

permanganat nahm das mit Phosphor und Phosphortrichlorid gefüllte Kölbchen 54 g an Gewicht zu; die theoretische Chlorzunahme hätte 56 g betragen können. Da es nun nicht zu vermeiden ist, dass sich geringe Mengen Trichlorid verflüchtigen, so kann man die Chlorausbeute als eine fast theoretische ansehen.

Ich habe noch constatirt, dass bei diesen Darstellungen sowohl durch concentrirte Salzsäure wie durch solche von 18 — 20 pCt. aus Permanganat neben Chlor kein Sauerstoff entwickelt wird.

Genf, Universitätslaboratorium.

9. Eug. Bamberger und Ernst Rüst: Zur Umlagerung der Nitroparaffine.

(Eingegangen am 4. November 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Michael¹⁾ war der Erste, welcher erklärt hat, dass in den Salzen der Nitroparaffine das Metallatom nicht mit dem Kohlenstoff-, sondern mit dem Sauerstoff-Atom verbunden ist, dass also beispielsweise die V. Meyer'sche Formel des Nitromethannatriums, $\text{CH}_2\text{Na}\cdot\text{NO}_2$, durch das Symbol $\text{CH}_2:\text{NOONa}$ ersetzt werden muss. Nef²⁾ schloss sich dieser Ansicht an (ohne übrigens die Priorität Michael's gebührend hervorzuheben) und behauptete auf Grund eigener Beschäftigung mit den Nitroparaffinen und ihren Salzen, dass die Constitution der Letzteren zweifellos verschieden sei von derjenigen der freien Nitrokörper; diese seien *an und für sich* neutrale Stoffe und lagern sich erst bei der Berührung mit Alkalien in Säuren um:



Michael und besonders Nef gebührt daher das Verdienst, den einige Jahre später von Hantzsch³⁾ als »Pseudo«-Acidität bezeichneten und viel benutzten Begriff in unsere Wissenschaft eingeführt zu haben.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 507 [1888]; siehe auch diese Berichte 29, 1796 [1896]. Von Michael ist in der gleichen Journalabhandlung vom Jahre 1888 das Abnorme gewisser »Substitutionsprocesse« auf vorangehende Additionsreactionen zurückgeführt worden — eine Erklärung, welche später von Nef und vielen Anderen übernommen wurde. Vgl. dazu Claisen, Ann. d. Chem. 291, 44 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 263 [1894].

³⁾ Diese Berichte 32, 577 [1899].

Den von Nef zu Gunsten seiner Pseudoaciditätshypothese beigebrachten Argumenten experimenteller Natur fügte A. F. Holleman¹⁾ ein weiteres hinzu durch die Beobachtung, dass sich eine Lösung von Metanitrophenylnitromethannatrium beim Uebersäuern nicht augenblicklich, sondern erst im Verlauf einiger Minuten entfärbt; vor allem aber begründete Holleman die Richtigkeit der Nef'schen Anschauungsweise dadurch, dass er den zeitlichen Rückgang der molecularen Leitfähigkeit des Systems

(1 Mol. Nitroparaffinsalz + 1 Mol. Salzsäure)

durch rasch auf einander folgende Widerstandsmessungen klarlegte und im Sinne der innerhalb des Elektrolyten stattfindenden Umlagerung einer sauren Substanz (R:NOOH) in eine neutrale (RH.NOO) richtig deutete.

Diese von dem holländischen Forscher erdachte und bei den Nitroparaffinen zum ersten Mal angewendete, elektrochemische Methode zum Nachweis der Umlagerung leitender in nichtleitende²⁾ Stoffe hat sich bekanntlich als überaus fruchtbar erwiesen; ihr verdankt z. B. Hantzsch eine Reihe werthvoller Aufschlüsse bei seinen zahlreichen, die verschiedensten Gebiete der organischen Chemie berührenden Studien über Tautomerie.

Die Reindarstellung des ersten »Isonitroparaffins« R:C:NOOH gelang etwa zu gleicher Zeit Holleman³⁾, Hantzsch⁴⁾ und Konowalow⁵⁾. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen Körperklasse sind in erster Linie von Hantzsch und seinen Schülern untersucht worden. In der Nitro- und Dimethylnitro-Barbitursäure lehrte Holleman⁶⁾ die ersten Beispiele stabiler Isonitrokörper kennen.

Säuert man die alkalische Lösung eines Nitroparaffins an, so erhält man entweder die freie Isonitroverbindung (Holleman, Hantzsch, Konowalow), oder deren Zersetzungsproducte (Nef, Konowalow), unter gewissen Umständen auch mehr oder minder grosse Mengen des freien Nitroparaffins (V. Meyer⁷⁾, Nef). Die bisherigen Beobachter haben übersehen, dass bei dieser Reaction auch die mit den Nitro- und Isonitro-Körpern gleich zusammengesetzten

¹⁾ Rec. trav. chim. des Pays-Bas 14, 129 [1895].

²⁾ Selbstredend auch im umgekehrten Sinne anwendbare Methode.

³⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 356 [1896]; diese Berichte 29, 2251 [1896].

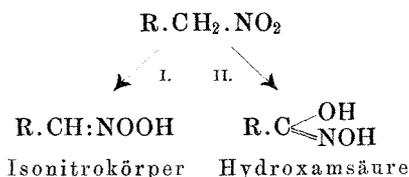
⁴⁾ Diese Berichte 29, 700 [1896].

⁵⁾ Diese Berichte 29, 2193 [1896]; zur Geschichte der Isonitrokörper s. auch Holleman, diese Berichte 33, 2913 [1900].

⁶⁾ Rec. trav. chim. des Pays-Bas 16, 162 [1897].

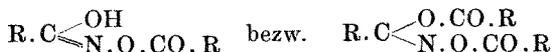
⁷⁾ Diese Berichte 28, 202 [1895].

Hydroxamsäuren entstehen, dass also lediglich durch folgeweisen Zusatz von Alkali und Säure eine Umlagerung des Nitroparaffins in zweierlei Richtung:



herbeigeführt werden kann. Wir konnten auf diesem einfachen Wege Nitroäthan zu Acethydroxamsäure, Nitropentan zu Valerhydroxamsäure und Phenylnitromethan zu Benzhydroxamsäure isomerisiren. Der Vorgang II hat übrigens stets nur die Bedeutung einer untergeordneten Nebenreaction (s. exp. Theil).

Beziehungen zwischen Nitro- bzw. Isonitro-Paraffinen einerseits und Hydroxamsäuren andererseits — wenn auch nicht so einfacher Art wie die von uns aufgefundenen — haben bereits Nef¹⁾ und Holleman²⁾ dadurch nachgewiesen, dass sie die Natriumsalze der Isonitrokörper mittels Säurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid etc.) in monacylirte und diacylirte Hydroxamsäuren



umwandelten³⁾; bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan entsteht nach Nef auch etwas Acethydroxamsäure, doch so wenig, dass er nur »ihre Gegenwart in der wässrigen Lösung zeigen« konnte.

Lässt man die alkalische Lösung des Nitroäthans in gekühlte Salzsäure eintropfen, so tritt ein pseudonitrolartig stechender Geruch und eine himmelblaue, sehr vergängliche Farbe⁴⁾ auf, welche wir geneigt sind, der vorübergehenden Anwesenheit von Nitrosoäthyl-

alkohol, $\text{CH}_3\text{.C} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$, zuzuschreiben. Sollte sich diese Annahme als

zutreffend erweisen, so hätte man in dem successiven Zusatz von

¹⁾ Diese Berichte 29, 1218 [1896].

²⁾ Rev. trav. chim. des Pays-Bas 15, 356 [1896].

³⁾ Was uns, beiläufig bemerkt, erst nach Abschluss unserer Versuche bekannt wurde.

⁴⁾ Nef (Ann. d. Chem. 280, 267) beobachtete Grünfärbung; vergl. übrigens die Oxydation des Acetaldoxims mit Sulfomonopersäure (Bamberger und Scheutz, diese Berichte 34, 2031 [1901]).

übergangen und dieses der Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure bei bestimmter Temperatur überliessen, konnte bei zeitgemässer Unterbrechung der Reaction die als Zwischenphase vermuthete *p*-Nitrobenzhydroxamsäure (selbstredend nur in kleiner Menge, denn der Hauptantheil verfällt auch hier der Hydrolyse) in reinem Zustande isolirt werden.

Damit dürfte das Wesen der V. Meyer'schen Reaction im Sinne der oben vermuthungsweise aufgestellten Gleichung¹⁾ klargelegt und zugleich der Beweis geliefert sein, dass die Nitroparaffine *direct*, d. h. ohne vorherige Umwandlung in die Metallsalze der Isonitrokörper, zu Hydroxamsäuren umgelagert werden können. Ob die Reaction



in diesem Falle durch die Zwischenstufe der Isonitrokörper $\text{R.CH}:\text{NOOH}$ hindurchführt, ist schwer controllirbar; nach Claisen's Beobachtungen über die Isomerisationsverhältnisse beim Dibenzoylacetyl-methan²⁾ scheint es nicht unmöglich.

Experimenteller Theil.

Umlagerung von Isonitroparaffinen in Hydroxamsäuren.

Umlagerung von Isonitroäthan in Acethydroxamsäure.

Die Lösung von 1 g Nitroäthan in einer aus 0.7 g Natriumhydroxyd und 3.5 ccm Wasser bereiteten Lauge tropfte in eisgekühlte, verdünnte Salzsäure (1.5 ccm concentrirte Säure + 3 ccm Wasser), wobei die bereits von Nef beschriebenen Geruchs- und Farben-Erscheinungen (s. oben) und Gasentwicklung (Stickoxydul) bemerkbar war; es schien uns, als trete neben dem Geruch des von Nef nachgewiesenen Acetaldehyds noch ein anderer, an Pseudonitrole erinnernder, stechender, anscheinend jener himmelblauen Verbindung eigener Geruch auf. Nachdem alles Nitroäthan eingetragen war, wurde die Hauptmenge der überschüssigen Säure mit Natron, der Rest mit Kaliumacetat abgestumpft und eine concentrirte Lösung von Kupferacetat hinzugegeben; es fiel sofort eine Trübung aus, welche sich sehr bald zu einem grünen, auf dem Boden lagernden Niederschlag vermehrte; das Verhalten gegen Eisenchlorid zeigte, dass er aus acethydroxamsaurem Kupfer bestand. Nachdem 7 Portionen Nitroäthan zu je 1 g in dieser Weise verarbeitet waren, wurden alle (nach eintägigem Stehen ab-

¹⁾ Dieselbe Erklärung gilt selbstredend für die beim Ansäuern alkalischer Nitroäthanlösung von Nef (Ann. d. Chem. 280, 269) beobachtete Bildung von Essigsäure und Hydroxylamin.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 29 [1896].

filtrirten und gründlich ausgewaschenen) Kupfersalze vereinigt und in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das im Vacuum über Schwefelsäure eindunstende Schwefelkupferfiltrat hinterliess eine schwach grau gefärbte Krystallmasse, welche sich durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Aether in glänzend weisse Nadeln reiner Acethydroxamsäure verwandelte. Sie zeigte die typische Eisenreaction und wurde durch directen Vergleich mit einem Controllpräparat in Bezug auf Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt. Ausbeute 0.15 g aus 7 g Nitroäthan.

0.1136 g Sbst.: 16.6 ccm N (15°, 726 mm).

$C_2H_5NO_2 + 0.5 H_2O$). Ber. N 16.66. Gef. N 16.31.

Im Vacuum über Schwefelsäure verlor das Hydrat sein Krystallwasser unter Erhöhung des Schmelzpunkts, ganz wie es Hoffmann¹⁾ angiebt.

Zum Nachweis eventuell erzeugter untersalpetriger Säure wiederholten wir den Versuch unter Ersatz der Salzsäure durch stark verdünnte Salpetersäure (3-procentige); die andauernd stark gekühlte und sofort mit Natron neutralisirte Lösung schied aber auf Zusatz von Silbernitrat kein gelbes Salz ab.

Umlagerung von Isonitropentan in Valerhydroxamsäure.

2 g Nitropentan wurden durch andauerndes Schütteln mit 2.5 g Natron und 7 ccm Wasser in Lösung gebracht, mit 3 g Wasser verdünnt und tropfenweise einer auf 0° gehaltenen Mischung von 6 ccm concentrirter Salzsäure und 10 ccm Wasser hinzugefügt. Auch hier bemerkt man anfänglich eine schwach grünblaue Färbung, welche indess bald verschwindet, um einer weissen, von ausgeschiedenem Nitropentan herrührenden Trübung Platz zu machen. Nach kurzem Stehen wurde das sich an der Oberfläche sammelnde Oel, das (der Konowalow'schen Eisenreaction nach zu urtheilen) Isonitropentan enthielt, abgehoben, die wässrige Schicht zweimal mit wenig Benzol²⁾ ausgeschüttelt, darauf erst mit Natron, zum Schluss mit Kaliumacetat abgestumpft und schliesslich mit einer Lösung von essigsäurem Kupfer versetzt. Der sofort ausfallende, grüne, im Ganzen aus 8 g Nitropentan erhaltene Niederschlag von valerhydroxamsäurem Kupfer (0.35 g), welcher die typische Eisenfärbung in brillanter Weise gab, wurde in oben angegebener Weise auf die freie Hydroxamsäure verarbeitet. Sie krystallisirte aus erkaltendem Benzol in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen und wurde durch den Schmelzpunkt

¹⁾ Diese Berichte 22, 2854 [1889] und Miolati ibid. 25, 699 [1892].

²⁾ Dasselbe nimmt übrigens ausser Nitropentan und Isonitropentan auch etwas Valerhydroxamsäure auf.

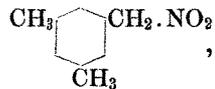
sowie alle übrigen Eigenschaften mit einem auf anderem Wege¹⁾ dargestellten Präparat scharf identificirt.

Umlagerung von Isophenylnitromethan in Benzhydroxamsäure.

Zu einer Lösung von 1 g Phenylnitromethan in 0.5 g Natron und 5 g Wasser gab man auf einmal 6 ccm eisgekühlte, 12-procentige Salzsäure, wobei sich — entsprechend Hantzsch's Angaben²⁾ — das Isophenylnitromethan krystallinisch ausschied. Es wurde sofort abgesaugt und im Filtrat mittels Eisenchlorid die Anwesenheit von Benzhydroxamsäure festgestellt. Zum Zweck ihrer Isolirung wurde die Flüssigkeit erschöpfend mit Essigester ausgeschüttelt, das Extract von der Hauptmenge des Lösungsmittels durch Destillation, vom Rest im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur befreit und der halbölige Rückstand, nachdem er in Wasser aufgenommen und filtrirt war, mittels Kupferacetat in das grüne, sofort ausfallende Kupfersalz verwandelt. Dasselbe (aus 4 g Phenylnitromethan) lieferte, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Benzhydroxamsäure in Gestalt glänzender, weisser Nadeln, deren bei 110° liegender Schmelzpunkt sich wegen Substanzmangel leider nicht durch fortgesetztes Umkrystallisiren erhöhen liess. Das Verhalten gegen Barytwasser und gegen Eisenchlorid liess indess keinen Zweifel, dass Benzhydroxamsäure vorlag. Die Ausbeute war minimal.

Behufs Feststellung, ob sich das freie Iso-Phenylnitromethan etwa zum Theil in Benzhydroxamsäure umlagere, wurde dasselbe, nachdem es durch Auswaschen von dem letzten Rest anhaftender Salzsäure befreit war, in destillirtem Wasser suspendirt und die über dem (allmählich ölig werdenden, sich in Phenylnitromethan umwandelnden) Niederschlag stehende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mittels Eisenchlorid und wenig stark verdünnter Salzsäure auf Hydroxamsäure geprüft. Es entstand entweder gar keine oder eine äusserst schwache, kaum noch ganz sicher erkennbare violettrothe Färbung.

Als die Lösung von 3 g Xylylnitromethan,



in 1.5 g Natron und 10 ccm Wasser unter Eiskühlung mit 50 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt wurde, fiel das von Konowalow³⁾ beschriebene Iso-Xylylnitromethan als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Das Filtrat desselben zeigte die Eisenreaction der Hydroxamsäuren in manchen Fällen garnicht, in anderen so schwach, dass man nur von einem violettrothen Schein sprechen kann. Eine

¹⁾ Diese Berichte 34, 2032 [1901].

²⁾ Diese Berichte 29, 700 [1896].

³⁾ Diese Berichte 29, 2194 [1896].

auch nur spurenweise Umlagerung des freien, mit Wasser gründlich ausgewaschenen Isonitrokörpers in Xylylhydroxamsäure konnte niemals constatirt werden.

Directe Umlagerung von Nitroparaffinen in Hydroxamsäuren.

Umlagerung von Phenylnitromethan in Benzhydroxamsäure.

0.6 g Phenylnitromethan wurden eine halbe Stunde unter beständigem Schütteln am Rückflusskühler mit 3 ccm mässig concentrirter Schwefelsäure (bereitet aus 65 Raumtheilen concentrirter und 100 ccm Wasser) erhitzt. Die nach dem Verdünnen ausgeätherte und darauf nahezu neutralisirte Lösung zeigte auf Zusatz von Eisenchlorid die violetrothe Farbe der Ferrihydroxamsäuren zwar nur schwach, aber so deutlich und typisch, dass an dem Vorhandensein von Benzhydroxamsäure nicht gezweifelt werden kann. Der grösste Theil derselben war offenbar bereits der Hydrolyse zum Opfer gefallen, deren Producte (Hydroxylamin und Benzoësäure) scharf nachgewiesen werden konnten.

Umlagerung von Paranitrophenylnitromethan in Paranitrobenzhydroxamsäure.

2 g *p*-Nitrophenylnitromethan wurden mit 10 ccm Schwefelsäure von oben angegebener Concentration unter Rückfluss und fortwährendem Schütteln 8 Minuten auf 130° erhitzt. Das Nitroparaffin verflüssigte sich anfangs, um bald darauf zu Paranitrobenzoësäure¹⁾ zu erstarren. Letztere wurde von der zuvor verdünnten Flüssigkeit abfiltrirt und ausgewaschen, bis sie sich frei von Nitrobenzhydroxamsäure erwies.

Das reichliche Mengen Hydroxylamin enthaltende Filtrat wurde nun erschöpfend (7 Mal) mit Essigester ausgeschüttelt und das Extract erst auf dem Wasserbade, dann bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand hinterblieb 0.03 g krystallisirter *p*-Nitrobenzhydroxamsäure.

Nachdem durch siebenmalige Wiederholung dieser Operation 0.25 g Rohsäure angesammelt waren, lösten wir dieselben in heissem Wasser und brachten sie (nach Filtration einiger brauner Flocken) mittels Cupriacetat in Form des grünen Kupfersalzes zur Abscheidung, welches — gründlich mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen — in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Der Verdunstungsrückstand des Schwefelkupferfiltrats erwies sich — einmal aus siedendem Xylol umkrystallisirt — als reine Paranitrobenzhydroxamsäure: weisse, bei 176 — 177° (Bad 165°)

¹⁾ welche bei längerem Erhitzen frei von Nitrophenylnitromethan ist.

schmelzende Nadeln, in Bezug auf die Eisenreaction und alle übrigen Eigenschaften mit einem von Hrn. Professor Werner gütigst zur Verfügung gestellten Vergleichspräparat¹⁾ so vollkommen übereinstimmend, dass von der Analyse Abstand genommen werden konnte.

Durch Ausprobiren der Zeit- und Temperatur-Bedingungen würde es gewiss gelingen, noch grössere Mengen Nitrobenzhydroxamsäure zu erhalten. Für uns handelte es sich nur um den Nachweis, dass beim Erhitzen der Nitroparaffine mit Säuren überhaupt Hydroxamsäuren entstehen.

•

Umlagerung von Orthonitrophenylnitromethan in Orthonitrobenzhydroxamsäure.

1 g Orthonitrophenylnitromethan wurde 15 Minuten mit 5 ccm Schwefelsäure (s. oben) auf 125—130° erhitzt. Der mit Wasser verdünnte und in der Hitze von reichlich ausgeschiedener Orthonitrobenzoesäure abfiltrirte Gefässinhalt wurde ohne Rücksicht auf die beim Abkühlen erscheinenden Krystalle so oft ausgeäthert, bis die violettrothe Eisenreaction ausblieb. Der Aetherrückstand enthielt, wie die auf Zusatz von Ferrichlorid auftretende, äusserst intensive und typisch violettrothe Farbe bewies, Orthonitrobenzhydroxamsäure. Es wäre zweifelsohne durch öftere Wiederholung der Operation möglich gewesen, die Säure im Zustande chemischer Reinheit abzuscheiden; bei der Eindeutigkeit der erwähnten Farbenreaction glaubten wir indess (mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials), auf diesen Luxus verzichten zu dürfen.

Einige, sich innerhalb der Temperaturgrenzen 90 — 155° bewegendende Versuche, das Paranitrophenylnitromethan durch einfaches Erhitzen in das entsprechende »Isonitroparaffin« oder die Hydroxamsäure umzulagern, blieben erfolglos.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Werner und Skiba, diese Berichte 32, 1665 [1899]; s. auch Holleman (Rec. trav. chim. des Pays-Bas 16, 184), welcher den (vom Heiztempo etwas abhängigen) Schmelzpunkt zu 171° angiebt.