

421. A. Hantzsch: Verwandlung von Nitrosohydroxylaminen in untersalpetrige Säure.

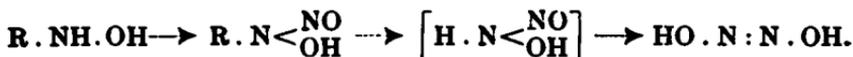
[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 14. October.)

In Fortführung der Arbeiten über die untersalpetrige Säure, welche durch diejenigen über die Diazohydrate und über die Constitution der isomeren Verbindungen $R.N_2O_2H$ (sogen. primäre Nitramine und Isonitramine) angeregt worden waren, ist die Beziehung zwischen den Isonitraminen (oder sogen. Nitrosohydroxylaminen) und der untersalpetrigen Säure noch stärker, als bisher hervorgetreten.

Untersalpetrige Säure entsteht zunächst direct aus Stickstofftrioxyd und Hydroxylamin; zwar nicht in wässriger Lösung, wobei nach verschiedenen Autoren nur Stickoxydul gebildet wird, wohl aber in methylalkoholischer Lösung. Alsdann lässt sich auf übliche Weise Silberhyponitrit in erheblicher Menge isoliren. Diese Methode dürfte vor der ihr zunächst stehenden von W. Wislicenus (Bildung aus Silbernitrit und salzsaurem Hydroxylamin) namentlich als Vorlesungsversuch den Vorzug besitzen, stets zu gelingen und auch bessere Ausbeute zu liefern.

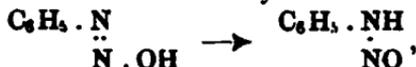
Während hiernach die untersalpetrige Säure primär sowohl durch Diazotirung als auch durch Nitrosirung des Hydroxylamins gebildet sein könnte, entsteht sie, wie Hr. A. Sauer gefunden hat, gemäss meiner Vermuthung als wirkliches »Nitrosohydroxylamin« durch spontane glatte Spaltung gewisser organischer sogen. »Nitrosohydroxylamine« $R.N_2O_2H$, welche eine besonders leicht abspaltbare Gruppe enthalten:



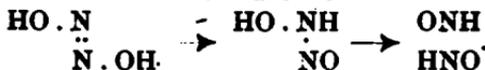
Als besonders geeignet erwies sich nach vielen vergeblichen Versuchen mit verschiedenen sogen. Nitrosohydroxylaminen und auch deren Aethern von der Form $R.N \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OC}_7\text{H}_7 \end{array}$, endlich der bisher noch nicht bekannte Dimethylnitrosooxyharnstoff, $(CH_3)_2N.CO.N \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array}$, welcher schon bei 0° durch Berührung mit Alkalien augenblicklich und anscheinend völlig glatt in Dimethylamin, kohlen-saures und untersalpetrigsaures Salz zerfällt.

Wenn hiernach der untersalpetrigen Säure wirklich als tautomere Nebenform das Nitrosohydroxylamin zugehört, so ist dies in völliger Uebereinstimmung mit ihrer von mir befürworteten Auffassung als

Antidiazodihydrat. Denn dieselbe Atomverschiebung, die vom Antidiazobenzolhydrat zum tautomeren Phenylnitrosamin führt:



lässt sich alsdann auf die untersalpetrige Säure übertragen und bei ihr als Dihydrat zweimal ausführen: alsdann wird zuerst das Nitrosohydroxylamin und hierauf der monomolekulare Salpetrigaldehyd hervorgehen, dessen Phenylderivat das Nitrosobenzol ist:



Die oben erwähnte Spaltung des Nitrosooxyharnstoffs ist zwar der von Divers bereits entdeckten Spaltung des stickoxy-schweflig-sauren Kaliums durch längere Einwirkung von concentrirter Kalilauge in Sulfit- und Hyponitrit¹⁾ analog, unterscheidet sich aber von ihr durch ihren momentanen Verlauf selbst unter 0°; ferner durch die deutlich hervortretende Parallele mit der Bildung des isomeren Nitramids aus nitrocarbaminsaurem Salz $\text{KO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{K}$; denn da Nitrosooxyharnstoff auch als Isonitraminharnstoff $(\text{CH}_2)_2 \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H}$ bezeichnet werden kann, ist damit die Zugehörigkeit der untersalpetrigen Säure zur Isonitraminreihe erwiesen, und ihre Bezeichnung als Isonitramid ebenso gerechtfertigt, wie die der isomeren Verbindung $\text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H}_2$ als Nitramid.

Die Bedingungen, unter denen diese zwei Spaltungen eintreten, sind allerdings insofern entgegengesetzte, als Nitramid nur durch Säuren, Isonitramid nur durch Alkalien entsteht:



Ueber die Art dieser Reactionen steht für die Isonitraminreihe hiernach wenigstens Folgendes fest:

Da ein Isonitramin $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H}$ — gleichviel ob man es, wie oben der Einfachheit halber geschehen, als Nitrosohydroxylamin $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ oder gemäss seiner Entstehung aus Nitrokörpern und Hydroxylamin²⁾

als Oxim von Nitrokörpern entweder als $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot \text{OH}$, oder als

$\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot \text{OH}$ (Diazoxyhydrat) formulirt — danach wenigstens sicher

die Gruppierung $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$, untersalpetrige Säure aber die Gruppierung $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ besitzt, so muss danach beim Ersatz des an Stickstoff gebundenen R durch H eine Atomverschiebung selbst unter 0° ein-

¹⁾ Chem. Soc. 1889, 766.

²⁾ Angeli, diese Berichte 29, 1884.

treten und eine neue, zweite Hydroxylgruppe erzeugen. Somit hat sich für die Isonitraminreihe die Richtigkeit meiner Annahme nachweisen lassen, durch die ich in der Nitraminreihe neben anderen Gründen für das Nitramid die Hydroxylformel und damit die Stereoisomerie mit der untersalpetrigen Säure befürwortet habe: »wonach die bisher einzig sicher nachgewiesene Gruppierung $H.O.N$ zugleich auch die einzig stabile ist¹⁾, die sich also sofort herstellt, wenn organische Isonitramine in anorganisches Isonitramid übergehen.

Da nun zudem in der isomeren Nitraminreihe meine angeblich als irrig nachgewiesenen Hydroxylformeln $R.N_2O.OH$ der sogen. primären Nitramine gegenüber den angeblich bewiesenen wirklichen Nitraminformeln $R.NH.NO_2$ wenigstens bedingungsweise auch von anderen Forschern jetzt acceptirt werden (so z. B. durch v. Pechmann²⁾ für die Diazobenzolsäuren), so wird es jetzt wohl auch für wahrscheinlich gehalten werden, dass beim analogen Uebergang von sogen. primärem Nitramin in sogen. Nitramid auch dieselbe Atomverschiebung ($R.N_2O.OH \rightarrow HO.N:N.OH$) stattfindet, wonach das sogen. Nitramid als ein mit untersalpetriger Säure structuridentisches, also ihr stereoisomeres Diazodihydrat aufzufassen ist.

Die ausführliche Mittheilung wird demnächst in den »Annalen« erscheinen.

422. C. Engler: Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 15. August.)

In amerikanischen Zeitschriften herrscht zur Zeit eine lebhafte Discussion über die Frage der Bildung des Erdöls³⁾. In den Resultaten der Untersuchungen von Phillips über die Erdgase, besonders aber von Sadtler, welcher fand, dass auch beim Erhitzen pflanzlicher Oele ein Kohlenwasserstoffgemisch entsteht, wie ich es früher durch Destillation aus Thran erhalten hatte, meinte man einen Einwand gegen meine Auffassung über jenen Entstehungsprocess und eine neue Stütze für die Theorie der Bildung des Erdöls aus Pflanzenresten gefunden zu haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 354.

²⁾ Diese Berichte 30, 648.

³⁾ Sadtler, Proceed. of the Amer. Philos. Soc. 1897, Bd. 36, No. 154, 93; Peckham. ibid. 103; Day, ibid. 112; Phillips ibid. 121; Mabery, ibid. 126; Sadtler, Amer. Journ. of Pharm. 1896, Bd. 68, 465; Mabery, Proceed. Amer. Acad. Arts u. Sciences, Bd. 32, 101; Phillips, Transact. Amer. Philos. Soc., Bd. 27, Thl. I u. II.