Diesen Bestimmungen zufolge ist das Nitramid ebenso wenig wie die untersalpetrige Säure eine starke Säure, wie Thiele²¹⁾ meint, sondern eine sehr schwache Säure. Das geringe Leitvermögen macht auch hier die Bestimmung einer Dissociationsconstanten unmöglich. Immerhin sind die Werthe für Nitramid ($u \infty 2$) kleiner als die für untersalpetrige Säure ($u \infty 3$). Letztere ist also etwas stärker als ersteres. Im Unterschiede zur untersalpetrigen Säure bleibt aber die Leitfähigkeit beim Nitramid unter dem Einflusse des Wechselstromes constant. Nitramid ist also auch hiernach im freien Zustande erheblich beständiger als untersalpetrige Säure.

Umlagerungsversuche waren bei der Isomerie der zwei Verbindungen $H_2N_2O_2$ zumal bei ihrer in vieler Hinsicht doch bedeutenden Aehnlichkeit (Löslichkeitsverhältnisse, Stärke u.s. w.) wenigstens angezeigt. Zahlreiche zu diesem Zweck angestellte Versuche — untersalpetrige Säure wurde aus Benzol, Chloroform, Acetylchlorid umkrystallisirt; Nitramid wurde in ätherischer Lösung mit Jod, Salzsäure, Ammoniak behandelt — führten jedoch bisher nicht von der einen zur anderen Verbindung.

Die hier ermittelten Thatsachen werden in der folgenden Abhandlung zur Begründung einer neuen Auffassung der Isomerie zwischen untersalpetriger Säure und Nitramid herangezogen werden.

Zur Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$;

von *A. Hantzsch*.

Die vorausgehende Untersuchung über die untersalpetrige Säure und über ihren Vergleich mit dem ihr isomeren sogenannten Nitramid ist durch dieselben allgemeineren theoretischen Anschauungen hervorgerufen worden, welche mich nach Entdeckung der zwei isomeren Diazometallsalze $R.N_2OMe$ zur Begründung der Stereochemie der Diazokörper geführt haben. Dieselben

²¹⁾ Diese Annalen **288**, 267.

principiellen Bedenken, welche gegen die ursprüngliche Auffassung der den normalen Diazotaten isomeren Isodiazotate als primäre Nitrosaminsalze $RNK.NO$ und damit gegen die Structur-isomerie beider Reihen geltend gemacht werden mussten¹⁾, bestehen auch hinsichtlich der Deutung der sogenannten primären Nitraminsalze $R.N_2O_2Me$ und der sogenannten primären Nitramine $R.N_2O_2H$ gemäss den Structurformeln $R.NK.NO_2$ und $R.NH.NO_2$, vor allem auch der von J. Thiele entdeckten merkwürdigen Verbindung $N_2O_2H_2$ als Nitramid $NH_2.NO_2$.

Zufolge der ausgezeichneten Experimentaluntersuchung Thiele's²⁾ wird Urethan in Nitrourethan, dann in nitrocarbaminsaures Kalium und endlich in Nitramid verwandelt gemäss folgender Formeln und Umsetzungen:

Die letzte Verbindung wird somit für ein Structurisomeres der untersalpetrigen Säure, die Isomerie selbst für einen eigenthümlichen Fall rein anorganischer Structurverschiedenheit erklärt.

Die Anschauungen, auf Grund welcher zunächst für die sogenannte Diazobenzolsäure $C_6H_5.N_2O_2H$ an Stelle der Phenylnitramin-formel $C_6H_5.NH.NO_2$ die hydroxylhaltige Formel $C_6H_5(N_2O).OH$ befürwortet wurde, sind von Thiele in seiner später publicirten Arbeit anscheinend nicht getheilt, weil nicht berücksichtigt worden; sie dürften sich aber seitdem überall bestätigt haben. Um sie auf die sogenannten primären Nitramine und das sogenannte Nitramid zu übertragen, seien sie etwas präciser in den folgenden zwei Sätzen zusammengefasst:

1) Die nicht sauren Verbindungen CH_4 und NH_3 werden durch Einführung sogenannter negativer, sauerstoffhaltiger (an sich ebenfalls nicht saurer) Gruppen, wie $COOC_2H_5$, CO , NO , NO_2 , u. a. an sich nicht zu Säuren. Wenn derartige Körper

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1702.

²⁾ Diese Annalen **288**, 267.

scheinbar als Säuren fungiren, so leiten sich diese Säuren bezw. Salze vielmehr von einem hydroxylhaltigen Isomeren des ursprünglichen Substitutionsproductes ab. Derartige Salze enthalten also entgegen der früher allgemein herrschenden Annahme das Metall nicht am Kohlenstoff bezw. Stickstoff, sondern am Sauerstoff gebunden.

2) Structurisomerie, bezw. die Existenz von scharf gesonderten Isomeren mit verschiedener Atomverkettung ist bei anorganischen Molekülen bezw. im anorganischen Theile organischer Moleküle noch niemals sicher nachgewiesen worden. Wohl aber ist Stereoisomerie, bezw. die Existenz scharf gesonderter Stereoisomere bei rein anorganischen Molekülen nachgewiesen worden.

Dem Satze 1) würde also im vorliegenden Falle die Existenz von Salzen mit der Gruppe $NK.NO_2$, dem Satze 2) die Existenz der Verbindung $NH_2.NO_2$ als eines Structurisomeren der untersalpetrigen Säure $HO.N:N.OH$ widersprechen.

1. Nachweis des ersten Satzes.

A. Für Kohlenstoffverbindungen (Methanderivate).

a. Die salzartigen Verbindungen, welche sich von Polyketonen und Ketonsäure-(Aldehydsäure-)Aethern ableiten, enthalten nach den neuesten Untersuchungen verschiedener Forscher nicht die Gruppe $CHNa.CO$, sondern die Gruppe $CH:CONa$, also das Metall am Sauerstoff, nicht am Kohlenstoff³⁾. Dargestellt ist dies durch die Isolirung der zwei Isomeren von folgenden Eigenschaften.

Echtes Keton (bezw. Aldehyd)	Echtes Enol (Hydrat)
$-CH_2-CO$	$-CH=C(OH)$
indifferent	sauer (salzbildend).

³⁾ Die von W. Wislicenus aufgefundenen interessanten isomeren Salze des Phenylformyllessigäthers sind nach meiner von jeher geltend gemachten Ansicht, die auch Wislicenus als eine Möglichkeit anführt, nicht structurisomer, sondern stereoisomer, wonach in beiden Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden sein dürfte.

b. Die salzartigen Verbindungen, welche sich von den Nitroäthanen ableiten, enthalten gemäss der zuerst von Michael, sodann von J. U. Nef höchst wahrscheinlich gemachten Ansicht nicht die Gruppe $CHNa.NO_2$, sondern die Gruppe $(CHNO)ONa$ (deren Structur unten erörtert werden wird). Bewiesen ist dies aber auch hier erst durch die Entdeckung der zwei isomeren Phenylnitromethane⁴⁾.

Echter Nitrokörper	Iso-Nitrokörper
$C_6H_5CH_2.NO_2$	$C_6H_5(CHNO).OH$
indifferent	sauer (salzbildend).

Das Metall befindet sich also auch hier nicht am Kohlenstoff, sondern am Sauerstoff.

B. Nachweis für Stickstoffverbindungen (Ammoniakderivate).

c. Die salzartigen Verbindungen, welche ursprünglich als „primäre Nitrosaminsalze“ $R.NNa.NO$ angesehen wurden (die Isodiazotate), entsprechen, wie jetzt auch von ursprünglichen Gegnern meiner Auffassung zugegeben wird, vielmehr der Formel $R.N:N.ONa$; sie sind Diazotate und enthalten also das Metall nicht am Stickstoff, sondern ebenfalls am Sauerstoff. Der Beweis hierfür hat allerdings nicht direct, wie bei den obigen Kohlenstoffverbindungen, geführt werden können; denn von den zwei denkbaren Isomeren

⁴⁾ Hantzsch und O. W. Schultze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 699. Dies ist gegenüber der Aeusserung Nef's (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1218) hervorzuheben, wonach diese Entdeckung nur als eine Bestätigung seiner Ansichten hingestellt wird. Erst durch die Isolirung der zwei Isomeren ist es auch bewiesen, dass die gewöhnlichen freien Nitrokörper anders constituirt sind als ihre Salze. Sehr bemerkenswerth und richtig erscheint aber die von Nef begründete Auffassung der Metallcyanide, bezw. seiner Formel für das Cyankalium $C:N.K$ auch für die hier entwickelten Gesichtspunkte. Wie sich das Metall, wenn es die Wahl hat zwischen C, N und O, an den O bindet, so bindet es sich danach, wenn es die Wahl hat nur zwischen C und N, an den N — also stets an das negativste Metalloid.

Echtes Nitrosamin
R.NH.NO

Iso-Nitrosamin (Diazohydrat)
R.N : N.OH

hat das erstere, welches den obigen Analogien nach indifferent sein müsste, nicht isolirt werden können. Wohl aber ist die Hydratformel der „Isodiazohydrate“ indirect durch das Verhalten der Isodiazosulfonate $R.N : N.SO_3Me$ und Isodiazocyanide $R.N : N.CN$ nachgewiesen, welche dieselben typischen Reactionen, nicht aber wie die Hydrate ein bewegliches Wasserstoffatom besitzen, und deshalb unmöglich auf den Nitrosamintypus bezogen werden können.

d. Der vierte Fall umfasst die hier zu behandelnden sogenannten primären Nitraminsalze, welche bisher fast stets als wirkliche Nitraminsalze $R.NNa.NO_2$ angesehen wurden. Allein da in den drei vorangehenden Gruppen sich das Metall stets an den Sauerstoff stellt:

so dürfte dies auch für die vierte Gruppe gelten:

Das heisst: die sogenannten primären Nitraminsalze sind ebenso höchst wahrscheinlich Salze von Diazoxyhydraten, wie die sogenannten primären Nitrosaminsalze als Salze von Diazohydraten betrachtet werden müssen.

Diese zunächst für die Salze geltende Formel dürfte aber mit Rücksicht auf die von O. W. Schultze und mir bei den Nitroparaffinen entdeckten Verhältnisse auch für die freien primären Nitramine gelten — nämlich auf Grund der Parallele zwischen den in zwei Isomeren existirenden Phenylnitromethanen und dem bisher einzig bekannten sogenannten Phenylnitramin, der Diazobenzolsäure.

Beim Phenylnitromethan besteht:

- I. $C_6H_5(CH)H.NO_2$, echtes Phenylnitromethan, indifferent.
- II. $C_6H_5(CHNO).OH$, Iso-Phenylnitromethan, sauer.

Durch Substitution von CH durch N sollten zwei analoge isomere Phenylnitramine $C_6H_5N_2O_2H$ hervorgehen:

- I. $C_6H_5NH.NO_2$, echtes Phenylnitramin, indifferent.
- II. $C_6H_5(N_2O).OH$, Iso-Phenylnitramin, sauer.

Diese Isomerie existirt nun zwar hier ebenso wenig, wie bei den Verbindungen $C_6H_5.N_2OH$ (vergl. hierzu die Entwicklungen des Satzes 2); allein die einzig bekannte „Diazobenzolsäure“ ähnelt als direct salzbildende Substanz dem sauren Iso-Nitromethan; sie wird also die von mir von jeher befürwortete hydroxylhaltige Formel II des Benzol-Diazoxyhydrats besitzen, die auch in ihren Salzen anzunehmen ist und die auch von den Gegnern dieser Anschauung als sogenannte tautomere Nebenform (z. B. wegen der Existenz eines Aethers $C_6H_5(N_2O)OCH_3$) nicht entbehrt werden kann⁵⁾.

Jedenfalls sind damit auch die Formeln $COOC_2H_5.NH.NO_2$ für Nitrourethan und $COOK.NK.NO_2$ für nitrocarbaminsäures Kalium mindestens höchst unwahrscheinlich, keinesfalls aber bewiesen. Dieselben bilden aber eines der wichtigsten Fundamente für die Auffassung der aus ihnen hervorgehenden Verbindung $N_2O_2H_2$ als Nitramid $NH_2.NO_2$.

⁵⁾ Dass die Bildung wirklicher secundärer Nitrokörper $C_6H_5NR.NO_2$ aus der Diazobenzolsäure für die Formel dieser tautomeren Verbindung gar nichts beweist, sondern nur die Tautomerie derselben darthut, dürfte auf Grund der neueren Untersuchungen über die Isomerie der Keton- und Enolverbindungen, der Nitroäthane, der Isodiazohydrate u. s. w. wohl fast allgemein zugegeben werden. Dies ist überhaupt nur deshalb zu erwähnen, weil Hr. Bamberger diese seine ursprüngliche Auffassung der Diazobenzolsäure als Phenylnitramin gegenüber der von mir neuerdings gestützten Hydroxylformel auf nicht weniger als sieben angeblich „strenge Beweise“ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2601—2611) gründet. Ich brauche dieselben, sowie den Inhalt der ganzen Abhandlung nicht im Einzelnen zu widerlegen. Auch hierfür bleibt in Geltung, was sich bei der Chemie der Diazokörper bestätigt hat: die Structur an sich mehrdeutiger Atomgruppierungen lässt sich durch rein chemische Reactionen überhaupt nicht eindeutig bestimmen, sondern nur mit Rücksicht auf Isomerieverhältnisse und mit Hülfe physikalisch-chemischer Methoden.

2. Nachweise für den zweiten Satz.

Das zweite Bedenken gegen die Nitramidformel richtet sich gegen die aus ihr folgende und von Thiele auch gefolgerte Annahme einer „anorganischen Structurisomerie“ zwischen dem Nitramid $\text{NO}_2\text{.NH}_2$ und der untersalpetrigen Säure HO.N:N.OH , zweier trotz ihres leichten Zerfalls in Wasser und Stickoxydul doch scharf von einander gesonderter Verbindungen. Hierzu vorerst ein kurzer historischer Rückblick.

Veranlasst durch die dominirende Rolle der Structurisomerie bei den Verbindungen des Kohlenstoffs hat man bekanntlich zuerst jede neue Isomerie (mit Ausnahme der optischen) ebenfalls auf verschiedene Atomverkettung zurückführen wollen. Allein diese Versuche sind gerade da, wo es sich um gesonderte, nicht gewissermassen in einander überfließende Isomerien bei anderen Elementen handelte, bisher entweder nicht erfolgreich gewesen, oder häufiger direct gescheitert. Alsdann hat statt der angeblichen Structurisomerie vielmehr Stereoisomerie nachgewiesen werden können. Ich erinnere an die gegenüber der normalen Oximformel R.CH:NOH den Isoximen zuerst zugeschriebene Formel

an die gegenüber der normalen Diazoformel R.N:N.OH den Isodiazotaten zugeschriebene Nitrosaminformel R.NH.NO ; ferner an die angebliche Structurisomerie zwischen den labilen und stabilen Verbindungen $\text{RN}_2\text{SO}_3\text{Me}$, wonach nur die letzteren Diazosulfonate $\text{R.N:N.SO}_3\text{Me}$, die ersteren dagegen Diazosulfite $\text{R.N}_2\text{O.SO}_2\text{Me}$ sein sollten; an die angebliche Structurisomerie zwischen labilen und stabilen Cyaniden $\text{RN}_3\text{.CN}$, von denen nur die letzteren Diazocyanide R.N:N.CN , die ersteren dagegen Diazoniumcyanide

sein sollten; an den letzten, ebenso missglückten Versuch, die Isomerie zwischen labilen und stabilen Diazotaten $\text{R.N}_2\text{OMe}$

statt, wie früher, mit Hülfe der structurisomeren Nitrosaminformel, so jetzt mit Hülfe der structurisomeren Diazoniumformel zu erklären — endlich an die complicirten Structurformeln der zahlreichen anorganischen complexen Verbindungen: alle diese angeblichen Structurisomerien sind entweder bereits zu Gunsten von Stereoisomerien aufgegeben, oder sie werden viel mehr aus Beharrungsvermögen als aus sachlichen Gründen von gewisser Seite noch conservirt.

Angesichts aller dieser Thatsachen gewinnt wohl die von mir bereits geäußerte Ansicht sehr an Wahrscheinlichkeit: dass die Structurisomerie nur eine specielle, gerade für die Kohlenstoffverbindungen typische (vielleicht sogar auf sie beschränkte) Art der Isomerie sei, dass dagegen die Stereoisomerie die für die Verbindungen der übrigen Elemente normale und deshalb allgemeinere Art der Isomerie darstellen werde. Danach dürfte also von allen structurell construirbaren Atomverkettungen aller übrigen Elemente nur eine einzige stabil sein; alle übrigen werden höchstens bei der Einwirkung anderer Stoffe durch Umstellung als mehr oder minder ephemere Tautomerien erscheinen. Deutliche und constante Verschiedenheit bei „anorganischen Molekeln“ wird also wahrscheinlich auf verschiedene räumliche Lagerung structurell identischer Gruppierungen zurückzuführen sein.

Die oben bereits erwähnten Structurisomerien zwischen Ketonen und Enolen und zwischen echten und Iso-Nitrokörpern mit den Gruppen

$CH_2\cdot CO$ und $CH:COH$; $CH_2\cdot NO_2$ und $(CHNO)OH$, denen man noch die von Guthzeit und Marckwald entdeckten Isomeren mit den Gruppen

$NH\cdot CO$ und $N:COH$; $NH\cdot CS$ und $N:C\cdot SH$

u. a. hinzufügen könnte, bestätigen nur diese Auffassung; denn diese Complexe besitzen noch das Structurisomerie erzeugende Element, den Kohlenstoff. Aber schon in diesem Falle fließen diese Atomgruppierungen meist so leicht in einander über, dass diese zur Isomerie gewordene Tautomerie bekanntlich

nicht allgemein, sondern nur für einige besonders geeignete Substanzen direct, bzw. nur durch besonders feine Hilfsmittel indirect⁶⁾ nachgewiesen werden konnte.

Besonders bemerkenswerth ist für den vorliegenden Fall der Umstand, dass die schon sehr labile Structurisomerie der Nitroäthane innerhalb der isomeriebildenden Gruppen

mit dem Verschwinden des Kohlenstoffs, also mit dem Ersatz von CH durch N, oder mit der Umwandlung der Nitroäthane in Nitramine ebenfalls verschwindet. Denn von den analogen Gruppierungen

ist nur eine einzige, und zwar so gut wie sicher nur die letztere in Form der sogenannten primären Nitramine existenzfähig.

Um nun zu den zwei rein anorganischen Verbindungen N₂O₂H₂ zurückzukehren, so wäre es danach um so eigenthümlicher, dass sie entsprechend den Formeln NO₂.NH₂ und HO.N:N.OH vollkommen gesonderte Structurisomere sein sollten, die sogar im Gegensatz zu den oben besprochenen leicht verschiebbaren Atomgruppierungen scharf gesonderte Formen darstellen. Nach alledem scheint die Annahme einer anorganischen Structurisomerie mindestens bedenklich, weil ohne jede Analogie.

Zu dem kommt noch, dass zwar die Formel HO.N:N.OH für die untersalpetrige Säure, nicht aber die Formel NH₂.NO₂ für das sogenannte Nitramid gesichert erscheint.

Schon die *Gründe zur Aufstellung der Nitramidformel sind nicht beweiskräftig*. Sie beruhen im Wesentlichen darauf, dass dieses Isomere der untersalpetrigen Säure indirect durch „Nitrirung“ von Amidokörpern (Urethan) entsteht.

Dass nur durch Synthese die Structur eines an sich mehrdeutigen Atomcomplexes nicht eindeutig bestimmt werden kann, dürfte wohl zugegeben werden; um so mehr, als die Analyse,

⁶⁾ Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1715.

in Gestalt der äusserst leichten Zersetzung des „Nitramids“ in Stickoxydul und Wasser, dieser synthetischen Formel geradezu widerspricht; denn das Nitramid erscheint hiernach als ein Hydrat des Stickoxyduls. Zweitens setzt die Formel $NO_2.NH_2$ eine analoge Strukturformel für ihre Muttersubstanz, das Nitro-urethan, $NO_2.NHCOOC_2H_5$, voraus. Da aber auch für dieses primäre Nitramin vielmehr die Hydratformel $HO(N_2O).COOC_2H_5$ gelten dürfte, wird auch für das Nitramid eine Hydratformel wahrscheinlich.

Die Formel $NO_2.NH_2$ ist also jedenfalls nicht bewiesen. Die zweite, als tautomere Nebenform von Thiele vielfach angewandte Formel der Verbindung $N_2O_3H_2$ als Imidosalpetersäure I basirt wie die von Michael, Nef, Holleman, Bamberger u. A. discutirten oder sogar angenommenen analogen Formeln für die hydroxylhaltigen Nebenformen der primären Nitramine II und der primären Nitromethane III

auf der bekannten Strukturformel der gemeinsamen Muttersubstanz, der Salpetersäure

Allein es muss nachdrücklich betont werden, dass diese Formel, ein Gebilde der herrschenden Structur- und Valenzlehre, trotz ihrer Verbreitung nicht bewiesen ist. Die Annahme der *präexistirenden* Gruppen HO und NO_2 , die auf rein chemischen Umsetzungen beruht, und die daraus folgende Bindung des Wasserstoffs an ein einziges bestimmtes Sauerstoffatom ist mit Rücksicht auf die elektrolytische Dissociation in H und O_3N mindestens unwahrscheinlicher als die entgegengesetzte Annahme, dass das abdissociirbare Wasserstoffatom eben gerade deshalb, weil es abdissociirt, nicht als Hydroxyl

an ein bestimmtes Sauerstoffatom fixirt ist, sondern mit allen dreien gleichmässig in Beziehung steht⁷⁾.

Zweitens erscheint mir die Structur der in den nicht dissociirenden Derivaten der Salpetersäure (z. B. $C_2H_5.ONO_2$, $C_6H_5.NO_2$) vorhandenen (vielleicht erst durch die Reaction entstehenden) Nitrogruppe

wiederum mindestens nicht wahrscheinlicher als die Structur

und zwar — abgesehen von chemischen Gründen — hauptsächlich wegen ihres von Brühl vielseitig studirten optischen Verhaltens, welches ich mit freundlicher Zustimmung des Autors für eine Reihe isomerer Stickstoff-Sauerstoffverbindungen in einer späteren Abhandlung besprechen werde.

Will man also, was namentlich mit Rücksicht auf die Derivate der Salpetersäure bequem und deshalb kaum zu umgehen ist, eine förmliche Structurformel benutzen, so dürfte die mit sogenanntem dreiwertigen Stickstoff

zweckmässiger sein. Denn die von diesem Typus abgeleiteten Formeln für sogenannte primäre Nitramine I und für die „Isonitrokörper“ II

sind erstens in bester Uebereinstimmung mit den Brühl zu verdankenden optischen Untersuchungen; sie enthalten zweitens den Sauerstoff möglichst symmetrisch gebunden und damit drittens den bereits bekannten Dreiring der Azoxyverbindungen

⁷⁾ Analoge Betrachtungen gelten natürlich für alle sogenannten Sauerstoffsäuren.

bezw. der Stickstoffäther der Aldoxime. Dagegen würden die obigen Formeln mit zwei Doppelbindungen erstens sehr viel grössere optische Werthe der Molekularrefraction verlangen; zweitens den Sauerstoff trotz der im übrigen so empfindlichen Doppelbindung C:N einseitig auf das eine Stickstoffatom häufen und damit drittens eine noch nie sicher nachgewiesene Atomgruppierung enthalten.

Danach dürfte für das Nitramid gegenüber der obigen Formel I immer noch eher die folgende in Betracht kommen:

Endlich giebt auch das chemische Verhalten dieses Körpers zu verschiedenen Bedenken gegen die Nitramidformel Anlass: alle echten Säureamide, selbst die der stärksten einbasischen Säuren, reagiren niemals sauer; die der schwachen Säuren sind sogar schwach basisch. So z. B. ist Benzolsulfonsäure ebenso stark, wie Salpetersäure. Benzolsulfamid ist nicht sauer, Nitramid sollte also auch nicht sauer sein. Es ist aber eine Säure etwa von der Stärke der untersalpetrigen Säure. Ferner sollte, da Formeln doch auch die Art der Zersetzung andeuten sollen, erwartet werden, dass das „Nitramid“ $\text{NH}_2\text{.NO}_2$ in Ammoniak und Salpetersäure gespalten werde, während es thatsächlich Stickoxydul und Wasser liefert. Ja, nach den neuesten Beobachtungen van Erp's⁸⁾ dürfte das Nitramid entgegen der ursprünglichen Annahme Thiele's nicht einmal untergeordnet in Salpetersäure, sondern primär in salpetrige Säure übergeführt werden; wenigstens ist die sogenannte Nitraminreaction eine Reaction auf salpetrige Säure, deren Entstehung mit der obigen Nitramidformel gar nicht direct erklärt werden kann.

Auffallend ist ferner gegenüber der Unlöslichkeit aller anorganischen Säureamide in organischen Lösungsmitteln die Leichtlöslichkeit dieses angeblichen Salpetersäureamids in Aether,

⁸⁾ Bér. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 474.

Benzol u. s. w. — auffallend endlich seine nachher noch mehr hervorzuhebende Aehnlichkeit mit der untersalpetrigen Säure in physikalischer und zum Theil auch in chemischer Hinsicht. Aus alledem ergibt sich also:

Die Nitramidformel $\text{NO}_2\cdot\text{NH}_2$ ist wie die der sogenannten primären Nitramine $\text{NO}_2\cdot\text{NHR}$ sowohl aus allgemeinen Gesichtspunkten und auf Grund von Analogien als auch mit Rücksicht auf Bildung und Verhalten dieser Körper nicht wahrscheinlich.

An ihre Stelle dürfte folgende Anschauung treten:

Das sogenannte Nitramid besitzt wie die untersalpetrige Säure die Structurformel $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OH}$. Nitramid und untersalpetrige Säure dürften danach als Hydrate des Stickoxyduls structuridentisch und stereoisomer sein im Sinne der Configurationsformeln:

und damit das erste Beispiel einer rein anorganischen stereoisomeren Diazoverbindung darstellen.

Die Hydratformel des „Nitramids“ erklärt zunächst den directen leichten Zerfall; sodann das mit der Natur als Säureamid nicht vereinbare physikalische und chemische Verhalten, namentlich seine Löslichkeitsverhältnisse und seine saure Natur. Seine Structuridentität mit der untersalpetrigen Säure erklärt ferner die Aehnlichkeit beider Verbindungen in ihrem Habitus und in ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht nur gegen Wasser, sondern auch gegen organische Lösungsmittel; sie erklärt ferner, dass beide Verbindungen $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ zwar sehr schwache⁹⁾,

⁹⁾ Thiele's Ansicht (diese Annalen **288**, 273), dass beide Isomere starke zweibasische Säuren seien, ist gegenüber den von L. Kaufmann ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen nicht haltbar. Der Umstand, dass Nitramid durch Natriumacetat zersetzt wird, ist daher nicht auf eine vorherige Verdrängung der mindestens 500 mal stärkeren Essigsäure zurückzuführen (loc. cit. Seite 299), sondern einfach darauf, dass es wie durch alle alkalisch reagiren-

aber doch deutlich ausgesprochene Säuren von etwa derselben Grössenordnung sind. Danach sind beide Verbindungen, als annähernd gleich stark, der Kohlensäure $CO(OH)_2$ gemäss der für beide anzunehmenden Formel $N_2(OH)_2$ auch chemisch verwandt; sie gleichen ihr auch insofern, als alle drei Substanzen leicht in ihre Anhydride (CO_2 und N_2O) zerfallen.

Die beiden anorganischen Isomeren $N_2O_2H_2$ haben danach ferner als stereoisomere Diazodihydrate $HO.N:N.OH$ ihre nächsten organischen Verwandten in den stereoisomeren Diazobenzolhydraten $C_6H_5.N:N.OH$. Auch letztere sind nach den Untersuchungen von Hantzsch und Gerilowski über die Syn- und Antidiazotate schwache, hinsichtlich ihrer Stärke nicht wesentlich von einander verschiedene Säuren.

Auch die Beständigkeit der beiden Isomeren $N_2O_2H_2$ ist nicht so sehr verschieden, als es ohne genauere Kenntniss der freien untersalpetrigen Säure den Anschein haben musste. Allerdings besteht ein deutlicher Gegensatz hinsichtlich der Stabilität beider gegen Alkalien und gegen Säuren. Nitramid ist gegen Säuren sehr stabil, untersalpetrige Säure wird in saurer Lösung rasch zer setzt; Nitramid ist umgekehrt gegen Alkalien äusserst, untersalpetrige Säure wenig empfindlich. Indess lässt sich doch das Ammonsalz des Nitramids vorübergehend isoliren; und umgekehrt wird zufolge der vorangehenden Abhandlung auch das primäre Natriumhyponitrit N_2O_2HNa in wässriger Lösung langsam in N_2O und $NaOH$ gespalten, und freie untersalpetrige Säure verpufft mit concentrirtem Alkali unter Feuererscheinung genau wie Nitramid. Zudem lassen sich gerade diese merkwürdigen Verhältnisse durch die Annahme von Structurisomerie (durch die Formel $NO_2.NH_2$) noch weniger leicht erklären, als durch die Annahme von Stereoisomerie. So dürfte der besonders leichte Uebergang des Nitramids in Stickoxydul damit in Zusammenhang

den Substanzen, so auch durch das ganz schwach hydrolysirte (alkalisch reagirende) Natriumacetat bzw. durch das in Spuren gebildete Natron in N_2O und H_2O zerfällt.

stehen, dass sich für dieses Isomere wahrscheinlich die Syn-configuration ergeben wird.

Dass sich die beiden Verbindungen $N_2O_2H_2$ als Stereoisomere nicht in einander überführen lassen, bedeutet kein Unicum. Erstens ist diese Nichtumwandlungsfähigkeit sowohl bei manchen stereoisomeren Aethylenkörpern (z. B. Trimethylen-derivaten) als auch nach noch unveröffentlichten Beobachtungen gerade bei einigen Diazokörpern beobachtet worden. Zweitens dürfte, wie schon bei manchen aromatischen Diazokörpern, so besonders bei diesen anorganischen Diazokörpern die Tendenz zur intramolekularen Zersetzung grösser sein, als die zur intramolekularen Umdrehung.

Unter der wahrscheinlichen, wenn auch noch nicht bewiesenen Voraussetzung, dass das Nitramid und die primären Nitramine die ihnen zugeschriebenen Hydroxylformeln besitzen, ergibt sich natürlich eine andere Anschauung über die *Entstehung aller dieser Körper*.

Maassgebend hierfür dürften folgende Gesichtspunkte sein: In zahlreichen rein anorganischen (nicht kohlenstoffhaltigen) Verbindungen oder Atomcomplexen ist die hydroxylhaltige Gruppierung N-O-H unzweifelhaft nachgewiesen. *Diese bisher einzig sicher beobachtete Gruppierung* dürfte nach meinen obigen Entwicklungen über Verkettung nicht kohlenstoffhaltiger Complexe *zugleich die einzig stabile* (vielleicht überhaupt die einzig existirende) sein. Dementsprechend verwandelt sich gemäss der „unüberwindlichen Abneigung zur Bildung echter Nitrosokörper“ die Gruppe NH.NO sofort in N:N.OH. Statt der echten primären Nitrosamine RNH.NO treten also Diazohydrate R.N:N.OH bezw. deren Salze auf, oder mit anderen Worten: primäre Amine werden überhaupt nicht nitrosirt, sondern diazotirt. Dasselbe wird für die Körper mit der Gruppe $N_2O_2H_2$ gelten; statt der primären Nitramingruppe NH.NO₂ wird sich spontan die hydroxylhaltige Diazoxygruppe

herstellen, oder mit anderen Worten: primäre Amine werden nicht nur nicht nitrosirt, sondern auch nicht nitriert; die sogenannten tautomeren Nebenformen der sogenannten primären Nitramine werden mit den wirklichen Substanzen identisch sein.

Danach nimmt also die Bildungsgleichung und Formel des Nitrourethans folgende Gestalt an:

Dieselbe Gruppierung wird sich ferner, als allein stabil, auch dann herstellen, wenn aus einem echten secundären Nitramin durch Ersatz der kohlenstoffhaltigen Gruppe COOC_2H_5 durch den beweglichen Wasserstoff ursprünglich der Complex NHNO_2 entstehen sollte. Derselbe wird sofort zur hydroxylhaltigen Form umgestellt werden. Danach dürften die schönen Synthesen von Franchimont z. B. die des Methylnitramins so zu interpretiren sein:

Geht nun das aus Nitrourethan erhaltene nitrocarbaminsaure Kalium in „Nitramid“ über, so würde sich für letzteres durch einfache Abspaltung des Kohlendioxyds primär die schon oben erwähnte Dreiringformel ergeben:

Derselben würde auch das Verhalten der Verbindung an sich befriedigend entsprechen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass auch hier die nur zur Hälfte in der stabilen Gruppierung N.O.H vorhandenen Atome vollständig in dieselbe übergehen werden¹⁰⁾, wodurch unter Vermeidung anorganischer Structur-

¹⁰⁾ Nach der sehr interessanten Beobachtung Thiele's (loc. cit. Seite 274) entwickelt das Nitrocarbammat mit Wasser zuerst Kohlensäure; erst dann zerfällt das Salz $\text{N}_2\text{O}_2\text{K}_2$ in Kali und Stickoxydul. Vielleicht dürfte diese sonderbare Reaction weniger auf die doch etwas un-

isomerie ein Diazohydrat von völlig symmetrischer Structur als stabile Gleichgewichtslage von N₂O₂H₂ entstehen dürfte:

um als solches schliesslich in N₂O und H₂O zu zerfallen. Nach dieser Auffassung bereitet sich also diese in alkalischer Lösung spontan erfolgende Endreaction ganz allmählich vor, was wohl ungezwungener erscheint, als der plötzliche Zerfall einer Verbindung NO₂.NH₂ in N₂O und H₂O.

Die weitere Frage nach der *specifischen Configuration* der beiden für structuridentisch erachteten Verbindungen N₂O₂H₂ wird wahrscheinlich gemäss den folgenden Symbolen beantwortet werden:

Dies wird angedeutet durch die Beziehungen der zwei Verbindungen HO.N:N.OH zu den zwei stereoisomeren Diazohydraten C₆H₅.N:N.OH. Erstens durch ihr Verhalten als Säuren: alle vier Verbindungen sind sehr schwach sauer; aber Syndiazobenzolhydrat ist noch schwächer als Antidiazobenzolhydrat¹¹⁾; Nitramid ist ebenfalls noch schwächer als untersalpetrige Säure. Nitramid dürfte also danach Syndiazohydrat, untersalpetrige Säure Antidiazohydrat sein. Zweitens erinnert speciell das Verhalten der untersalpetrigen Säure an die Tautomerie der Antidiazobenzolhydrate, also an die Tendenz, in der Nebenform des primären Nitrosamins zu reagiren und in dieser eventuell in zwei Moleküle mit je einem Stickstoffatom gespalten zu werden:

wahrscheinliche Formel NO₂.NK₂ dieses Salzes, als vielmehr darauf hindeuten, dass wirklich zuerst das Zwischenproduct

entsteht, das dann erst in HO.N:N.OH umgelagert werden und als solches zerfallen wird.

¹¹⁾ Hantzsch und Gerilowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 744.

Diese Verschiebung des Hydroxylwasserstoffs, bei den Antidiazobenzolhydraten nur einmal möglich, kann sich bei dem Antidiazodihydrat zweimal vollziehen, wobei gleichzeitig das Molekül schon an sich in zwei Moleküle mit je einem Stickstoffatom gespalten wird:

Das heisst: man gelangt auf diese Weise zu der monomolekularen „tautomerer Nebenform“ der untersalpetrigen Säure NOH, welche sowohl durch die Existenz ihres Phenylesters, des Nitrosobenzols $\text{NO.C}_6\text{H}_5$, angedeutet wird, als auch zur Erklärung ihres in vorangehender Abhandlung klargelegten leichten Ueberganges in salpetrige Säure kaum entbehrt werden kann.

Mit dieser Zerfallstendenz dürfte auch die grössere Unbeständigkeit der freien untersalpetrigen Säure gegenüber dem freien Nitramid zusammenhängen.

Endgültig kann die Constitution und Configuration der isomeren Verbindungen $N_2O_2H_2$ erst nach Entscheidung der Frage über die Natur der isomeren Verbindungen $\text{R.N}_2\text{O}_2\text{H}$ bestimmt werden. Auch letztere bestehen bekanntlich in zwei Isomeren, deren Structurisomerie gemäss den Formeln

namentlich von Herrn Bamberger ohne weiteres angenommen und zum Theil angeblich sogar „bewiesen“ sein soll. Aber auch hier dürften nach meinen Untersuchungen wenigstens gewisse isomere Derivate der beiden isomeren Reihen sich von ein und derselben Structurformel

also als Stereoisomere von zwei verschiedenen Configurationsformeln ableiten:

Bei Veröffentlichung dieser Untersuchungen werde ich auch der Ansicht J. Thiele's¹²⁾, die Nichtüberführbarkeit des sogenannten stickoxydschwefligsauren Kaliums

in Nitramid sei als „ein Beweis gegen die Ansichten von Hantzsch über die Natur der primären Nitramine aufzufassen“, durch den Nachweis begegnen, dass die sogenannte stickoxydschweflige Säure auf den einen, die sogenannte Nitrocarbaminsäure dagegen auf den anderen der zwei oben formulirten Configurationstypen zu beziehen ist, und dass daher nur die Nitrocarbaminsäure zum Nitramid, die stickoxydschweflige Säure dagegen zur untersalpetrigen Säure führt, was schon aus den von Divers¹³⁾ aufgeführten Versuchen hervorgeht.

In dieser Abhandlung glaube ich wenigstens gezeigt zu haben, erstens, dass meine von Herrn Bamberger aufs Heftigste angegriffenen, eingangs erwähnten allgemeinen Anschauungen, welche angeblich „nicht die geringste Bedeutung besitzen“, im Gegensatz zu den seinigen vollkommen aufrecht zu erhalten sind; zweitens, dass die Annahme von Stereoisomerie für die zwei Verbindungen N₂O₂H₂ mindestens wahrscheinlicher ist, als die Annahme von Structurisomerie.

¹²⁾ loc. cit. Seite 277.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. 1885, 203.