der letzteren Folgerung discutiren zu wollen, möchte ich bloss bemerken, dass der Unterschied der *wahren* Leitfähigkeit des Nitramides gegenüber der untersalpetrigen Säure doch so bedeutend ist, dass derselbe, statt Structurisomerie auszuschliessen, ebenso gut für Structurisomerie geltend gemacht werden könnte.

II. Zur Constitution des Nitramids;

von *Johannes Thiele*.

Vor einiger Zeit versuchte Hantzsch¹⁾ nachzuweisen, dass die Formel $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$, welche ich in Gemeinschaft mit Lachman²⁾ dem Nitramid zuertheilte, durch die Structurformel $\text{HON}=\text{NOH}$ zu ersetzen sei, so dass die Verschiedenheit des Nitramids von der untersalpetrigen Säure nicht auf Structurisomerie, sondern auf Stereoisomerie zurückzuführen wäre. Daran knüpft Hantzsch den Satz, dass beim Stickstoff Structurisomerie überhaupt nicht auftrete.

Bei der Aufstellung unserer Nitramidformel liessen wir uns von den Gesichtspunkten leiten, welche wohl auch jetzt noch für die Mehrzahl der Fachgenossen massgebend sind, dass nämlich nicht nur die Zersetzungen eines Körpers, sondern vor allem auch seine Entstehung bei der Frage nach seiner Constitution zu berücksichtigen sei. Wir gingen daher aus von der Entstehung des Körpers aus Nitrourethan, dessen Formel seinerseits wieder aus seiner Synthese und seiner Zersetzung (in Urethan und Salpetersäure) gefolgert wurde.

Wenn man nur die in unserer Abhandlung angegebenen Reactionen des Nitramids betrachtet, *ohne Rücksichtnahme* auf seine Bildung aus Nitrourethan, so dürfte die Ableitung einer Constitutionsformel allein daraus schwierig sein, indessen stimmte

¹⁾ Diese Annalen **292**, 340.

²⁾ Diese Annalen **288**, 273.

doch das Verhalten des Nitramids selbst besser mit der Formel $\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2$ resp. der tautomeren Nebenform

überein, als mit der von Hantzsch befürworteten Formel $\text{HON}=\text{NOH}$.

Nitramid bildet allerdings beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure⁴⁾ etwas *Salpetersäure*, doch ist die Menge derselben viel zu unbedeutend, um den Nachweis des gleichzeitig entstehenden Ammoniaks zu gestatten. In der Hauptsache zerfällt es in Stickoxydul und Wasser. Auf den ersten Blick scheint dieses Verhalten für die Formel $\text{HON}=\text{NOH}$ zu sprechen, und dieser Zerfall ist auch die Hauptstütze der von Hantzsch befürworteten Formel. Indessen, der Fall, dass die Wasserstoffverbindung eines Elementes mit der Sauerstoffverbindung desselben Elements unter Wasserabspaltung reagirt, tritt so häufig ein, dass es nicht zu verwundern ist, wenn die untereinander verbundenen Radicale in diesem Sinne reagiren können.

Nitramid wird aber auch durch alle Körper, welche ihm Gelegenheit zur Salzbildung geben, in Stickoxydul und Wasser zersetzt. Es kommt sehr häufig vor, dass eine Säure in freiem Zustande nicht existenzfähig ist, während ihre Salze erheblich beständiger sind, der umgekehrte Fall ist sehr selten beobachtet, und auch nur dann, wenn das Alkali so wirken kann, dass aus der ursprünglichen Säure eine neue Säure abgespalten wird, so dass die Spaltungsproducte mehr Alkali absättigen, als es die ursprüngliche Säure gethan hätte⁵⁾. Ein directes

³⁾ Diese Annalen **288**, 273.

⁴⁾ Nitramid löst sich in Brucinschwefelsäure mit schwacher aber deutlicher Salpetersäurereaction auf. Salpetrige Säure ist dagegen in einer Auflösung von Nitramid in concentrirter Schwefelsäure nicht nachzuweisen.

⁵⁾ z. B. Isatösäure, welche Kohlensäure und Anthranilsäure liefert, Silicobenzoösäure, welche durch Alkali in Benzol und Kieselsäure zerfällt.

Analogon für den Fall des Nitramids, wo das Alkali, welches die Zersetzung bewirkt, am Schlusse unverändert vorhanden ist, ist nicht vorhanden. Schon früher wurde daher die Vermuthung ausgesprochen⁶⁾, dass die Salze des Nitramids anders constituirt sind, wie der freie Körper. Nach den Erfahrungen beim Acetessigester, den Nitroparaffinen und anderen Verbindungen scheint nun bei der Salzbildung eine Neigung zu einer Verschiebung in dem Sinne zu bestehen, dass Hydroxyle gebildet werden und das Metall sich nach Möglichkeit an Sauerstoff bindet. Danach würde das Nitramid sich bei der Salzbildung im Sinne folgender Gleichung umlagern:

Körper mit der Gruppe $\text{HN}=\text{N}-$ sind nun äusserst unbeständig, überall wo sie entstehen sollten, spalten sie mit der grössten Leichtigkeit Stickstoff ab, unter Vereinigung des Wasserstoffs mit dem an die zweiwerthige Gruppe $-\text{N}=\text{N}-$ gebundenen anderen Radicale⁷⁾. Die Pseudoform des Nitramids, oder was dasselbe ist, seine Salze werden aber analog zerfallen unter Bildung von Stickoxydul und Wasser. Die Gleichungen

und

sind vollkommen analog⁸⁾.

⁶⁾ Thiele und Lachman, diese Annalen **288**, 274.

⁷⁾ In letzter Zeit sind im hiesigen Laboratorium rein aliphatische Diazoamidverbindungen dargestellt worden, an deren Spaltungsproducten dieser Zerfall in der ausgezeichnetsten Weise bemerkbar ist.

⁸⁾ Aus obiger Gleichung könnte man versucht sein, eine Formel des Stickoxyduls $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ abzuleiten. Ich habe durchaus nicht die Absicht, etwa eine derartige Formel zu vertheidigen, die Formel

Auf diese Weise ergibt sich also unter Anwendung bekannter Sätze eine leichte Erklärung des Zerfalls des Nitramids durch Alkalien. Die Formel $\text{HON}=\text{NOH}$ hingegen lässt durchaus nicht einsehen, warum diese Säure in Form ihrer Salze unbeständiger wäre, als in freiem Zustande, ein Fall, der sonst noch nie beobachtet ist und der in directem Widerspruche zu dem Verhalten der nach Hantzsch structurgleichen untersalpetrigen Säure steht, deren Salze normaler Weise beständiger sind, als die freie Säure. Jetzt lässt sich auch leicht erklären, warum Nitramine der Formel

unter ihnen sogar das Nitrohydroxylamin von Angeli

beständige Salze bilden. Hier wären die Pseudoformen z. B.

u. s. w. Substitution des Wasserstoffes in den Körpern $\text{HN}=\text{N-R}$ durch Radicale steigert aber die Beständigkeit sehr stark (man vergleiche $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NH}$, welches wegen seiner Unbeständigkeit gar nicht zu isoliren ist, mit

ist gewiss ebenso berechtigt. Wenn aber Hantzsch in seiner Abhandlung sagt, die Formel

der Salpetersäure sei unbewiesen, so möchte ich bemerken, dass die Formel

welche wegen ihrer Beziehungen zu dem Körper $\text{HON}=\text{NOH}$ für seine Argumentirung von ausschlaggebender Wichtigkeit ist, schliesslich auch nicht exact bewiesen ist.

es wird hier also die Bildung der Pseudoformen kein Grund zum Zerfall sein.

Nach Hantzsch kommt dem Nitramid im Speciellen sehr wahrscheinlich die Raumformel

zu, das heisst, es wäre unter den beiden nach Hantzsch denkbaren Raumisomeren der Structurformel $\text{HON}=\text{NOH}$ das Synderivat. Syndiazoverbindungen sind aber nach Hantzsch kuppelungsfähig. Das Syndiazohydrat, als welches Hantzsch das Nitramid ansieht, müsste mit seinen zwei Hydroxylen also ganz ausserordentlich leicht kuppeln. Nitramid kuppelt aber weder mit Aminen noch mit Phenolen. Nitrocarbaminsäures Alkali wurde unter Eiskühlung in essigsäure Lösungen von Naphtionsäure, 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure und von Dimethylanilin eingetragen, ohne dass eine Kuppelung zu bemerken gewesen wäre. Da das Nitramid unter diesen Umständen wenigstens kurze Zeit als solches existirt, hätte es aber kuppeln müssen, wenn es die von Hantzsch vermuthete Formel

hätte. Ebenso wenig gelang es, eine Kuppelung durch Eintragen von nitrocarbaminsäurem Salz in eisgekühlte Lösungen von Resorcin, R-Salz und Chromotropsäure zu erreichen. Wie schon früher gezeigt⁹⁾ bildet sich beim Zersetzen von nitrocarbaminsäurem Salz mit Wasser zuerst Nitramidkalium, was kurze Zeit existenzfähig ist. Also wären auch hier die Bedingungen gegeben gewesen, um eine Kuppelung eintreten zu lassen, falls eine solche überhaupt möglich war.

Ein weiteres Argument für die Structurgleichheit von Nitramid und untersalpetriger Säure soll in der annähernd gleichen Leitfähigkeit beider Verbindungen liegen. Indessen ist, wie Herr Baur in der vorstehenden Abhandlung zeigt, die

⁹⁾ Diese Annalen **288**, 274.

Leitfähigkeit des Nitramids erheblich kleiner, als Hantzsch und Kaufmann annehmen. Andererseits ist das Nitramid aber doch nicht so viel schwächer als Essigsäure, wenn man die Leitfähigkeiten beider Körper bei gleichen Temperaturen (0°) und nicht, wie Hantzsch that, bei verschiedenen Temperaturen vergleicht (siehe vorhergehende Abhandlung). Es ergibt sich dann ein Stärkeverhältniss etwa von $1 : 6,5^{10}$). Dass Nitramid keine gar so schwache Säure ist, geht daraus hervor, dass es nicht nur Lackmus, sondern in concentrirter Lösung sogar Tropäolinpapier röthet. Die Zersetzung des Nitramids durch Natriumacetat ist ebenfalls auf eine vorhergehende Verdrängung von Essigsäure zurückzuführen. Hantzsch nimmt an¹¹⁾, dabei spiele eine Hydrolyse des Natriumacetats unter Bildung von Natron eine Rolle.

Indessen findet die Zersetzung ganz ebenso statt, auch wenn man das Acetat in 10procentiger Essigsäure auflöst. Hier kann von Natronhydrat wohl keine Rede mehr sein, dagegen wohl von einer, wenn auch nur geringen Verdrängung der Essigsäure unter Bildung des zersetzlichen Nitramidnatriums. Essigsäure von 10 pC. für sich zersetzt natürlich das Nitramid nicht.

Nitramid soll kein Säureamid sein, weil sauer reagirende Amide nicht bekannt sind.

In der nachstehenden Abhandlung über Säureamide weist Hantzsch¹²⁾ des Genaueren nach, dass Säureamide, wie Benzolsulfonamid und andere nicht sauer reagiren, eine sehr geringe Leitfähigkeit haben und sich nicht direct mit Ammoniak verbinden, während Nitramid sauer reagirt, merklich leitet und ein Ammoniaksalz liefert. Er sieht diese Thatsachen als Stützen

¹⁰⁾ Betreffs des Vergleichs der Leitfähigkeiten von Nitramid und Essigsäure verweise ich auf die vorstehende Abhandlung von Herrn Baur.

¹¹⁾ loc. cit.

¹²⁾ Herr Professor Hantzsch war so freundlich, mir das Manuscript vor der Publication zur Einsicht zu schicken.

dafür an, dass Nitramid nicht den Ammoniakrest enthalte. Man kann indess daraus nur schliessen, dass die Gruppe NO_2 einen anderen Einfluss auf die Gruppe NH_2 ausübt, als es die Reste SO_2 und CO thun.

Ein Beispiel dafür, dass der Salpetersäurerest die mit ihm verbundenen Radicale anders beeinflusst als der Sulfon- und Carbonylrest, sind die Nitroparaffine, welche Salze bilden oder wenigstens in einer salzbildenden Form auftreten im Gegensatz zu den einfachen Sulfonen und Ketonen. In gewissem Sinne werden die Reste NO_2 und SO_2 sich ähnlich zu einander verhalten wie Phenyl zu Methyl (vergl. aromatische und aliphatische Amine). Aus den Löslichkeitsverhältnissen gegen indifferente Lösungsmittel kann auch nicht darauf geschlossen werden, dass das Nitramid kein Amid sei. Salpetersäure geht im Unterschiede zu allen anderen starken Mineralsäuren auch aus wässriger Lösung in den Aether, ohne dass das ein Grund wäre, dieselbe aus der Reihe der Mineralsäuren zu streichen. Ausserdem wissen wir noch zu wenig über physikalische Löslichkeitsverhältnisse in ihrer Beziehung zur Constitution, um daraus Schlüsse ziehen zu können. Uebrigens könnte die saure Reaction der Nitramidlösungen auch sehr wohl daher rühren, dass in den Lösungen geringe Mengen der Nebenform

enthalten sind, welche viel stärker sauer sein dürfte. Diese Nebenform würde nach dem oben Gesagten natürlich bald weiter in Stickoxydul und Wasser zerfallen, so dass sich dadurch auch der spontane Zerfall des Nitramids in wässriger Lösung erklären liesse.

Ein positives Argument für die Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$ des Nitramids verdanke ich einer Privatmittheilung des Herrn Prof. v. Pechmann. Pechmann hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitramid erhebliche Mengen des Dimethylnitramins von der Formel

sich bilden; neben einem anderen Körper, der vielleicht ein Sauerstoffäther ist. Die Untersuchungen von Pechmann's haben nun gezeigt¹³⁾, dass Diazomethan ganz allgemein dazu neigt, Sauerstoffmethyläther zu liefern, auch von Körpern, bei denen man das nach dem sonstigen Verhalten bei der Alkylierung von vornherein nicht vermuthen sollte, wie bei Acetessigester und Antipyrin.

Wenn nun Nitramid erhebliche Mengen von Stickstoffäther liefert, so ist das ein durchschlagendes Argument dafür, dass dasselbe im freien Zustande in der Hauptsache der Formel $\text{H}_2\text{N-NO}_2$ entspricht.

Ueber die Beziehungen des daneben entstehenden vermuthlichen Sauerstoffäthers zum Nitramid wird hoffentlich auch bald Näheres bekannt gegeben werden.

Die Anschauungen von Hantzsch über die Constitution des Nitramids basiren im letzten Grunde auf allgemeinen Gesichtspunkten, welche ihn zur Auffassung der Nitramine als Körper vom Typus

führen. Ein Beweis für diese Formel ist bisher nicht beigebracht; die alte Formel

erklärt alle bekannten Reactionen weit besser, und damit genügt sie der ersten Anforderung, welche man an eine Formel stellen muss. Alle Betrachtungen allgemeiner Natur können nicht darüber hinweghelfen, dass noch keine Reaction der Nitramine bekannt ist, welche nöthigte, die Formel von Hantzsch auch nur als tautomere Nebenform anzunehmen, dass es dagegen äusserst zahlreiche Reactionen giebt, bei denen Hantzsch ge-

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1624.

nöthigt ist, die Structur $\text{RNH}\cdot\text{NO}_2$ wenigstens als tautomere Nebenform zuzugeben.

Die letzte Umwandlung des Phenylnitramins in Nitroanilin, die Bildung des Nitrourethans aus Salpetersäure und Urethan und die Zerlegung in diese Componenten¹⁴⁾, die Bildung der Nitramine aus Körpern von der unzweifelhaften Formel

- ¹⁴⁾ Beim Auflösen von Nitrourethan in Schwefelsäure kann natürlich nur eine geringe Menge Salpetersäure frei werden, da diese wieder strebt, das entstandene Urethan zu nitriren. Sorgt man dafür, dass die freiwerdende Salpetersäure fortgenommen wird, so lässt sich die Spaltung so gut wie quantitativ machen.

4,02 g Nitrourethan (ein Molekül) wurde in möglichst wenig Schwefelsäure kalt gelöst und mit einer ebenfalls kalt bereiteten Lösung von 4,47 g p-Acettoluid (ein Molekül) vermischt. Die Flüssigkeit färbte sich beim Vermischen unter schwacher Erwärmung orange. Nach dreiviertelstündigem Stehen wurde auf Eis gegossen, wobei sich 4,6 g eines gelben Nitrokörpers vom Schmelzp. 140° abschieden. Einmal umkrystallisirt schmolz derselbe bei 144° , und erwies sich dadurch und durch den Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Nitrotoluidins (77°) als reines o-Nitro-p-acettoluid ($\text{NH}:\text{NO}_2:\text{CH}_3 = 1:3:4$). Das gelbe, saure Filtrat von dem Nitrokörper wurde annähernd neutralisirt und erschöpfend ausgeäthert. Der Aether hinterliess grosse Blätter von Urethan neben einem rothen, bald erstarrenden Oel, aus dem leicht 0,5 g eines Acetylderivates isolirt wurden, welches bei der Spaltung Nitrotoluidin vom Schmelzp. 114° lieferte ($\text{NH}_2:\text{NO}_2:\text{CH}_3 = 1:2:4$). Es waren also im ganzen 5,1 g Nitroacettoluid erhalten (ungerechnet einen in den Mutterlaugen des zweiten Acettoluids gebliebenen Antheil) statt der berechneten 5,82 g. Weit leichter als das Nitrourethan spaltet sich das p-Nitrobenzylnitrocarbamate $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$, in Salpetersäure und p-Nitrobenzylurethan $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot\text{OCONH}_2$. Herr Dent, welcher beide Körper im hiesigen Laboratorium darstellte (Näheres soll demnächst publicirt werden), behandelte 1,33 g des Nitrocarbammates bei 10° mit 25 ccm Schwefelsäure $1\frac{3}{4}$ Stunden lang. Aus der auf Eis gegossenen Lösung konnte 0,61 g Carbamat isolirt werden, entsprechend 56 pC. des angewandten Nitrocarbammates. Daneben wurden 0,3 g p-Nitrobenzylnitrocarbamate zurückgewonnen.

z. B. Methylnitramin aus

und ihre Umwandlung in solche Körper, z. B. Phenylnitramin in

Nitrourethan in

lassen sich bei Annahme der Nitraminformulirung von Hantzsch nur durch tiefgreifende Atomverschiebungen erklären, während die Formel

auf das Beste der von Hantzsch¹⁵⁾ selbst befürworteten Forderung entspricht, dass eine Formel auch die Zersetzungen andeuten soll.

Wenn die Nitramine vom Typus des Methylnitramins mit Säure oder Kalilauge salpetrige Säure und nicht Salpetersäure liefern, so kann diese Thatsache nicht als Stütze für eine der strittigen Nitraminformulirungen geltend gemacht werden. Hier liegt eine intramolekulare Oxydation durch die Nitrogruppe vor, wie sie schon so häufig beobachtet sind. Hantzsch formulirt die Bildung des Nitrourethans folgendermassen:

Er hebt dabei besonders hervor, dass diese Anschauung den Vortheil habe, statt der sonst nicht vorkommenden Gruppe

¹⁵⁾ loc. cit. Seite 351.

NH.NO₂ die schon in den Azoxyverbindungen vorkommende Gruppierung

anzunehmen.

Diese Formulierung hat den grossen Nachtheil, dass sie den völlig analogen Vorgang der Nitrirung des Methylurethans nicht umfasst, der nicht anders auszudrücken ist, als:

Wenn die Salpetersäure aber in dem zweiten Falle mit ihrem Hydroxyl reagirt, ist nicht einzusehen, warum sie das im ersten Falle nicht thut.

Bei Annahme der Hantzsch'schen Gleichung (I) sollte man auch erwarten, dass Nitrobenzol und Anilin Azoxybenzol liefern würden:

und dass Azoxybenzol umgekehrt, analog der Zerlegung des Nitrourethans, durch Schwefelsäure in Anilin und Nitrobenzol spaltbar sei.

Nach alledem scheint mir zur Zeit kein Grund zu sein, die Formeln

resp. die tautomeren

zu verlassen und dafür die Formeln

anzunehmen, für welche *experimentelle* Gründe bisher nicht beigebracht sind, und soweit ich aus der in Lehrbüchern und Publicationen anderer Chemiker üblichen Schreibweise schliessen kann, glaube ich damit mit der Mehrzahl der Fachgenossen in Uebereinstimmung zu sein.