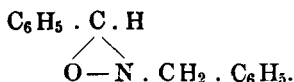


Die Verbindung bildet das charakteristische, salzsaure Salz vom Schmelzpunkt 189°, und ist somit Benzaldoximstickstoffbenzyläther,



Zürich, April 1895.

## 256. Alfred Werner und H. Buss: Beobachtungen über Nitrolsäuren.

(Eingegangen am 9. Mai.)

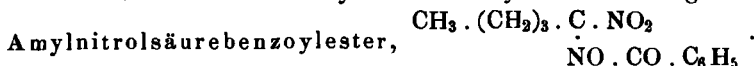
Vor einiger Zeit haben wir bei Gelegenheit einer Untersuchung über Nitrolsäuren einige Beobachtungen gemacht, die wir hier kurz mittheilen möchten.

### I. Ester von Nitrolsäuren.

Da von den fetten Nitrolsäuren bis jetzt anscheinend nur die sich vom Nitromethan und Nitroäthan ableitenden in fester Form erhalten worden sind, somit näher charakterisirt werden konnten, die andern jedoch stets nur, wenn überhaupt, in öligem und unreinem Zustande erhalten wurden, so suchten wir, um dieselben charakterisiren zu können, nach gut krystallisirenden Derivaten. Feste, oder überhaupt analysenreine Alkyläther zu erhalten, gelang weder durch directe Alkyllirung, noch durch Einwirkung von Alkylhydroxylamin (speciell  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin) auf Dibromnitroäthan.

Dagegen konnten sehr leicht Acylverbindungen erhalten werden. Die von uns auch erhaltene Benzoylverbindung der Äthylnitrolsäure ist in der Zwischenzeit sowohl von V. Meyer als auch von Nef beschrieben worden.

Wir haben auch den Benzylester der Amylnitrolsäure dargestellt.



Die freie Amylnitrolsäure scheint bis jetzt nicht näher untersucht worden zu sein. Die einzige Angabe über diese Verbindung findet sich in der Abhandlung von V. Meyer über Nitrolsäuren<sup>1)</sup>. V. Meyer beschreibt die Darstellung folgendermaassen: Nitropentan wird bei mehrere Minuten anhaltendem Schütteln mit starker wässriger Kalilauge als Kaliumsalz gelöst. Die Kalilösung des Nitropentans giebt, wie die übrigen primären Nitrokörper, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die Rothfärbung, die bei weiterem Säurezusatz ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 175, 136.

schwindet, und die saure Flüssigkeit giebt mit Aether ausgeschüttelt eine sich in Alkalien mit rother Farbe lösende Substanz, »ohne Zweifel Amylnitrolsäure«. Die auf diese Weise von uns dargestellte Amylnitrolsäure bildet ein gelbliches Oel, das sich aber sehr schnell zersetzt, indem es schon nach sechs Stunden die Eigenschaft, sich in Alkalien mit rother Farbe zu lösen, verloren hat<sup>1)</sup>. Auch als versucht wurde, die ätherische Lösung mit Chlorkalium zu trocknen, zersetzte sie sich unter Entwicklung salpetriger Säure.

Dennoch gelingt es leicht, den Benzoylester der Amylnitrolsäure zu fassen. Die Amylnitrolsäure wird in der alkalischen Lösung, in der sie entstanden ist, mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die rothe Farbe verschwindet, und es scheidet sich ein weisser Körper ab, der aus Aether in prismatischen Krystallen vom Schmp. 83° erhalten wird.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_4$ .

Procente: C 11.2.

Gef. » » 11.3.

Er ist sehr beständig.

Analog der Darstellung der Benzoylester, können auch Benzolsulfonester von Nitrolsäuren erhalten werden.

Aethylnitrolsäurebenzolsulfonester,  $CH_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NO_2$   
 $\overset{\cdot\cdot}{N} \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ .

Aethylnitrolsäure wurde in verdünnter alkalischer Lösung mit Benzolsulfochlorid geschüttelt. Die Rothfärbung verschwindet bald und es scheidet sich ein Körper ab, der aus Aether in würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 90—91° erhalten wird.

Ber. für  $C_8H_8N_2SO_5$ .

Procente: C 39.3, H 3.28 N 11.48, S 13.11.

Gef. » » 39.4., » 3.2 » 11.7, » 18.5.

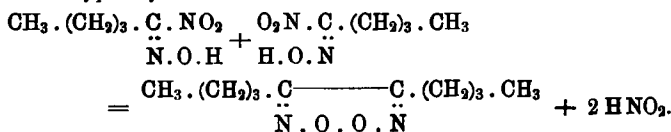
Auch diese Verbindung ist sehr beständig.

## II. Umsetzungen der Nitrolsäuren mit Salzsäure.

Die folgenden Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob die Nitrolsäuren analog den Oximen salzsaure Salze bilden.

Dabei stellte es sich heraus, dass die Verbindungen eine viel tiefer gehende Zersetzung erfahren, unter Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor.

<sup>1)</sup> Ich vermute, dass hierbei unter Abspaltung von salpetriger Säure ein Dioximhyperoxyd entsteht:



A. Werner.

Es wurde folgendermaassen gearbeitet:

Aethylnitrolsäure wurde in absolutem Aether gelöst und in die Lösung trockene Salzsäure eingeleitet. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird zunächst dunkel braunroth, dann wieder heller und zum Schluss grün; dabei tritt deutlich der Geruch nach salpetriger Säure auf.

Dunstet man den Aether in Vacuum ab, so bleibt eine weisse Masse zurück, die an der Luft unter Zersetzung zerfliesst.

Durch Einwirkung von Alkalien lässt sich keine Nitrolsäure mehr daraus gewinnen.

Die Verbindung schmilzt in reinem Zustande bei 141°.

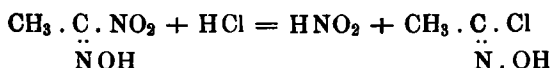
Zur Analyse wurde sie auf Porzellan abgepresst, über Schwefelsäure und nachher über Natronlauge im Exsiccator stehen gelassen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5NOCl_2$ .

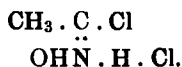
Procente: C 18.4, H 3.8, N 10.7, Cl 54.61.

Gef. » » 18.2, » 4.0, » 11.0, » 54.64.

Dieses Analysenresultat lässt sich am einfachsten in der Weise interpretiren, dass zunächst die Nitrogruppe der Nitrolsäure durch Chlor ersetzt wird



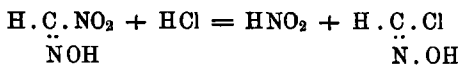
und das so entstandene Hydroximsäurechlorid unter Salzbildung ein Molekül Salzsäure addirt



Analog wie die Nitrolsäuren, scheinen auch ihre Ester zu reagiren. Sowohl durch Einwirkung von Salzsäure auf den Benzylester der Aethyl- als auch der Amylnitrolsäure wurden krystallinische Verbindungen erhalten, ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen konnten sie jedoch nicht analysenrein erhalten werden<sup>1)</sup>.

Zürich, Universitätslaboratorium A.

<sup>1)</sup> Auch Methylnitrolsäure reagirt ganz analog mit Salzsäure, vielleicht gelingt es mit Hilfe dieser Reaction, zu dem aus Knallsäure dargestellten Formchloroxim



zu gelangen.