähernd berechnen. Hieraus hat sich ergeben:

Alle, auch die schwächsten echten Phenole und Oxime, fixiren erhebliche Mengen von Ammoniak, bilden also wenigstens partiell Ammonsalze. Der Umfang dieser Salzbildung ist ihrer Stärke proportional.

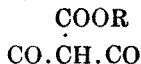
Gesättigte Alkohole dagegen, selbst Triphenylcarbinol, welche nicht wie Phenole und Oxime direct am Hydroxyl eine negativirende Doppelbindung enthalten, fixiren unter diesen Umständen keine Spur Ammoniak. Ebenso wenig reagiren echte Carbonylverbindungen, also Aldehyde und Ketone — auch Diketone — unter diesen Bedingungen mit der etwa molekularen Menge Ammoniak in indifferenter Lösung, obgleich sie bekanntlich häufig mit überschüssigem (wässrigem) Ammoniak Additionsproducte nach Art des Aldehydammoniaks oder Con-



densationsproducte liefern. Unter Berücksichtigung dieser Indifferenz von Carbonylverbindungen und der Reaction von phenolartigen Hydroxylverbindungen gewinnt die Thatsache einige Bedeutung, dass reiner Acetessigester und Benzoylessigester unter obigen Bedingungen nicht reagiren. Denn da nach H. Goldschmidt<sup>1)</sup> zufolge des Umfanges der Hydrolyse des Natriumsalzes die Enolform des Acetessigesters eine Säure von der Grössenordnung des Phenols sein, also deshalb wenigstens partiell das Ammonsalz  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{ONH}_4):\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  geben sollte, so wird durch die Indifferenz der freien Ester die auch aus anderen Thatsachen gefolgerte Ansicht bestätigt, dass sie als solche mindestens vorwiegend wirkliche Ketonsäureester sind.

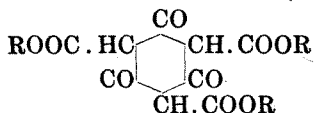
Oxalessigester, der ja auch mit Wasser stets sauer reagirt, absorbirt dagegen Ammoniak und wird auch als Ammonsalz gefällt — dürfte also mindestens erhebliche Mengen der Enolform enthalten.

Sehr bemerkenswerth ist die Verschiedenheit zwischen dem sogenannten Phloroglucintricarbonsäureester und dem sogenannten Diketohydrindencarbonsäureester. Esterer addirt unter keinen Umständen Ammoniak, ist also schwächer sauer als die schwächsten Phenole; Letzterer bildet fast quantitativ ein Ammonsalz. Dieser Gegensatz im Verhalten, der bei der formellen Analogie beider Körper mit derselben Gruppe

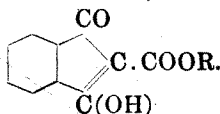


unverständlich bliebe, wenn sie beide entweder Phenole oder Ketone wären, ist nur durch die Annahme erklärlich, dass beide Körper verschiedene Constitution besitzen, und zwar gerade die, denen ihre üblichen Bezeichnungen nicht entsprechen.

sogenannter Phloroglucin-  
tricarbonsäureester-Tri-  
ketoexamethylen-  
tricarbonsäureester,



sogenannter Diketohydrin-  
dendicarbonsäureester-  
Oxy-Indoncarbonsäure-  
ester,



Diese Thatsache ist für den ersterwähnten Körper auch dadurch bewiesen worden, dass sich aus seiner Natriumverbindung die sehr unbeständige Enolform als primäres Product durch Säure freimachen und mittelst der Ammoniakreaction nachweisen lässt. Dieses äusserst labile Isomere ist also der echte Phloroglucintricarbonsäureester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1140 [1901].

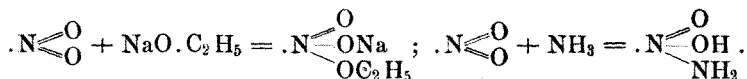
Wegen seiner völligen Indifferenz gegen Ammoniak halten wir auch das von Hrn. Biltz freundlichst zur Verfügung gestellte Condensationsproduct aus Chloral und Benzol nicht für Triphenylvinylalkohol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , sondern für das isomere Triphenyläthanon,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , das nur relativ leicht in Derivate der Enolform übergeht.

Die Kupferverbindungen des Acetessigesters, Benzoylessigesters und des Oxalessigesters, sowie der Nickelacetessigester wirken stärker auf Ammoniak als die freien Ketonsäureester; sie geben direct mit 1 Mol. Ammoniak Fällungen, doch lässt sich aus diesem Verhalten natürlich deshalb nichts auf die Constitution dieser Metallverbindungen schliessen, weil ja Kupfer- und Nickel-Salze an sich Ammoniakadditionsproducte geben. Es ist darnach in diesen Fällen vorläufig nicht zu entscheiden, ob Enolammoniumsalze oder Metallammoniakadditionsproducte vorliegen.

#### Primäre Bildung von Ammoniak-Additionsproducten aus Pseudosäuren.

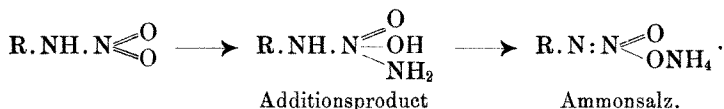
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf einige Pseudosäuren, namentlich der Nitroreihe, treten bisweilen eigenthümliche Erscheinungen auf, die sich nur darauf zurückführen lassen, dass primär, vor dem Ammoniaksalz der Isonitroreihe, ein anderes Product (wohl ein lockeres Additionsproduct) entsteht, das sich erst in das Ammonsalz umlagert. So erhält man unter später zu beschreibenden Bedingungen aus Nitroform und Dinitroäthan durch Ammoniak zuerst ölige Additionsproducte und aus diesen erst langsam die festen Isonitroammonsalze. So absorbiren, was wohl am Merkwürdigsten ist, verschiedene Nitramine in Benzollösung die berechnete Menge Ammoniak momentan und vollständig, scheiden aber doch die in Benzol ganz unlöslichen Ammonsalze erst langsam ab.

Vielleicht ist diese Addition von Ammoniak an die Nitrogruppe structurechemisch ähnlich der Addition von Natriumalkoholat an gewisse Nitrokörper<sup>1)</sup> zu deuten:



<sup>1)</sup> Für die Salzbildung der  $\beta$ -Ketonsäureester sind ähnliche Annahmen — primäre Addition von Ammoniak zu Körpern vom Typus des Aldehydammoniaks, secundäre Umlagerung derselben zu Ammonsalzen der Enolformen — schon von W. Wislicenus und W. Beckh (Ann. d. Chem. 295, 344) gemacht worden, und zwar zur Erklärung des abweichenden Verhaltens tertiärer Amine gegen Oxalessigester.

und die Umwandlung z. B. in der Nitraminreihe so zu formuliren:



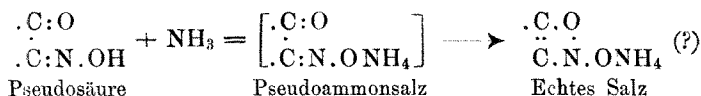
Hervorgehoben sei schliesslich noch, dass bei verschiedenen tautomeren Körperklassen keine einfache Beziehung besteht zwischen der Stärke der betreffenden Wasserstoffverbindungen in wässriger Lösung und ihrem Verhalten zu Ammoniak — dass also durchaus nicht die im Wasser stärkeren Säuren auch bei Wasserausschluss stets leichter mit Ammoniak reagiren —, wie es nothwendiger Weise der Fall sein müsste, wenn alle die Verbindungen an sich (im undissoziierten Zustande) echte Säuren wären.

So ist z. B. die Verbindung  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{OH}$  ( $k = 0.00016$ ) in wässriger Lösung fast 200 Mal schwächer als die Verbindung  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  ( $k = 0.0303$ ); trotzdem giebt nur die Erstere direct ein Ammonsalz, verhält sich also gegen Ammoniak (scheinbar) als stärkere Säure. Der Widerspruch, der in derartigen Abnormitäten liegt, wird natürlich wieder dadurch gelöst, dass die betreffenden Verbindungen verschiedene Constitution besitzen. Die Verbindung  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{OH}$  ist, wie nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>, nicht Nitrosourethan,  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{NH.NO}$ , sondern Diazourethanhydrat,  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N:N.OH}$ , also eine echte Säure; die Verbindung  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  ist dagegen Nitrourethan,  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{NH.NO}_2$ , also eine Pseudosäure und deshalb, obgleich sie in wässriger Lösung zu einer stärkeren Säure wird, doch in undissoziiertem Zustande als echtes Nitramin unempfindlicher gegen Ammoniak als die schwächere, aber echte Säure, das Diazohydrat.

Endlich sei nochmals betont, dass der obige Satz: »Alle Verbindungen, die mit Ammoniak nicht direct, sondern nur indirect Ammonsalze bilden, sind Pseudosäuren« — nicht als Umkehrung giltig ist: dass alle Verbindungen, die mit Ammoniak anscheinend direct, auch in Benzollösung, Ammonsalze geben, echte Säuren sein müssten; — denn es kann sehr wohl Pseudosäuren mit so starker Tendenz zur Isomerisation und Ionisation geben, dass Isomerisation und Ionisation schon durch trocknes Ammoniak (genau wie durch Wasser) stattfindet. Es kann also auch Pseudosäuren geben, die direct (oder richtiger scheinbar direct) in Benzollösung Ammonsalze geben. — Ein solcher Fall ist beim Nitroform annähernd verwirklicht; dasselbe ist in der farblosen Benzollösung als echtes, farbloses Nitroform,  $\text{CH}(\text{NO}_3)_2$ , gelöst, und wird doch, ähnlich wie es sich durch Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32; 1706 [1899].

in das gelbe, weitgehend ionisirte, also sehr starke Isonitroform,  $C \begin{smallmatrix} \text{(NO}_2\text{)}_2 \\ \text{NO.OH} \end{smallmatrix}$ , umlagert, so durch Ammoniak wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar momentan in das gelbe Isonitroform-Ammonium,  $C \begin{smallmatrix} \text{(NO}_2\text{)}_2 \\ \text{NO.ONH}_4 \end{smallmatrix}$ , verwandelt. So geben fast alle  $\alpha$ -Oximidoketone,  $R_1.CO.C(N.OH).R_2$ , einschliesslich der Violursäuregruppe, die bekanntlich sämmtlich Pseudosäuren sind und intensiv farbige Salze von noch nicht sicher ermittelter Constitution erzeugen, mit trockenem Ammoniak (anscheinend) direct die betreffenden Ammonsalze — vielleicht deshalb, weil das Oximidoketon auch als Pseudosäure eine Hydroxylverbindung ist, als solche eine directe Addition von Ammoniak, primär zu dem Ammonsalz vom Pseudotypus ermöglicht und dann secundär, durch die Wirkung des stark positiven Ammoniums, die Umlagerung zu der stärker negativen Atomgruppierung der echten Säure erleichtert; was man etwa folgendermaassen darstellen kann:



Uebrigens verhalten sich einige Glieder dieser Gruppe, die sich zu Folge der vorausgehenden Arbeit von Hantzsch und Barth in Folge abnormer Beziehungen zwischen den Affinitätsconstanten und der Hydrolyse ihrer Salze sicher als Pseudosäuren erwiesen haben, auch durch ihre Nichtfällbarkeit aus Benzollösung und Fällbarkeit aus ätherischer Lösung durch Ammoniak als Pseudosäuren: nämlich Isatoxim, Aethylisatoxim und das labile Syn-Benziloxim vom Schmp. 138°.

Man kommt also für die genannten Verbindungen auf zwei von einander ganz unabhängigen Wegen zu demselben Ergebniss, dass Oximidoketone Pseudosäuren sind, was natürlich die aus der Ammoniakreaction gezogenen Schlüsse bestätigt.

### Experimenteller Theil.

#### Methoden zur Ausführung der Ammoniakreaction.

Die Ausführung des Versuches, ob in Benzol- resp. Aether-Lösung einer Wasserstoffverbindung ein unlösliches Ammonsalz entsteht, ist so einfach, dass nur die Anwendung trockner Substanzen und Gefässe zu betonen ist; zu beschreiben ist jedoch der Apparat zur quantitativen Bestimmung des von einem Molekül des betreffenden Körpers in indifferenten Lösung gebundenen Ammoniaks.

Der von Hantzsch und Sebaldt<sup>1)</sup> bei ihren Vertheilungsversuchen zu einem ähnlichen Zweck benutzte Apparat, mit dem wir anfangs auch arbeiteten, besteht aus einem graduirten Cylinder von 1 L Inhalt, der einerseits mit einem Quecksilberreservoir, andererseits mit einem Péligot-Rohr in Verbindung steht, in welchem eine bekannte Menge verdünnter Schwefelsäure vorgelegt ist. Bei der Ausführung des Versuches wurden 50 ccm einer Lösung von Ammoniak in Toluol von bekanntem Gehalt im Cylinder geschüttelt, die in die Luft gegangene Menge Ammoniak mittelst Quecksilber in die vorgelegte Schwefelsäure hinübergedrückt und durch Titration bestimmt. Dieselbe Operation wurde dann bei Gegenwart von 1 Mol. Gew. des auf Ammoniakabsorption zu untersuchenden Körpers ausgeführt, der vorher im Toluol gelöst war. Aus der Differenz der Mengen des in die Luft gegangenen Ammoniaks konnte mit Hülfe des Vertheilungscoëfficienten auf die von dem betreffenden Körper fixirte Menge Ammoniak geschlossen werden.

Obgleich der Apparat befriedigende Resultate ergab, wurde er doch wegen der langen Versuchsdauer beim Ueberdrücken des Luftvolumens, sowie wegen der Unbequemlichkeit, den Apparat und die grossen Mengen Quecksilber immer wieder zu reinigen und zu trocknen, durch den folgenden ersetzt:

Auf einem grossen Scheidetrichter von etwa 1050 ccm wird ein kleiner Scheidetrichter von etwa 30 ccm dicht schliessend mit Gummistopfen aufgesetzt. Der in einem kohlensäurefreien Luftstrom getrocknete grosse Scheidetrichter wird mit 50 ccm einer Lösung von Ammoniak in Toluol versetzt, deren Ammoniakgehalt unmittelbar vorher durch Titration ermittelt ist. Nach kräftigem Durchschütteln mit der Luft, bei möglichst constanter Temperatur, wird das Toluol rasch in überschüssige  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure abgelassen, was bei dem durch das Schütteln erzeugten Ueberdruck ohne Oeffnen des oberen Stopfens möglich ist, und die im Toluol noch vorhandene Menge Ammoniak durch Titriren mit Natronlauge (Methylorange als Indicator) ermittelt. Um das in die Luft gegangene Ammoniak zu bestimmen, wurde sodann durch den oberen Scheidetrichter eine bestimmte Menge  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure in den grossen Scheidetrichter, event. durch Einblasen eingedrückt. Der durch Anhaften geringer Mengen der Toluollösung an den Glaswänden bedingte Fehler wurde besonders ermittelt; er war so gering (es verblieben im Scheidetrichter rund 0.5 ccm = 1 pCt. der Toluollösung), dass er bei der Berechnung meist vernachlässigt werden konnte.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 30, 264.

Bei raschem und vorsichtigem Arbeiten findet man die im Toluol gebliebene Menge Ammoniak plus der in die Luft gegangenen Menge nahezu gleich der ursprünglich vorhandenen.

Nunmehr wurde die zu untersuchende Substanz, deren molekulare Menge natürlich nicht grösser sein darf als die molekulare Menge des vorhandenen Ammoniaks, mit demselben Volumen Ammoniak-Toluol in den grossen Scheidetrichter gebracht, wobei Flüssigkeiten in dünnwandigen Glaskügelchen, welche leicht beim Schütteln zertrümmert werden konnten, abgewogen wurden. Durch Wiederholung der obigen Operationen wurde wieder die Menge, bezw. Zunahme des in der Toluolschicht verbleibenden, und die Menge des in die Luft gegangenen Ammoniaks ermittelt, und daraus die Menge des zur Ammoniumsalzbildung verbrauchten Ammoniaks berechnet.

Diese Schätzung der Stärke einer Säure aus der Menge des absorbirten Ammoniaks ist natürlich mit einem Fehler behaftet, der die schwachen Säuren etwas zu stark, die stärkeren etwas zu schwach erscheinen lässt, da ja die Menge des unabsorbirten Ammoniaks und damit der von ihm ausgeübte Druck um so geringer wird, je stärker die Säure ist; man sollte also eigentlich den Umfang der Ammoniumsalzbildung unter gleichem Ammoniakdruck beobachten und vergleichen. Da es sich jedoch nur um Schätzungen handelt, wurde auf diese exacteren Versuche verzichtet.

In Folgendem sei nur ein mit beiden Apparaten ausgeführter Versuch als Beispiel, dass beide Apparate genügend scharfe Uebereinstimmung ergeben, ausgeführt, und zwar mit sogen. Oxyazobenzol bei 18°.

#### 1. Versuch mit dem Apparat von Hantzsch und Sebaldt:

|   |                          |
|---|--------------------------|
| Gesamt-Ammoniak in 50 cem Toluol . . . . .                                    | 0.0166 g NH <sub>3</sub> |
| a) 50 cem Ammoniak-Toluol mit 1000 cem  |                          |
| Luft geschüttelt: . . . . . Abgabe an die Luft                                | 0.0092 » »               |
| b) Wiederholung desselben Versuches +   |                          |
| 0.100 g Oxyazobenzol: . . . . . » » » »                                       | 0.0075 » »               |
| Danach von 0.100 g Oxyazobenzol in der Toluolschicht zurückgehalten . . . . . | 0.0017 » »               |
| woraus sich berechnet: Betrag der Salzbildung =                               | 20.3 pCt.                |

#### 2. Versuch mit dem neuen Apparat.

|   |                          |
|---|--------------------------|
| Gesamt-Ammoniak in 50 cem Toluol . . . . .            | 0.0166 g NH <sub>3</sub> |
| Vertheilung des Ammoniaks zwischen Toluol und Luft.   |                          |
| Nach Schütteln von 50 cem Ammoniak-                   |                          |
| Toluol mit 1000 cem Luft: . . . Enthalten in der Luft | 0.0116 » »               |
| » im Toluol   | 0.0046 » »               |

Vertheilung des Ammoniaks bei Gegenwart von 0.1881 g  
Oxyazobenzol.

Nach dem Schütteln unter denselben

|                          |                       |                          |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Verhältnissen: . . . . . | Enthalten in der Luft | 0.0083 g NH <sub>3</sub> |
|                          | » im Toluol           | 0.0082 » »               |

Demnach von 0.1881 g Oxyazobenzol in der Toluolschicht zurückgehalten . . . . .

0.0036 » »

Woraus sich berechnet: Betrag der Salzbildung = 21.0 pCt.,  
in befriedigender Uebereinstimmung mit dem 1. Versuch.

Der neue Apparat trat also stets dann in Function, wenn die zu untersuchenden Stoffe in Benzollösung durch Ammoniak auch im Ueberschuss, nicht als Ammoniumsalze gefällt wurden, um zu entscheiden, ob trotzdem eine Salzbildung stattfindet, bezw. in welchem Umfange sie erfolgt.

#### A. Verhalten von Körpern bekannter Constitution gegen Ammoniak.

##### I. Indifferente Stoffe.

Beginnen sei mit dem Nachweis, dass Stoffe, die keine Säuren sind, sich auch gegen Ammoniak indifferent verhalten.

1. Aldehyde wurden zur Vermeidung von Oxydation in einer Stickstoffatmosphäre untersucht.

Parachlorbenzaldehyd (der statt des schwer rein zu erhaltenden Benzaldehyds gewählt wurde), giebt in reinem Zustande weder in Aether, noch in Benzollösung mit Ammoniak eine Fällung, hält auch in Toluollösung nicht mehr Ammoniak zurück als reines Toluol.

Acetaldehyd giebt zwar bekanntlich beim anhaltenden Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung krystallisirendes Aldehydammoniak, was auch für die Benzollösung constatirt wurde, fixirt aber, was maassgebend ist, beim Schütteln mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak in Toluollösung fast garnichts. Die Zunahme des Ammoniaks in der Benzolschicht bei Anwesenheit von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd betrug 0.5 pCt., jedenfalls in Folge eines geringen Säuregehaltes des Aldehyds. Aldehydammoniak wird also erst durch stark überschüssiges Ammoniak gebildet. Aldehydammoniak ist nach unseren Versuchen übrigens auch in wässriger Lösung nicht als Ammoniumsalz des Vinylalkohols, CH<sub>2</sub>:CH.ONH<sub>4</sub>, vorhanden, da die wässrige Lösung äusserst schlecht leitet, also keine salzähnliche Verbindung enthält; es ist dies in Uebereinstimmung mit der von M. Delépine begründeten Annahme, dass das Aldehydammoniak das Trihydrat des trimolekularen Aethylidenimins, (CH<sub>3</sub>.CH:NH)<sub>3</sub>, 3 H<sub>2</sub>O, ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. C abblatt 1898, I, 200; Compt. rend. 125, 251—254.

Dass Chloral, entsprechend seiner grossen Tendenz, mit Wasser Chloralhydrat zu bilden, auch mit Ammoniak etwas reagirt, also eine Ausnahmestellung innerhalb der Aldehyde einnimmt, ist wohl erklärlich. Trotzdem wird es in Aether oder Benzol durch Ammoniak bei 0° nicht momentan, sondern erst beim längeren Einleiten als Chloral-ammoniak gefällt. In Benzollösung absorbiert es etwa 30 pCt. Ammoniak.

2. Ketone, Diketone und Chinone, nämlich Aceton, Benzophenon, Benzil, Chinon und  $\alpha$ -Naphtochinon absorbiren nach den quantitativen Bestimmungen keine Spur Ammoniak.

3. Alkohole treten ebenso wenig als Säuren auf; selbst Alkohole mit stark negativen Gruppen, wie Triphenylcarbinol und Benzoin, besitzen keine merkliche Attraction für Ammoniak, was durch quantitative Versuche bestätigt wurde.

Alle Carbonylverbindungen, soweit sie nicht ähnlich dem Chloral und wohl auch den halogenreichen Ketonen stark mit Halogenen beladen sind und dadurch die bekannte Hydratisirungstendenz haben, binden also kein Ammoniak. Da aber derartige halogenreiche Stoffe bei den bekannten, isomeren bzw. tautomeren Ketonen und Enolen keine Rolle spielen, kann man schliessen: Ein mit trockenem Ammoniak nicht reagirender Stoff ist ein Keton oder ein Alkohol, nicht aber ein Enol mit der Gruppe C:C.OH.

## II. Sehr schwache Säuren:

1. Phenole. Nur die schon als ausgesprochen sauer bekannten, stark negativ substituirten Phenole, besonders Tribromphenol, werden durch Ammoniak sofort aus Aether und Benzol gefällt; so absorbiert auch Tribromphenol in obigem Apparat fast genau 1 Mol.-Gew. Ammoniak (99 pCt.) unter momentaner Ausscheidung des festen Ammonsalzes. Die schwächeren Phenole geben meist weder in Aether, noch in Benzol Fällungen, bilden aber dennoch partiell Ammonsalze. Auffallend ist, dass bei Anwendung von reinstem käuflichem Phenol, auch von Phenol aus Salicylsäure, immer eine gewisse Menge Ammoniak als solches verschwand, während bei den übrigen Phenolen nur ein minimaler, als Versuchsfehler anzusehender Ammoniakverlust nachweisbar war. Worauf diese Eigenthümlichkeit beim gewöhnlichen Phenol beruht, wurde nicht nachgewiesen, doch sind infolgedessen die Mengen des absorbirten Ammoniaks etwas zu hoch gefunden worden.

Diese Fixirung von Ammoniak nimmt natürlich mit steigender Temperatur ab, da alsdann die Ammoniumphenolate immer stärker in freies Ammoniak und Phenole dissociiren.



Als Beispiel diene:

|                    |                |             |           |           |
|--------------------|----------------|-------------|-----------|-----------|
| Thymol + Ammoniak: | Absorption bei | 0° . . .    | 15.6 pCt. | Ammoniak. |
|                    | »              | » 17° . . . | 11.2 »    | »         |
|                    | »              | » 35° . . . | 7.1 »     | »         |

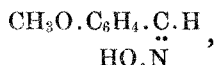
Die quantitativen Bestimmungen der Ammonsalzbildung verschiedener Phenole bei (fast) gleicher Temperatur, ergeben folgende Reihe:

|                         |                         |                       |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
|                         | Pseudocumenol,          | Thymol,               |
| gebundenes Ammoniak . . | 8.6 pCt. bei 17°        | 11.2 pCt. bei 17°     |
|                         | Phenol,                 | <i>p</i> -Bromphenol. |
| »                       | » . . 16.9 pCt. bei 19° | 23.4 pCt. bei 17°     |

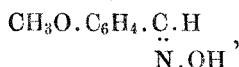
Diese Reihenfolge entspricht genau der aus anderen Eigenschaften gefolgerten Stärke dieser sehr schwachen Säuren. Pseudocumenol und Thymol als schwächste Phenole reagieren neutral, ihre Affinitätsconstanten sind nicht mehr durch Leitfähigkeit bestimmbar, Phenol reagiert sauer und hat eine zwar sehr kleine, aber doch noch bestimmbare Constante; *p*-Bromphenol ist bekanntlich noch saurer.

2. Oxime binden trotz ihrer neutralen Reaction ähnlich den Phenolen eine gewisse Menge Ammoniak, wie an den beiden Anisaldoximen constatirt wurde.

Die stereoisomeren Anisaldoxime, die ebenfalls nicht direct als Ammonsalze fällbar sind, absorbiren das Ammoniak ebenso wie die echten Phenole proportional ihrer Stärke: das Antialdoxim,



dessen Natriumsalz nicht sehr stark hydrolysirt ist <sup>1)</sup>, absorbirt bei 17° bis 18 pCt. Ammoniak, das Synaldoxim,



dessen Natriumsalz viel weitgehender hydrolysirt ist, absorbirt bei 19° nur 10.6 pCt. Ammoniak, verhält sich also auch hier als das schwächere Isomere.

### III. Isomere Ketone und Enole.

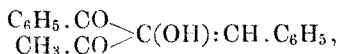
Die beiden Isomeren lassen sich sehr scharf und einfach schon dadurch unterscheiden, dass die Enole stets — obgleich wegen ihrer schwach sauren Natur meist erst durch überschüssiges Ammoniak als Ammonsalze, die isomeren Ketone dagegen unter gleichen Bedingungen nie gefällt werden.

Echtes Dibenzoylaceton, echter Diacetbernsteinsäureester und echter Benzaldiacetessigester sind so indifferent wie die oben be-

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte 29, 2018 [1896/.

schriebenen Diketone; sie werden unter keinen Umständen als Ammonsalze gefällt.

Die Enolform des Dibenzoylacetons,



wird dagegen in ätherischer Lösung, obgleich erst beim längeren Einleiten von Ammoniak als gelbes Ammonsalz ausgeschieden; denn der abgepresste Niederschlag entwickelt mit Natronlauge Ammoniak. Er verliert allerdings das Ammoniak ziemlich rasch, sodass er nicht analysirt werden konnte; hierbei blieb das Enol vom Schmp. 80–85° zurück. Auch unter reinem Aether verschwindet der Niederschlag unter Verlust des Ammoniaks, fällt aber dann beim Wiedereinleiten von Neuem aus. Die sehr schwach saure Natur dieses Enols erklärt auch seine Nichtfällbarkeit aus Benzollösung, sowie die Thatsache, dass es beim Schütteln mit Benzol keine messbaren Mengen Ammoniak absorbiert.

Die Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters sind bekanntlich sehr unbeständig und verwandeln sich langsam von selbst wieder in das Diketon; genau so verhalten sie sich gegen Ammoniak: beim Einleiten des Gases in die frisch bereitete Aether- oder Benzollösung des aus dem Natriumsalze hergestellten Enols entsteht eine kräftige Fällung des Ammonsalzes, die aber rasch verschwindet, auch wenn man länger Ammoniak einleitet. Ebenso ist die Ammoniakreaction in der einige Zeit gestandenen Lösung des Enols verschwunden — in beiden Fällen natürlich, weil das Enol, selbst wenn es als Ammonsalz vorhanden ist, zuerst partiell in freies Enol übergeht und sich alsdann sehr rasch zu indifferentem Keton isomerisirt. In der Benzollösung tritt die Ammonsalzfällung nur unmittelbar nach ihrer Herstellung spurenweise auf; ganz entsprechend der von Knorr nachgewiesenen, sehr raschen Ketisirung in Benzollösung.

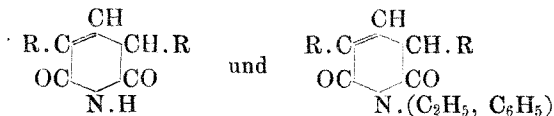
Wie man hieraus sieht, lässt sich die Umwandlung von Enolen in Ketone auch mit der Ammoniakreaction sehr gut verfolgen. Da Letztere eine sehr einfache Reaction ist und die directe Salzbildung der Enolform sichtbar macht, dürfte sie der Eisenchloridreaction in manchen Fällen, namentlich zu Demonstrationszwecken, vorzuziehen sein.

Die Enole aus Benzaldiacetessigester verhalten sich ganz entsprechend; ihre etwas grössere Beständigkeit kommt auch in der etwas grösseren Stabilität der aus Aetherlösung gefällten Ammonsalze zum Ausdruck.

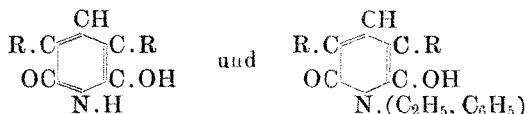
Die beiden Isomeren des Diketohydropyridincarbonsäureesters, sowie die entsprechenden, am Stickstoff äthylirten und phenylirten Ester, die uns von Hrn. Guthzeit freundlichst zur Verfügung

gestellt wurden<sup>1)</sup>, verhalten sich analog, geben aber wegen der stärker sauren Natur ihrer Enolformen noch beständigere Ammonsalze.

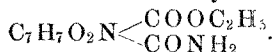
Alle drei Ketoformen, ( $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ),



werden durch Ammoniak nicht gefällt; alle drei Enolformen,



werden durch Ammoniak in Aether oder Benzol sofort als Ammonsalze gefällt; die Enolform des nicht am Stickstoff substituierten Esters liefert trotz ihrer Schwerlöslichkeit in Aether und Benzol doch sofort das schon von Guthzeit beschriebene, ziemlich stabile Ammonsalz; ebenso verhält sich die phenylierte Verbindung. Der äthylirte Ester bildet dagegen ein viel unbeständigeres Ammonsalz; dieses bei  $88^\circ$  schmelzende Enol wurde auch bei längerer Einwirkung des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt in das bei  $184-185^\circ$  schmelzende Monamid des äthylirten Esters,



$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. N 11.03. Gef. N 11.42.

Wie scharf man vermittels der Ammoniakreaction kleine Mengen des Enols von dem Keton trennen kann, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

0.3 g des phenylirten Diketo-Esters wurden mit 0.03 g seiner Enolform gemischt und in Aether gelöst. Das beim Einleiten von Ammoniak ausgefallene Ammonsalz wog nach dem Abfiltriren 0.029 g; also fällt das Enolsalz selbst bei Gegenwart von 90 pCt. Keton vollständig aus.

<sup>1)</sup> Nach der beim Abschluss dieser Arbeit erschienenen, anscheinend sehr gut begründeten Ansicht von Errera (diese Berichte 34, 3700 [1901]) sind die Guthzeit'schen Ketoformen vielmehr als Isoimidkörper mit den Gruppen  $\text{C:NH}$  anzusehen. Trotzdem haben wir die bisherigen Formeln vorläufig des-

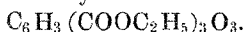
halb nicht abgeändert, weil ja für die Ammoniakreaction in erster Linie die Frage in Betracht kommt, ob Enole oder keine Enole vorliegen. Dagegen möchten wir hier darauf aufmerksam machen, dass eine von Errera als Ammonsalz aufgefasste Verbindung (diese Berichte 32, 781 [1899] und 33, 2977 [1900]), die mit Kali kein Ammoniak entwickelt und sich damit sogar kochen lässt, gerade wegen dieser Eigenschaften kein Ammonsalz sein kann, da alle Ammonsalze, gleichgültig von welcher Säure sie sich ableiten, Ammoniumionen bilden und deshalb durch Alkalien zerstört werden.

Wurde 0.1 g desselben Ketons mit 0.001 g (1 pCt.) seiner Enolform in 10 cem Aether gelöst und nun Ammoniak eingeleitet, so trat immer noch eine sehr starke Trübung ein, die sich bald als Fällung zu Boden setzte. Es ist also 1 pCt. Enol neben 99 pCt. der Ketonform — sicher aber noch weniger — durch die Ammoniakreaction scharf nachzuweisen.

*B. Verhalten von Körpern mit noch nicht (sicher) bekannter Constitution gegen Ammoniak.*

I. Tautomere Ketone und Enole, also Verbindungen, die nicht in zwei isomeren Formen bekannt sind, lassen wenigstens bisweilen unzweideutig durch die Ammoniakreaction erkennen, ob sie Ketone oder Enole sind. Es lässt sich sogar manchmal die labile Enolform als äusserst veränderliche Form nachweisen, wenn man den Ester aus dem Natriumsalz in Freiheit setzt. Dies gilt mit Sicherheit für den sogen. Phloroglucintricarbonsäureester, den

Triketohexamethylentricarbonsäureester,

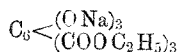


Dieses Condensationsproduct des Malonsäureesters ist an sich absolut indifferent gegen Ammoniak und fixirt auch im Vertheilungsapparat keine Spur Ammoniak, kann also kein Phenol sein, da selbst die schwächsten Phenole erhebliche Mengen von Ammoniak binden, und der echte Phloroglucintricarbonsäureester sogar ein stark saures Phenol sein müsste. Der Ester ist demnach ein Keton und wie seine Muttersubstanz, der Malonsäureester, kein Hydroxylderivat. Die in den Salzen fixirte Enolform lässt sich aber vorübergehend folgendermaassen nachweisen:

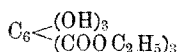
Der Ester wird in 3 Mol.-Gew. Natronlauge unter Kühlung gelöst, im Kältegemisch mit 3 Mol.-Gew. stark gekühlter Salzsäure versetzt und die Fällung sofort mit Aether bei etwa  $-15^{\circ}$  aufgenommen. Leitet man jetzt Ammoniak ein, so entsteht momentan eine starke Fällung, die aber schon nach weniger als einer halben Minute wieder verschwindet und nun auch bei noch so langem Einleiten von Ammoniak nicht mehr entsteht, also zweifellos das nicht isolirbare Ammonsalz des sich äusserst leicht ketisirenden echten Phloroglucintricarbonsäureesters ist. Wählt man unter sonst gleichen Bedingungen Toluol als Lösungsmittel, so erhält man höchstens eine Trübung, niemals aber eine Ammonsalzfällung. Das Enol ketisirt sich also hier, wie in anderen Fällen, in Toluollösung rascher als in ätherischer Lösung.

Man hat also:

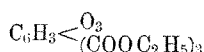
Natriumsalz des echten  
Phloroglucintricarbonsäureesters



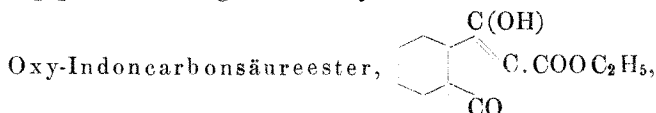
Phloroglucintricarbonsäureester  
labil



Triketohexamethylentricarbonsäureester  
stabil



Dagegen ist der sogen. Diketohydrindencarbonsäureester



also ein Enol, und nicht ein Diketon. Denn der Ester giebt mit Ammoniak in allen Lösungsmitteln sofort eine Fällung des gelben Ammonsalzes; er hält ferner beim Schütteln mit Ammoniak-Toluol 86 pCt. Ammoniak zurück; da aber das ausfallende Ammonsalz an den Wänden des Scheidetrichters haftet und deshalb beim Abziehen des Toluols theilweise zurückbleibt, wird sicher noch mehr — wahrscheinlich also alles Ammoniak — absorbiert. Der Unterschied gegenüber dem sogen. Phlorogucintricarbonsäureester, der gar kein Ammoniak fixirt, ist also der denkbar grösste und nur durch constitutive Verschiedenheit beider Ester zu erklären<sup>1)</sup>.

Diketohydrinden selbst färbt sich in allen Lösungsmitteln und auch im Kältegemisch durch trocknes Ammoniak so rasch roth — unter Bildung von Bindon — dass nicht entschieden werden konnte, ob es ein Keton oder ein Enol ist.

Acetessigester und Benzoylessigester verhalten sich wie Ketone; doch erfordern die Versuche reine Ester, da die käuflichen Präparate stets von sauren Verunreinigungen begleitet werden, die mit Ammoniak reagiren und deshalb anfangs zu Irrthümern führten. Werden die Ester jedoch in die Natrium- bzw. Kupfer-Verbindungen übergeführt und aus diesen vorsichtig unter 0° mit Säure regenerirt, so giebt Benzoylessigester in Aether und Benzollösung mit Ammoniak gar keine Trübung; Acetessigester anfangs ebensowenig, nur beim anhaltenden Einleiten, also bei starkem Ammoniakgehalt der Lösung, bildet sich langsam das bekannte Ammoniakadditionsproduct (ähnlich wie aus Aldehyd beim starken Ueberschuss von Ammoniak Aldehydammoniak entsteht). Beim Schüttelversuch hielt Acetessigester nur 1—2 pCt., also sehr wenig, Ammoniak zurück, wohl nur infolge von nicht vollständig zu entfernenden Verunreinigungen oder neu gebildeten Verseifungsproducten.

$\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester und dessen Methylderivat, die uns von Hrn. Dr. Dieckmann freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, verhalten sich, entsprechend den Resultaten ihres Entdeckers<sup>2)</sup> weit mehr wie Enole. Sie werden aus ätherischer

<sup>1)</sup> Es ist danach zu hoffen, dass Formeln für die Alkalisalze solcher Ester mit Bindung des Metalles am Kohlenstoff (also mit der Gruppe CNa.CO, wie sie sich immer noch bisweilen z. B. diese Berichte 34, 2148 [1901]) vorfinden, nunmehr durchweg durch die Formeln vom Enoltypus C:C(ONa) ersetzt werden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 217, 37.

Lösung ähnlich wie die Enolform des Dibenzoylacetons bei längerem Einleiten gefällt, nicht aber aus Benzol- oder Chloroform-Lösung, wohl weil die sehr unbeständigen Ammonsalze sich in diesen beiden Flüssigkeiten lösen. Ketoexamethylencarbonsäureester reagiren dagegen nicht mit Ammoniak. Das Hexamethylenderivat verhält sich also wie der Triketohexamethylentricarbonsäureester, das Pentamethylenderivat wie der Oxyindoncarbonsäureester, in Uebereinstimmung mit Dieckmann's Bemerkung, dass Sechsringe den Ketontypus, Fünfringe den Enoltypus bevorzugen.

Oxalessigester, durch das Kupfersalz gereinigt, wird unter allen Bedingungen rasch als das schon von W. Wislicenus<sup>1)</sup> beschriebene Ammonsalz gefällt.

In Toluollösung fixirt der Oxalessigester bei 18° beim Schüttelversuch mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak ca. 8 pCt. des Letzteren, verhält sich also wie ein Phenol und dürfte deshalb wohl mindestens partiell als Oxyfumarsäureester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , bestehen.

Ammoniak-Additionsproducte der Metall-Verbindungen der  $\beta$ -Ketonsäureester entstehen sehr leicht; sie enthalten 1 Molekül Ammoniak, das sie aber äusserst leicht wieder verlieren.

#### Ammoniak-Kupferacetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHcu} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{N}.$

Eine Benzollösung von reinem Kupferacetessigester wird durch wenig Ammoniak kaum verändert; bei weiterem Einleiten wird die Lösung heller und scheidet schliesslich in reichlicher Menge ein grünes krystallinisches Pulver ab, das sich in Wasser leicht löst und durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird. Das Ammoniak entweicht so rapid an der Luft, dass die Verbindung schon nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde in reinen Kupferacetessigester zurückverwandelt ist; deshalb musste die Ammoniakbestimmung des rasch abgepressten Productes erheblich zu niedrig ausfallen.

Ber.  $\text{NH}_3$  9.60. Gef.  $\text{NH}_3$  7.0.

Kupferacetessigester nimmt im Ammoniakstrom nicht merklich am Gewicht zu; im Schüttelapparat hält er rund 6 pCt. Ammoniak zurück.

Nickelacetessigester giebt analog eine grüne Ammoniakverbindung von ähnlicher Unbeständigkeit.

Ammoniakkupferbenzoylessigester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHcu} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{NH}_3$  ist dem Derivat des Acetessigesters sehr ähnlich, aber etwas beständiger.

Ber.  $\text{NH}_3$  7.18. Gef.  $\text{NH}_3$  6.5, 7.0.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 788 [1895].

Ammoniakkupferoxalessigester,  $\text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHcu} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NH}_3$  entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische oder benzolische Lösung von Kupferoxalessigester als grüner Niederschlag, der ebenfalls beständiger als Ammoniakkupferacetessigester ist.

Ber.  $\text{NH}_3$  7.22. Gef.  $\text{NH}_3$  6.1, 6.0

Acetylaceton verhält sich wie ein Enol, da es ähnlich der Enolform des Dibenzoylacetons in ätherischer Lösung durch Ammoniak langsam, aber fast vollständig gefällt wird. Dieses Ammonsalz ist, wohl unter Dissociation in seine Componenten, in Toluol löslich, weshalb natürlich in Toluollösung keine Fällung entsteht.

$\alpha$ -Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons, das wir Hrn. L. Wolff<sup>1)</sup> verdanken und das nach dessen Versuchen eine Pseudosäure ist, ist leider in Aether, Benzol und Chloroform so schwer löslich, dass es mit Ammoniak nur eine minimale, nicht isolirbare Fällung giebt.

Dass auch zwischen isomeren Aldehyden und Oxymethylenverbindungen die Ammoniakreaction erwartungsgemäss unterscheiden lässt, geht zufolge der Versuche des Hrn. Pohl aus dem Unterschiede des Verhaltens zwischen Oxymethylencampher und dessen Bromderivat hervor. Ersterer ist ein Enol und giebt deshalb mit Ammoniak in Benzol- und Aether-Lösung ein Ammonsalz; Letzteres ist ein Aldehyd und giebt deshalb, obgleich durch den Eintritt des Broms der saure Charakter der Verbindung, wenn sie ein Enol wäre, gesteigert werden sollte, unter gleichen Bedingungen keine Fällung.

Das Condensationsproduct aus Chloral und Benzol wird von Biltz<sup>2)</sup> als Triphenylvinylalkohol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , angesehen, da es keine Ketonreactionen, sondern — allerdings erst beim Erwärmen — Hydroxyreactionen giebt. Dieser uns von Hrn. Biltz freundlichst zur Untersuchung überlassene Körper giebt jedoch mit Ammoniak auch in ätherischer Lösung keine Fällung und absorbirte auch im Vertheilungsapparate so gut wie kein Ammoniak (gef. 0.5 pCt.) Da nun nach unseren Versuchen alle Enole mit der Gruppe  $\text{C}(\text{OH}):\text{C}$  als Ammonsalze fällbar sind, und die saure Natur dieser an sich sehr schwachen Säuren durch den Eintritt dreier Phenylgruppen eher gesteigert werden sollte, erblicken wir in der Indifferenz des vorliegenden Körpers doch einen Hinweis darauf, dass er nicht Triphenylalkohol, sondern das isomere Triphenyläthanon,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , darstellt, und deuten dessen Reactionen als Hydroxylverbindung, zumal sie erst bei höherer Temperatur und ziemlich träge verlaufen, in dem Sinne, dass sich das Keton unter diesen Umständen langsam in Derivate vom Enoltypus verwandelt.

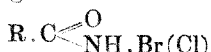
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 296. 242.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 296, 242.

## II. Säureamide.

1. Einfache Säureamide. Echte Carbonsäureamide, wie Benzamid, und echte Sulfonsäureamide, wie Benzolsulfonsäureamid, sind gegen Ammoniak indifferent, auch in ätherischer Lösung. Die Ammoniumsalze sind sogar bei Anwesenheit dissociirend wirkender Lösungsmittel nicht darstellbar. Beim Schütteln mit Ammoniak-Toluol wird kein Ammoniak zurückgehalten. Dass die Säureamide Pseudo-säuren sind, mit sehr geringer Tendenz, in die Salze der echten Säuren, der Isoamide, überzugehen, ist daher nur aus den Verhältnissen bei den folgenden Verbindungen zu schliessen.

2. Bromamide und Chloramide sind nachweislich Pseudo-säuren gemäss den Formeln



freie Bromamide bzw. Chloramide. Salze der Brom- bzw. Chlor-Isoamide.

Dieser Nachweis wurde sowohl durch die Ammoniakreaction, als auch auf elektrochemischem Wege geliefert.

Acetbromamid, das bequem nur nach der inzwischen publicirten Methode von R. Behrend und H. Schreiber<sup>1)</sup> zu gewinnen ist (für deren vorherige Mittheilung wir den Autoren auch hiermit danken), bildet bekanntlich ein Hydrat, das im Exsiccator langsam, bei etwa 40° rasch wasserfrei wird. Dasselbe ist jedenfalls als ein Verbindungsglied zwischen dem echten Amid und dem nur in Salzen beständigen Isoamid gemäss der Formel  $\text{CH}_3.\text{C} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{Br}$  aufzufassen, da es je nach der Art der Wasserabspaltung echtes oder Iso-Amid liefern kann.

Ber. Br 51.3, H<sub>2</sub>O 11.6.

Gef. » 52.0, 52.1, » 11.2, 11.4.

Acetbromamid ist bekanntlich besonders im feuchten Zustande und in Lösung sehr zersetzlich. Hierbei krystallisiren, namentlich leicht beim Verdampfen der ätherischen Lösung an der Luft, aus der gebräunten Mutterlange farblose Nadeln vom Schmp. 138° und saurer Reaction aus. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, nicht hygroskopisch, lassen sich unverändert umkrystallisiren und sind nichts anderes als

Bromwasserstoffsäures Acetamid,  $(\text{CH}_3.\text{CO}.\text{NH}_2)_2\text{HBr}$ .

Ber. C 24.12, H 5.58, N 14.07, Br 40.20.

Gef. » 22.96, » 5.95, » 13.87, » 41.53.

Diese Auffassung wird durch die Spaltungsproducte erwiesen: Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich die berechnete Menge Ammoniak:

2 Mol. NH<sub>3</sub>. Ber. N 14.07. Gef. N 14.00.

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1901, II 1334.



Beim Kochen mit Mineralsäuren entwickelt sich Essigsäure; beim Schütteln, bzw. Kochen mit Silberoxyd wird unter Ammoniakentwicklung Silberacetat gebildet. Vor allem aber erhält man dieselben Krystalle vom Schmp.  $138^{\circ}$  beim Eindunsten von 2 Mol.-Gew. Acetamid mit 1 Mol.-Gew. Bromwasserstoffsäure im Exsiccator.

Acetbromamid und Ammoniak zerstören sich bekanntlich sehr leicht explosionsartig, wenn man Ammoniak über festes Bromamid leitet oder auch Ammoniak zu der wässrigen Lösung des Bromamids, selbst bei guter Kühlung, hinzufügt. In anderen Lösungsmitteln zeigt sich dagegen sehr scharf, dass das Bromamid indirect ein Ammonsalz bildet, also eine Pseudosäure ist. In indifferenten Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Benzol, übt das Ammoniak gar keine Wirkung aus — es entsteht keine Fällung. Leitet man dagegen in die ätherische Lösung des Bromamids im Kältegemisch Ammoniak ein, so bildet sich, jedoch auch nicht momentan, sondern erst nach einigen Secunden, ein weisser, flockiger Niederschlag, das freilich äusserst zersetzliche Isoacetbromamid - Ammonium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{ONH}_4 \\ \text{N} \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$ .

Dasselbe wird schon unter der Fällungsflüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak zerstört, denn wenn man zuviel Ammoniak einleitet, löst sich das Salz unter Zersetzung, und nach einiger Zeit erscheint eine neue Fällung, die jedoch reines Bromammonium ist.

Das zuerst ausgefallene Salz lässt sich bei raschem Arbeiten in der Kälte absaugen und mit Aether auswaschen; beim Trocknen auf der Thonplatte explodirt es jedoch regelmässig selbst bei  $0^{\circ}$  unter Verwandlung in Bromammonium. Dass es die obige Formel besitzt, konnte daher nicht durch Analyse, sondern nur durch sein Verhalten festgestellt werden. Es entwickelt mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak und macht aus Jodkalium Jod frei. Die kalte, wässrige Lösung ist etwas beständiger, zersetzt sich aber auch schon bei Handwärme unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Elektrisches Verhalten des Acetbromamids und seiner Salze. Bei der leichten, spontan beginnenden und rasch fortschreitenden Zersetzung des Acetbromamids in Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff, ist es ganz unmöglich, eine reine Lösung zu erhalten. Auch die aus reinstem Bromamid frisch bereiteten Lösungen reagiren stets sauer und werden beim Stehen, auch bei  $0^{\circ}$ , immer saurer. Frische Lösungen des krystallwasserhaltigen Bromamids bleiben mit Silbernitrat zwar anfangs klar, geben aber doch langsam und in zunehmender Menge beim Stehen eine Fällung von Bromsilber. Diese Verhältnisse mussten bei der Leitfähigkeitsbestimmung in Betracht gezogen werden: Es wurden nur frisch bereitete Lösungen der sorgfältigst ge-

reinigten Präparate gemessen. Alsdann zeigte sich stets eine anfangs sehr geringe, aber mit der Zeit rasch zunehmende Leitfähigkeit, sowohl bei 25°, als auch bei 0°. Diese sehr kleinen Anfangswerthe gehen ausserdem umsomehr zurück, je mehr man das Präparat durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigt, ohne jedoch unter einen Minimalwerth zu sinken. Es ergab sich z. B. für ein nur einmal gereinigtes Bromamid bei  $v_{16}$  und 25°:

|       | Sofort | nach 1 Min. |
|-------|--------|-------------|
| $\mu$ | 0.294  | 0.319       |

für das wiederholt aus Benzol umkrystallisirte Bromamid bei  $v_{16}$  und 25°:

|       | sofort | nach 1 Min. | 2 Min. | 4 Min. | 5 Min. |
|-------|--------|-------------|--------|--------|--------|
| $\mu$ | 0.151  | 0.161       | 0.178  | 0.190  | 0.193. |

Bei 0° verläuft die Zersetzung zwar langsamer, ist aber auch noch deutlich zu verfolgen. Es ergab sich bei  $v_{32}$ :

|       | sofort | nach 1 Min. | 2 Min. |
|-------|--------|-------------|--------|
| $\mu$ | 0.210  | 0.218       | 0.222. |

Die geringe Leitfähigkeit wird also der beim Lösungsvorgang oder schon bei der Isolirung des Bromamids vor sich gehenden Zersetzung, und speciell der gebildeten Bromwasserstoffsäure, zuzuschreiben sein. Deren Menge muss anfangs sehr gering sein, da die betreffenden Lösungen Silbernitrat noch nicht trüben; dass hierin kein Widerspruch liegt, wurde dadurch erwiesen, dass eine Bromwasserstofflösung von  $v_{1000}$  fast dieselbe Leitfähigkeit und ebenso mit Silbernitrat keine sofortige Fällung ergab, genau so wie eine Lösung von Acetbromamid bei  $v_{32}$ .

Dass die gefundenen, sehr kleinen Leitfähigkeitswerthe nicht dem Bromamid als solchem zukommen, wird beim Chloramid eingehender nachgewiesen werden, geht aber auch schon daraus hervor, dass sich aus den bei steigender Verdünnung und für verschiedene Präparate gefundenen Zahlen gar keine Constanten, sondern wechselnde Werthe ergaben, die um so kleiner werden, je reiner das angewandte Bromamid ist. So berechnete sich aus obigen Werthen:

| $v$   | 8         | 16        | 32        |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| $\mu$ | 0.187     | 0.294     | 0.401     |
| K     | 0.0000032 | 0.0000041 | 0.0000038 |

Aus den viel kleineren  $\mu$ -Werthen des reinsten Präparates  $\mu = 0.151$  bei  $v_{16}$  ergibt sich natürlich eine noch kleinere Constante  $K = 0.00000108$ .

Aber selbst wenn man die sicher immer noch zu grosse Affinitätsconstante  $K = 0.00000108$  dem Bromamid zutheilen würde, so würde sich aus derselben eine merkliche Hydrolyse des Natriumsalzes nach

der von Walker auch für sehr schwache Säuren als richtig erwiesenen Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{(1.09 \times 10^{-7})^2}{K}$$

ergeben, nämlich eine Hydrolyse von 0.16 pCt. bei  $v_{16}$ .

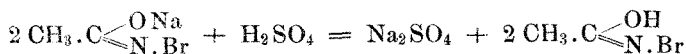
Acetbromamidnatrium oder richtiger Isoacetbromamidnatrium sollte also erheblich hydrolysiert sein; thatsächlich ist es aber nur sehr wenig hydrolysiert. Denn obgleich sich die Hydrolyse nicht quantitativ durch die Esterkatalyse bestimmen lässt, weil das Salz viel zu zersetzlich ist, so zeigt letzteres doch fast die Eigenschaften eines Neutralsalzes. Die Leitfähigkeit wächst mit steigender Verdünnung fast in normaler Weise; der Werth  $\Delta^{1024-32}$  ist ebenfalls fast normal.

| Leitfähigkeit bei 25°.     |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| v                          | 32   | 64   | 128  | 256  | 512  | 1024 |
| $\mu$                      | 68.2 | 70.2 | 72.4 | 74.5 | 76.8 | 80.0 |
| $\Delta^{1024-32} = 11.8.$ |      |      |      |      |      |      |

Auch diese Messungen müssen rasch vorgenommen werden, da die Leitfähigkeit (wohl durch Bildung von Bromnatrium) beim Stehen merklich zunimmt.

Gegen Lakmus reagiert das Salz allerdings schwach alkalisch, aber mit Phenolphthalein kann Acetbromamid mit 1 Mol.-Gew. Natron bei vorsichtigem Arbeiten auf den neutralen Punkt titriert werden (gef. 0.0178 g NaOH, ber. 0.180 g NaOH).

Versuche, das dem Natriumsalz zu Grunde liegende Isoacetbromamid,  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OH})\text{:NBr}$ , wenigstens vorübergehend in dem System



durch allmählichen Rückgang der Leitfähigkeit nachzuweisen, waren erfolglos. Die Werthe waren, auch wenn sie bei 0° möglichst rasch bestimmt wurden, doch nur sehr wenig höher als die des Natriumsulfats, und gingen mit der Zeit nicht zurück. Der kleine Mehrbetrag entsprach fast genau der Leitfähigkeit des bereits etwas zersetzten Bromamids. Die Isomerisation des Isoamids zum echten Amid



erfolgt also unmessbar rasch.

Acetchloramid ist nach A. W. Hofmann's Angaben ebenso schwer zu erhalten als das Bromamid; relativ gute Ausbeute giebt folgendes Verfahren:

In eine Lösung von 5 g Acetamid und 4.8 g Kali in 5 g Wasser werden im Kältegemisch unter Umrühren 6 g Chlor eingeleitet; alsdann lässt man etwa 10 Min. bei 0° stehen, trocknet den ausgeschiedenen

Krystallbrei auf Thonplatten und erhält durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol das Chloramid in Krystallen vom Schmp.  $110^{\circ}$ .

Der Chlorgehalt kann nach raschem Lösen in kalter Jodkaliumlösung und sofortigem Ansäuern durch Filtration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat bestimmt werden; bei langsamem Arbeiten erhält man leicht etwas zu niedrige Werthe.

Ber. Cl 37.97. Gef. Cl 38.30.

Acetchloramid verhält sich fast in jeder Beziehung wie das Bromamid. Es wird also durch Ammoniak nicht aus Benzol- oder Chloroform-Lösung, wohl aber aus ätherischer Lösung als Ammonsalz des Isoamids,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONH}_4) \cdot \text{NCl}$ , gefällt. Wegen der Zersetzlichkeit des Amids muss man das Ammoniak vorsichtig unter guter Kühlung und unter Vermeidung eines Ueberschusses einleiten. Das Ammonsalz, das mit Silbernitrat anfangs kein Chlorsilber giebt, zersetzt sich zwar nicht, wie das Bromderivat, in trockenem Zustande explosionsartig, giebt aber doch so rasch Chlorammonium, dass es auch nicht analysirt werden konnte; doch zeigte es alle, der obigen Formel entsprechenden Eigenschaften.

So wenig völlig trocknes Ammoniak in Benzollösung, auch bei längerem Stehen unter Luftabschluss, mit dem Chloramid reagirt, so rasch bildet sich das Ammonsalz, wenn man in die Benzollösung einen Tropfen gewöhnlichen Aether giebt oder sie auch nur an der Luft stehen lässt.

Die Hoffnung, dass das Chloramid in wässriger Lösung beständiger sein, also kleinere und constantere Leitfähigkeitswerthe geben würde, bestätigte sich nicht; es verhielt sich auch hierin völlig wie das Bromamid und liess sich selbst durch sorgfältigstes fractionirtes Füllen aus Chloroform mit Lignoïn nicht von erheblich geringerer Leitfähigkeit als  $\mu_{32} = 0.5$  bei  $25^{\circ}$  erhalten. Dass diese, mit der Zeit steigenden Werthe, trotz der nicht momentanen Fällbarkeit von Chlorsilber thatsächlich von Spuren Salzsäure herrühren ( $1/1000$ -normal Salzsäure giebt mit Silbernitrat nicht sofort,  $1/2000$ -normal Salzsäure erst nach 10–12 Secunden eine Trübung) ergiebt sich aus Folgendem:

Die Leitfähigkeit einer sehr verdünnten Salzsäure ( $v_{2048} - v_{16384}$ ) wurde bestimmt und die Werthe bei noch höherer Verdünnung durch Extrapolation nach Kohlrausch<sup>1)</sup> bestimmt. Aus der graphischen Darstellung ergiebt sich, dass die spec. Leitfähigkeit des Acetchloramids bei  $v_{32}$  der einer verdünnten Salzsäure von  $v_{20480}$  entspricht. Die Leitfähigkeitszahlen des Acetchloramids bei doppelter bis vierfacher Verdünnung ( $v_{64} - v_{128}$ ) geben hierbei Punkte, die denen der Salzsäure von entsprechend doppelter bis vierfacher Verdünnung sehr nahe liegen. Nur fällt die Curve der specifischen Leitfähigkeit des

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 26, 161.

Chloramids bei steigender Verdünnung nicht ganz so rasch wie die der Salzsäure, weil durch die Selbstzersetzung des Chloramids die Menge Salzsäure in einer solchen Lösung vermehrt wird. Daraus geht hervor, dass mit der Leitfähigkeit des Chloramids thatsächlich nur die einer sehr verdünnten Salzsäure bestimmt worden ist, dass also Acetchloramid an sich ein Nichtelektrolyt ist. Hervorzuheben ist dies deshalb, weil das Natriumsalz dem des Bromamids gleicht, also fast ein Neutralsalz ist.

Phenylacetbromamid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHBr$ , nach Hoogeworff und van Dorp<sup>1)</sup> aus Phenylacetamid (Letzteres nach Purgotti<sup>2)</sup> aus Benzylecyanid) erhalten, wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolz bei  $123-125^0$  und zersetzte sich beim Aufbewahren, besonders an der Luft, langsam von selbst. Die rasch auszuführenden titrimetrischen Brombestimmungen — Lösen in alkalischem Jodkalium, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Titriren des ausgeschiedenen Jods — ergaben folgende Resultate:

Ber. für obige Formel: Br 37.38. Gef. 36.80, 37.05.

Auch das phenylierte Acetbromamid verhält sich gegen Ammoniak im Wesentlichen wie Acetbromamid selbst; es giebt in benzolischer Lösung gar kein Ammonsalz. Hervorzuheben ist aber, dass hier sogar die Fällung aus ätherischer Lösung beim Einleiten von Ammoniak nicht sofort auftritt, wie durch vergleichende Versuche mit echten Säuren unter gleichen Bedingungen constatirt wurde. Erst nach 10—15 Secunden zeigte sich eine Trübung, erst nach 2 Minuten ein deutlicher Niederschlag, woraus deutlich hervorgeht, dass die unter Isomerisation vor sich gehende indirecte Salzbildung der Pseudosäure



im Gegensatz zur directen Addition von Ammoniak an echte Säuren eine merkliche Zeit erfordert.

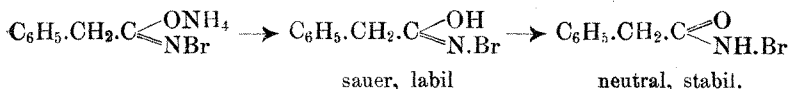
Auch bei der Rückbildung des Bromamids aus dem Natriumsalz des Isobromamids durch Säure beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung, die sich nur durch vorübergehende Bildung des freien Isoamids erklären lässt:

Die sehr schwach alkalisch reagirende Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylacetbromamid in 1 Mol.-Gew. Natronlauge wird durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure mit Phenolphthaleïn als Indicator vorübergehend sauer, die saure Reaction verschwindet aber ziemlich rasch, und schliesslich muss man die Gesamtmenge der Salzsäure hinzufügen, bis die saure Reaction dauernd erhalten bleibt. Die vorübergehende saure Reaction ist also der primären Bildung des sauren

<sup>1)</sup> Rev. trav. chim. 6, 384.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 20, 173—593.

Isoamids zuzuschreiben, das sich sehr rasch zum neutralen Amid zurückisomerisirt:



Trotzdem lässt sich das aus seinen Salzen zuerst gebildete saure Isobromamid nicht in fester Form isoliren; denn concentrirte Lösungen des Natriumsalzes scheiden auch unter Kühlung beim Ansäuern sofort das ursprüngliche Bromamid vom Schmp. 123—125° ab.

Benzbromamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Br}$ , ist noch schwieriger rein zu erhalten; auch ergab die Titration des Bromamids, wohl wegen seines leichten Ueberganges in Brombenzamid, anfangs unbefriedigende Resultate, bis folgendermaassen verfahren wurde: das Bromamid wurde im Scheidetrichter in Chloroform gelöst, sofort wässrige schweflige Säure zugesetzt, wiederholt ausgeschüttelt und das Brom in der wässrigen Schicht nach Wegkochen der überschüssigen schwefligen Säure nach Volhard titirt.

Ber. für obige Formel: Br 40.0. Gef. Br 39.73.

Gegen Ammoniak verhält es sich genau wie die anderen Bromamide als Pseudosäure.

### III. Cyanirte Säureamide oder Acylcyanamide.

#### $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$ .

Dass dieselben Pseudosäuren sind, zeigt sich am deutlichsten am Benzoylcyanamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$ . Dasselbe wurde nach Drechsel's Vorschrift<sup>1)</sup> dargestellt, jedoch nicht vom Schmp. 126°, sondern stets vom Schmp. 143° erhalten, der zweifellos der richtige ist; denn das schön krystallisirende Silbersalz, das zufolge der Analyse rein war,

Ber. Ag 42.46. Gef. Ag 42.58,

ergab, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, ebenso wie das Natriumsalz, sofort ein scharf bei 143° schmelzendes Benzoylcyanamid. Die Reinheit wurde durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen:

Ber. N 19.18. Gef. N 18.93.

Das Cyanderivat ist in wässriger Lösung eine ziemlich starke Säure; wegen der Schmelzpunktsdifferenz wiederholten wir die Leitfähigkeitsbestimmung von Bader und fanden etwas höhere Werthe:

|   |       |       |       |                     |
|---|-------|-------|-------|---------------------|
| v | 38    | 176   | 352   |                     |
| μ | 117.0 | 151.5 | 189.9 | Bader <sup>2)</sup> |
| μ | 124.0 | 161.5 | 202.4 | Dollfus             |
| K | 0.210 | 0.200 | 0.190 |                     |

Die Constante nimmt, wie Bader auch gefunden hat, langsam ab.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 42, 84.    <sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, 307.

Trotzdem danach Benzoylcyanamid in wässriger Lösung ( $K=0.200$ ) noch stärker als Malonsäure ( $K=0.17$ ) ist, also sicher weitgehend in Form der Ionen der echten Säure vom Typus der Isoamide



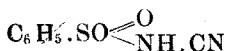
enthalten ist, trotzdem ferner derartige echte starke Säuren durch Ammoniak sofort unter allen Bedingungen Ammonsalze bilden, ist es doch im undissoziierten Zustande eine Pseudosäure zufolge seines Verhaltens gegen Ammoniak: In Benzol- oder Chloroform-Lösung entsteht durch Ammoniak nur eine sehr schwache Trübung, die so gering war, dass sie nach dem Filtriren durch ein trocknes Filter nicht gewogen werden konnte. Das klare Filtrat trübt sich nach einigen Minuten wieder — wohl durch eine minimale Anziehung von Wasser und dadurch bewirkte Salzbildung —, enthält aber noch fast die Gesamtmenge der Pseudosäure unverändert. Das Ammonsalz entsteht sogar in ätherischer Lösung nicht momentan. Es ist ein äusserst beständiges Salz vom Schmp. 187° und ist in Wasser leicht, aber in Benzol und Chloroform fast nicht löslich, trotzdem es in diese Lösung nicht additiv entsteht. Die empirische Formel wurde von Drechsel festgestellt; zufolge seiner Entstehung besitzt es folgende Constitution



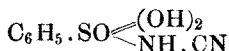
Acetylcyanamid,  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{NH}.\text{CN}$ , nach der Vorschrift von Martens<sup>1)</sup> dargestellt, verhält sich ganz ähnlich. Die in wässriger Lösung ziemlich starke Säure ( $K=0.015$ ) wird durch Ammoniak aus ätherischer Lösung langsam, aber vollständig, dagegen aus Chloroformlösung (in Benzol ist es unlöslich) nicht gefällt, trotzdem das Ammonsalz sehr beständig und in Chloroform unlöslich ist.

Cyanamidokohlensäureester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{NH}.\text{CN}$ , verhält sich ganz genau so; er bildet, trotzdem er in wässriger Lösung stärker als Benzoësäure ist, in Chloroformlösung ebenfalls kein Ammonsalz.

Benzolsulfoncyanamid,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{NH}.\text{CN}$ , krystallisirt nach Hinsberg mit 1 Mol. Wasser, das, wie wir bestätigten, ohne Zersetzung nicht zu entfernen ist und deshalb den Bedingungen für die Ammoniakreaction — Ausschluss von Wasser — nicht genügt. Das Wasser ist zweifellos Constitutionswasser; es liegt wie beim Acetbromamid ein »abnormes Hydrat« vor, oder mit anderen Worten, ein Zwischenproduct zwischen der echten Säure und der Pseudosäure.



Pseudosäure.



Hydrat.



Echte Säure.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem., 17, 4.

## IV. Nitro- und Isonitro-Körper.

Dass echte Nitrokörper durch Ammoniak nicht, Isonitrokörper direct als Ammonsalze aus Aether oder Benzol gefällt werden, ist bereits bekannt. Sehr scharf lässt sich diese für die Bedeutung der Ammoniakreaction fundamentale Thatsache mittelst des Vertheilungsapparates zeigen: Die Vertheilung des Ammoniaks zwischen Benzol und Luft wird durch Zusatz von echtem Phenylnitromethan garnicht geändert; dagegen ist nach Zusatz von 1 Mol. Isonitrophenylmethan — es wurde das beständigere Parabromderivat,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{NO}\cdot\text{OH}$ , verwandt — in der Luft gar kein Ammoniak mehr nachzuweisen, es ist vollständig als Ammonsalz fixirt.

Mit der Ammoniakreaction lässt sich auch bestimmen, ob Nitrokörper, die ähnlich den cyanirten Säureamiden, nur in einer Form bestehen und in wässriger Lösung erheblich dissociirt sind, als solche dem Nitro- oder Isonitro-Typus entsprechen, was bisher unentschieden bleiben musste.

$\omega$ -Nitroacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , besteht bekanntlich nur in einer Form und ist in wässriger Lösung eine ziemlich starke Säure. Es giebt auch in ätherischer Lösung sehr rasch ein Ammonsalz; allein da die Fällung in Benzollösung nur langsam eintritt und erst nach einiger Zeit vollständig wird, trotzdem das einmal gebildete Ammonsalz in Benzol ganz unlöslich ist, wird dadurch das Nitroacetophenon doch mit Sicherheit als ein echter Nitrokörper,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , erkannt, der sich nur durch eine besonders grosse Tendenz zur Ionisationsisomerie auszeichnet und daher in wässriger Lösung, analog der cyanirten Säureamiden, partiell in die Ionen des Isonitrokörpers übergeht.

Nitroaceton  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ , das uns Prof. Harries freundlichst übersandt hat, wird bei gewöhnlicher Temperatur aus allen Lösungsmitteln anscheinend momentan als Ammonsalz gefällt; da diese Reaction aber in Toluollösung bei 15–20° doch nur langsam erfolgt, erweist sich damit das Nitroaceton doch auch als echter Nitrokörper, der sich nur durch sehr grosse Isomerisationstendenz auszeichnet.

Dinitroäthan und Trinitromethan (Nitroform) lassen zwar schon dadurch, dass sie an sich farblos, ihre Salze und Ionen aber gelb sind, erkennen, dass sie als solche echte Nitrokörper sind; wobei Dinitroäthan kaum merkliche, Nitroform äusserst starke Ionisationsisomerie zeigt<sup>1)</sup>. Die Ammoniakreaction, die in ätherischer Lösung sofort, in Benzollösung sehr rasch zu den gut krystallisirten, farbigen Ammonsalzen führt, lässt in scharf getrockneter Toluollösung bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 607, 628 [1899].



niederer Temperatur doch erkennen, dass die Salzbildung nicht momentan, also nicht direct eintritt. Aus einer solchen Dinitroäthanlösung wird in der Kälte primär ein gelbes Oel gefällt, das erst nach 10 Minuten krystallinisch wird; aus einer Nitroformlösung in Toluol (und sogar in absolutem Aether) entsteht durch absolut trocknes Ammoniak im Kältegemisch — was besonders scharf bei etwa  $-50^{\circ}$  in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu beobachten ist — zuerst eine milchige Trübung, sodann ein gelbes Oel und dann erst allmählich das feste Salz. Es bilden sich also primär Ammoniakadditionsproducte unbekannter Art und erst secundär aus diesem die Ammonsalze der Isonitrokörper.

#### V. Nitramine (und sogenannte Isonitramine).

Nitramine und sogenannte Isonitramine oder Nitrosohydroxylamine entsprechen bekanntlich beide der empirischen Formel  $R.N_2O_2H$ ; beide sind auch (zu Folge der anschliessend folgenden Arbeit) in wässriger Lösung Säuren von nicht sehr verschiedener Stärke.

Isonitramine, die wegen ihres einfacheren Verhaltens zu Ammoniak zuerst und nur kurz behandelt seien, können den folgenden drei Structurformeln entsprechen:



Sie sind danach, gleichviel welchem Typus sie wirklich zugehören, in jeder Form Hydroxylverbindungen, also echte Säuren; sie geben deshalb auch, wie am Nitrosophenylhydroxylamin constatirt wurde, unter allen Bedingungen, auch in Benzollösung, direct Ammonsalze.

Echte Nitramine können den folgenden drei Formeln entsprechen:



von denen die erste Formel wie die der echten Nitrokörper, einer Pseudosäure zugehört. Nitramine verhalten sich nun — unerwarteter Weise — gegen Ammoniak indifferent, genau wie die cyanirten Säureamide.

Nitramine sind also in undissociirtem Zustande Pseudosäuren von der Formel  $R.NH.NO_2$ , ihre Salze entsprechen einer der beiden Hydroxylformeln  $R.N_2O.O.Me$ , zwischen denen eine Entscheidung noch nicht getroffen werden kann. Trotzdem sie in wässriger Lösung zu Säuren von recht verschiedener Stärke dissociirt werden, deren Affinitätsconstanten vom sehr schwachen Methylnitramin ( $K = 0.00007$ ) bis zum starken Nitrourethan ( $K = 0.051$ ) steigen, verhalten sie sich gegen Ammoniak doch im Wesentlichen gleichartig.

Methylnitramin, Phenylnitramin, (Diazobenzolsäure), *p*-Nitrobenzyl-nitramin, Nitroharnstoff und Nitrourethan werden sämmtlich zwar durch Ammoniak aus ätherischer Lösung fast momentan, aus Benzol-lösung aber nicht, oder wenigstens sehr langsam, als Ammonsalze ge-fällt. Im letzteren Falle lässt sich also die unter Isomerisation er-folgende indirecte Salzbildung



bisweilen mit dem Auge verfolgen. Vergleicht man gleich concentrirte Lösungen (je 0.02 g in 10 cem Lösungsmittel), so ergibt: Methylnitramin ( $K = 0.00007$  bei  $25^\circ$ ) in Benzol- oder Chloroform-Lösung nur eine minimale, kaum zunehmende Trübung; Nitrobenzylnitramin,  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{NO}_2$ , eine starke Trübung, die bald zur Fällung wird; Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) ( $K = 0.0023$ ) <sup>1)</sup> verhält sich ähnlich; die langsame Bildung des Ammonsalzes aus Benzol- oder Chloroform-Lösung ist von der sofortigen Ausscheidung aus ätherischer Lösung ebenso deutlich zu unterscheiden, als von der so-fortigen Ausscheidung des Ammonsalzes einer etwa gleich starken, aber echten Säure (z. B. Benzoësäure) in Benzol- oder Chloroform-Lösung. Nitroharnstoff ( $K = 0.007$  bei  $20^\circ$ ) verhält sich besonders deutlich als Pseudosäure; er giebt in Benzollösung überhaupt nicht das aus ätherischer Lösung fallende, in Benzol unlösliche Ammon-salz; auch Nitrourethan ( $K = 0.0385$  bei  $20^\circ$ ) ist, obgleich in wässriger Lösung das stärkste Nitramin, doch durch trocknes Am-moniak nicht leicht isolirbar; denn im Gegensatz zur sofortigen Aus-scheidung, auch aus sehr kalter ätherischer Lösung (bei  $-30^\circ$  bis  $-50^\circ$ ) wird Nitrourethan in Benzollösung durch Ammoniak nicht einmal getrübt; erst beim Stehen scheiden sich namentlich an der Oberfläche langsam die schönen, in Benzol unlöslichen Krystalle von Isonitro-urethanammonium aus. Impfen mit festem Salz ist hier, wie in allen übrigen Fällen, ohne jeden Einfluss auf die Ausscheidengeschwindigkeit.

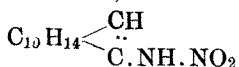
Dass hierbei vor dem echten, in Benzol unlöslichen Ammonsalz ein in Benzol lösliches Ammoniak-Additionsproduct,  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{NH}.\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , gebildet wird, ergab überraschender Weise der Verthei-lungsversuch: Auf Zusatz von 1 Mol.-Gew. Nitrourethan zur Toluollösung von 1 Mol.-Gew. Ammoniak war kein Ammoniak in der zur Vertheilung dienenden Luft mehr zu finden, es wurde so gut wie vollständig (96 pCt.) in der Benzollösung zurückgehalten, trotzdem dieselbe kaum Spuren von festem Nitrourethanammonium ausgeschieden hatte.

Nitramid ist leider in absolutem Aether, Benzol und Chloroform so schwer löslich, dass die Ammoniakreaction in diesen äusserst ver-dünnten Lösungen nicht scharf zu beobachten war. Aus der durch

<sup>1)</sup> S. die folgende Arbeit.

Zusatz von etwas Alkohol hergestellten Lösung in wasserfreiem Aether fällt das sehr unbeständige Ammonsalz  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}.\text{NH}_4$  als dichter, weisser Niederschlag aus. Ueber die Formel des Nitramids lässt sich somit nichts Bestimmtes aussagen. Sicher ist wohl nur, dass das Ammonsalz auf eine hydroxylhaltige Form zu beziehen ist; ob das freie Nitramid gleich seinen organischen Substitutionsproducten seinem Namen entsprechend eine Pseudo-Säure ist, ist zwar wahrscheinlich, aber doch nicht, wie bei jenen, direct bewiesen.

Camphenylnitramin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , ist fast gleichzeitig von Angeli<sup>1)</sup> und von Tiemann<sup>2)</sup> aus Campheroxim durch salpetrige Säure erhalten worden; die von Ersterem als Pernitrosocampher bezeichnete Substanz ist von Letzterem mit grosser Wahrscheinlichkeit als ein Nitramin erwiesen worden, dem die Formel



zugetheilt wird<sup>3)</sup>. Angeli hat dagegen schon früher<sup>4)</sup> die uns interessirende Isomerie aufgefunden, wonach das an sich in Kali nur sehr schwer lösliche, weisse Nitramin vom Schmp.  $43^\circ$  durch alkoholisches Kali in ein Salz verwandelt wird, aus dem durch Säure das gelbe, labile Nitramin vom Schmp.  $57^\circ$  gefällt wird, das sich langsam in das ursprüngliche, höher schmelzende Isomere zurückverwandelt.

Nach unseren Versuchen liegen die Schmelzpunkte etwas anders: das ursprüngliche, stabile Nitramin schmolz stets schon bei  $39^\circ$ , das labile Isomere schmolz dagegen, weil es bei höherer Temperatur noch rascher in die niedriger schmelzende Form übergeht, stets unscharf, indess immer wesentlich höher, als Angeli angiebt, nämlich zwischen  $65^\circ$  und  $70^\circ$ . Dass das letztere Isomere das direct salzbildende ist, zeigt auch hier die Ammoniakreaction sehr deutlich. Nur dieses giebt sofort und direct auch in Benzollösung, eine starke Fällung des Ammonsalzes, welches in Wasser leicht löslich ist, mit Natronlauge Ammoniak entwickelt und durch Säuren dasselbe Nitramin vom Schmp.  $65\text{--}70^\circ$  regenerirt. Das Ammonsalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}.\text{ONH}_4$ , selbst ist ziemlich unbeständig; lässt man z. B. die Fällung unter Aether einige Zeit stehen, so verschwindet sie wieder, und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das stabilere Nitramin vom Schmp.  $39^\circ$ .

Analyse des rasch abgepressten Ammonsalzes:

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber.  $\text{NH}_3$  7.93. Gef.  $\text{NH}_3$  8.34, 8.21.

Das stabile Nitramin, das schon in Natronlauge viel schwerer löslich ist, giebt in Aetherlösung gar kein Ammonsalz. Ferner zeigen sich zwischen den beiden Isomeren genau dieselben Unterschiede wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1077 [1895] und Gazz. chim. 25, 406.

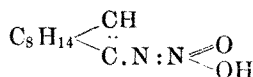
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1079 [1895]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2810 [1896].

<sup>4)</sup> Gazz. chim. 26, II, 32 und Att. Linc. 1895, II, 255.

zwischen echten Nitrokörpern und Isonitrokörpern: Das in den Salzen bestehende, an sich labile Nitramin giebt, wie die Salze selbst, die Eisenchloridreaction; es reagirt, obgleich langsam, mit Brom — kurz, es zeigt die Reactionen der Isonitrokörper. Das stabile Nitramin erscheint durch den Mangel dieser Reaction als echter Nitrokörper. Danach ist Folgendes festgestellt: Die Salze können, worauf schon Angeli hinwies, nicht der Formel des stabilen Nitramins entsprechen; und wenn Tiemann (l. c. S. 2812) die von ihm bereits discutierte Structurverschiedenheit auf Grund der Molekularrefraction verwirft, so zeigt sich darin wiederum nur, wie trügerisch derartige, auf dem optischen Verhalten basirte Schlüsse bei Stickstoffverbindungen sein können. Das stabile Nitramin ist sicher eine Pseudosäure, und das labile Nitramin der erste Repräsentant der hydroxylhaltigen echten Säuren. Dennoch ist nicht anzunehmen, dass die Beziehungen zwischen den beiden Isomeren durch die einfachsten Typen  $R.NH.NO_2$  und  $R.N:NO.OH$  dargestellt werden, da ja aus keinem einzigen echten Nitramin von der ersten Formel die Hydroxylverbindung der zweiten Formel isolirbar ist, und es deshalb nicht einzusehen wäre, dass gerade die Gruppe  $C_{10}H_{16}$  die labile Form existenzfähig machen sollte. Deshalb ist eine gleichzeitige Atomverschiebung innerhalb dieser Gruppe anzunehmen. Da nun nach Angeli das stabile Isomere die Gruppe  $:CN_2O_2$  enthält, die in  $:C:N.NO_2$  aufzulösen ist, so erhält man, unter Modification der Tiemann'schen Auffassung, für die beiden Isomeren folgende Formeln, die mit ihrem Gesamtverhalten übereinstimmen:



Stabiles Nitramin, Pseudosäure.



Labiles Nitramin, echte Säure.

Hiernach gehen also die beiden Isomeren nicht durch einfache Verschiebung des Wasserstoffs innerhalb der Gruppe  $N_2O_2H$  hervor, sondern der Wasserstoff wird an eine entferntere Stelle des Moleküls fixirt und macht dadurch die hydroxylhaltige Nebenform relativ stabiler. Durch diese Formel wird zugleich ausgedrückt, dass die echte Säure, wie die Isonitrokörper, eine durch Brom nachweisbare Doppelbindung enthält.

## VI. Oximidoketone, $R.CO.C(:N.OH).R$ .

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. Barth.)

Dass die meisten Oximidoketone gleich der Violursäure Pseudosäuren sind, ist gerade für diese Körperklasse durch die abnormen Beziehungen zwischen ihren Affinitätsconstanten und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze besonders scharf nachgewiesen worden. Trotzdem

bilden diese meist farblosen oder nur schwach farbigen Wasserstoffverbindungen — wohl weil sie auch als Pseudosäuren Hydroxylverbindungen sind und deshalb direct Ammoniak addiren können — mit wenigen Ausnahmen selbst bei sehr tiefen Temperaturen direct farbige Ammonsalze. Dies gilt für Methyloximidopyrazolon, Methylphenyloximidopyrazolon, Isonitrosothiohydantoïn, Isonitrosodiketohydrinden, Acetamidonaphtochinonoxim, Phenanthrenchinonoxim, Isonitrosodiketohydrinden und Violursäure in Toluollösung sogar bei Kühlung durch flüssige Luft: Leitet man z. B. Ammoniak auf die durch flüssige Luft gekühlte bezw. erstarrte Toluollösung von Violursäure oder Isonitrosodiketohydrinden, so tritt zwar, so lange das Ammoniak fest ist, keine Reaction ein; lässt man aber die Temperatur bis zur Verflüssigung des Ammoniakschnees steigen, so lösen sich beim Durchschütteln der beiden, nicht mischbaren Schichten die betr. Oximidoketone im flüssigen Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe und bleiben beim Verdunsten als rothe Salze zurück. Auch das Natriumsalz löst sich mit grüner Farbe in flüssigem Ammoniak. — Bei Anwendung von Chloroform oder Aether als Lösungsmittel werden ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Dagegen erweisen sich von Oximidoketonen folgende durch Indifferenz gegen Ammoniak als Pseudosäuren:  $\alpha$ -Benziloxim vom Schmp.  $138^{\circ}$  (das übrigens durch Oximierung des Benzils bei gewöhnlicher Temperatur nicht in nennenswerther Menge, sondern erst bei etwa  $-15^{\circ}$  nach Ansäuern der auf Zimmertemperatur erwärmten alkalischen Lösung, und zwar sofort krystallinisch erhalten wurde, und nach zweimaligem Auslaugen mit Benzol und Umkrystallisiren aus 30-procentigem Alkohol constant schmolz), sowie Isatoxim und Aethylisatoxim werden alle drei zwar aus ätherischer Lösung fast momentan als gelbe, pulverige Ammonsalze gefällt, die in Benzol unlöslich sind, aber trotzdem in Benzollösung durch Ammoniak nicht angegriffen. Chinonmonoxim wird sogar nicht nur aus Benzollösung durch Ammoniak nicht gefällt, sondern selbst aus ätherischer Lösung erst allmählich in Form der hellgrünen Blätter des Ammonsalzes niedergeschlagen.

Trimethylamin als Reagens auf Pseudosäuren an Stelle des Ammoniaks zu verwenden, schien deshalb in manchen Fällen zweckmässiger zu sein, weil dabei jede secundäre Wirkung durch Bildung von Anlagerungsproducten vom Typus des Aldehydammoniaks ausgeschlossen sein würde. Diese Erwartungen haben sich aber deshalb nicht erfüllt, weil sehr viele Trimethylammoniumsalze in Aether und auch in Benzol löslich sind, sodass man meist kaum entscheiden kann, ob directe oder indirecte Salzbildung vorliegt. So werden z. B. die meisten Nitramine durch Trimethylamin weder aus Aether noch aus

Benzollösung gefällt — nur Nitrourethan und Phenylnitramin geben in diesen Lösungen Fällungen: so giebt Nitrosophenylhydroxylamin zwar in Aether, nicht aber in Chloroform oder Benzol eine Fällung des Trimethylammonsalzes, weil sich Letzteres in diesen beiden Flüssigkeiten sehr leicht löst.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse. Alle, auch die schwächsten echten Säuren, wie Phenole und Oxime, bilden wenigstens partiell direct Ammonsalze unter solchen Bedingungen, unter denen Aldehyde und Ketone mit Ammoniak nicht reagiren. Insbesondere geben Pseudosäuren mit trockenem Ammoniak nicht, oder wenigstens erst langsam, Ammonsalze. Die Ammoniakreaction ist deshalb eine sehr scharfe und allgemein anwendbare Methode zum Nachweis von Pseudosäuren; sie ist zur Constitutionsbestimmung von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie (cyanirte Säureamide, Nitramine) der elektrochemischen Methode überlegen, da nur sie gestattet, gewisse Stoffe, obgleich sie in wässriger Lösung zu ausgesprochenen, sogar starken Säuren dissociirt sein können, doch im undissociirten Zustande als indifferente Substanzen, also als Pseudosäuren, zu erkennen. Die Anwendung der Ammoniakreaction auf die einzelnen tautomeren oder isomeren Körperklassen hat Folgendes ergeben:

#### I. Tautomere bzw. isomere Ketone und Enole:



Alle Enole (aus Dibenzoylacetone, Diacetylbernsteinsäureester, Benzaldehydacetessigester, Diketohydropyridincarbonsäureestern, Oxymethylencampher) werden unter gewissen Bedingungen als Ammonsalze gefällt, unter welchen die isomeren Aldehyde oder Ketone intact bleiben. Bei genügender Stabilität beider Formen lassen sich dieselben durch die Ammoniakreaction quantitativ trennen. Bei sogen. Ketopentamethylenderivaten ist die Enolform, bei Ketohexamethylenderivaten die Ketoform bevorzugt: sogen. Diketohydrindendicarbonsäureester ist höchst wahrscheinlich Oxy-Indoncarbonsäureester, umgekehrt sogen. Phloroglucintricarbonsäureester sicher Triketohexamethylentricarbonsäureester, zumal der echte Phloroglucintricarbonsäureester als intermediäres Product aus den Salzen gebildet wird. Acetessigester und Benzoylessigester verhalten sich wie Ketone, Oxalessigester wie ein Enol. Die Metallderivate dieser Ester geben lockere Ammoniakadditionsproducte von unbestimmter Constitution. Der sogen. Triphenylvinylalkohol ist nach der Ammoniakreaction als Triphenyläthanon anzusehen.

II. Säureamide sind sämmtlich Pseudosäuren; sie entsprechen im festen und undissociirten Zustande der allgemein üb-

lichen Formel  $R.CO.NH.X$ , als Alkalisalze der Formel  $R.C(OMe):N.X$ . Die freien echten Säuren, die Isoamide  $R.C(OH):N.X$ , haben sich im festen Zustande nie, in einigen Fällen (z. B. Phenylacetbromamid) jedoch als primäre Producte der Einwirkung von Säuren auf die Isoamidsalze vorübergehend nachweisen lassen. Die Tendenz dieser Pseudosäuren, in Salze bezw. Ionen der echten Säuren überzugehen, wächst mit zunehmender Negativität der Gruppe X.

1. Einfache, nicht substituirte Carbonsäureamide ( $X = H$ ) sind Pseudosäuren mit minimaler, Sulfonsäureamide Pseudosäuren mit etwas grösserer Tendenz zur (indirecten) Salzbildung.

2. Bromamide und Chloramide,  $R.CO.NHBr(Cl)$ , sind sowohl zufolge der Ammoniakreaction als auch zufolge abnormer Beziehungen zwischen ihrer (unbestimmbar kleinen) Affinitätsconstanten und der (unbestimmbar kleinen) Hydrolyse ihrer Natriumsalze »Pseudosäuren ohne Ionisationsisomerie«; sie werden weder durch Wasser noch durch Ammoniak allein, sondern erst in dissociirend wirkenden Lösungen, oder durch Basen gleichzeitig ionisirt und isomerisirt.

c) Cyanirte Säureamide (Acylecyanamide),  $R.CO.NH.CN$ , sind zufolge ihrer Indifferenz gegen trocknes Ammoniak an sich ebenfalls Pseudosäuren; da sie aber in wässriger Lösung als ausgesprochene Säuren erscheinen, besitzen sie (ähnlich wie die Violursäure und andere Oximidoketone, wie Nitroaceton und Nitroform u. s. w.) mehr oder minder starke Tendenz zur Ionisationsisomerie.

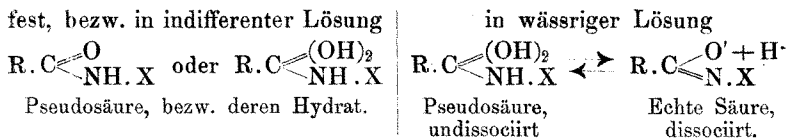
III. Nitramine  $R.NH.NO_2$  sind entsprechend dieser Formel ebenfalls Pseudosäuren (im Gegensatz zu den sogenannten Nitrosohydroxylaminen) mit ähnlicher Tendenz zur Ionisationsisomerie wie die cyanirten Säureamide. Die festen, undissociirten Körper  $R.NH.NO_2$  bilden also in wässriger Lösung partiell structurisomere Ionen vom Hydroxyltypus  $R.N_2O + H$ , und durch Alkalien die entsprechenden Salze  $R.N_2O.OMe$ . Nur vom Camphenylnitramin ist die isomere echte Säure vorübergehend in freiem Zustande zu erhalten.

IV.  $\alpha$ -Oximidoketone  $R_1.CO.C(:N.OH).R_2$ , bilden als Hydroxylverbindungen meist anscheinend direct Ammonsalze; einige derselben (z. B. Synbenzioxim, Isatoxim, Chinonoxim) geben sich jedoch auch durch Indifferenz gegen Ammoniak als Pseudosäuren zu erkennen.

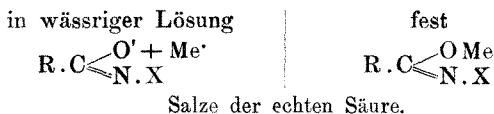
Pseudosäuren geben bisweilen (z. B. gewisse Nitramine) mit Ammoniak erst Additionsproducte, ehe sie sich in Ammonsalze umlagern. Diese Ammoniakadditionsproducte entsprechen wahrscheinlich den sogenannten abnormen Hydraten, die sich bei gewissen Pseudosäuren isoliren lassen und als Verbindungsglieder bei der Isomerisation der Pseudosäuren zu den Ionen der echten Säuren in wässriger Lösung eine Rolle spielen. Danach lassen sich diese Verhältnisse z. B. für

cyanirte Säureamide (und ähnlich auch für Nitramide) folgendermaassen darstellen:

#### Wasserstoffverbindung



#### Alkaliverbindung



Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass der Zustand des undissoziierten Antheils in wässriger Lösung meist noch unbekannt ist, da derselbe nicht nur, wie oben, der Einfachheit wegen angenommen wurde, aus Pseudosäure bzw. ihrem Hydrat, sondern auch aus echter Säure, oder endlich, was vielleicht am wahrscheinlichsten ist, aus einem Gemisch aller drei Formen bestehen könnte.

### 38. A. Hantzsch: Affinitätsconstanten einiger Nitramine und Isonitramine.

(Eingegangen am 23. December 1901.)

Während die Stärke der meisten Nitramine bekannt ist<sup>1)</sup>, liegen analoge Versuche über Isonitramine noch gar nicht vor; damit fehlte es auch an einem Vergleich zweier isomerer Nitramine und Isonitramine hinsichtlich ihrer Natur als Säuren. Diese Lücke sei hiermit durch Wiedergabe einiger, schon vor geraumer Zeit von Hrn. Dr. M. Buchner auf meine Veranlassung ausgeführter Messungen ausgefüllt, die sich auf Diazobenzolsäure (Phenylnitramin), das ihr isomere Nitrosophenylhydroxylamin (Phenylisonitramin) und auf Nitrosobenzylhydroxylamin beziehen. Die Zersetzlichkeit der beiden erst erwähnten Stoffe erforderte besondere Vorsichtsmaassregeln.

Phenylnitramin hat bereits Bamberger<sup>2)</sup> messen lassen; die von ihm verwandten Präparate zersetzten sich jedoch schon während des Versuches unter Bildung von salpetriger Säure so erheblich, dass die Leitfähigkeit stark zunahm und eine einigermaassen befriedigende Constante überhaupt nicht zu berechnen gestattete.

<sup>1)</sup> Baur, Zeitschr. phys. Chem. 25, 409.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 471 [1893].