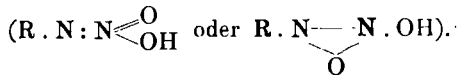


30. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der sogen. Nitramine und Isonitramine, sowie ihrer Aether.

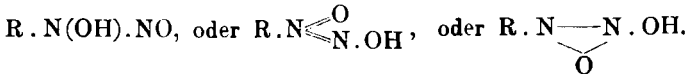
(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Verbindungen von der Formel  $RN_2O_2H$  existiren bekanntlich in zwei Isomeren, welche nach der üblichen, aber von mir nicht getheilten Auffassung folgendermaassen unterschieden werden.

1. Sogen. Primäre Nitramine, gemäss ihrer Bezeichnung und wichtigsten Darstellung von der Formel  $R.NH.NO_2$ , oder wahrscheinlicher  $R.N_2O.OH$



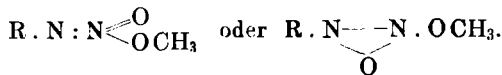
2. Sogen. Nitrosohydroxylamine oder Isonitramine, gemäss ihrer Bezeichnung und wichtigsten Darstellung von der Formel



Beide verhalten sich als Tautomere, namentlich bei der Alkylation; so liefern bekanntlich die Nitramine, wie zahlreiche Forscher fanden,

1a. Stickstoffäther (echte secundäre Nitramine)  $R.N(CH_3).NO_2$ .

1b. Sauerstoffäther,  $R.N_2O.OCH_3$ , von noch nicht sicher bekannter Constitution, entweder



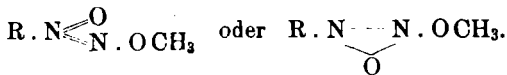
Für Isonitramine ist die Tautomerie von Behrend<sup>1)</sup> am sogen. Benzylnitrosohydroxylamin nachgewiesen worden; ausser dem echten

»Dibenzylnitrosohydroxylamin«,  $C_7H_7.N \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown OC_7H_7 \end{array}$ , entsteht bei der Benzylirung ein isomerer Aether, dem mit Vorbehalt die Constitution  $C_7H_7.N \begin{array}{l} \diagup N.OC_7H_7 \\ \diagdown O \end{array}$  zugeschrieben wird. Man hat also auch bei

Isonitraminen Tautomerie; es giebt

2a. Sauerstoffäther von bekannter Constitution; Nitrosohydroxylaminäther,  $R.N(OCH_3).NO$ .

2b. Sauerstoffäther von noch nicht sicher bekannter Constitution:



Es steht also nur soviel fest: Das bewegliche Wasserstoffatom steht bei Nitraminen mit einem Sauerstoffatom und einem Stickstoff-

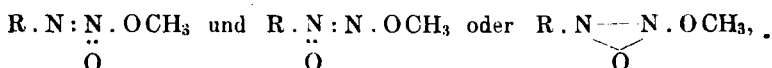
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 221.

atom, bei den Isonitraminen aber mit zwei Sauerstoffatomen in Beziehung; d. i. man kann die Formeln der Isomeren  $R \cdot N_2O_2H$  nur so weit sicher auflösen:

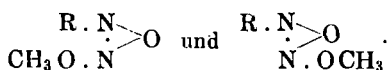


Von zwei isomeren Verbindungen  $R \cdot N_2O_2H$  müssen sich also vier isomere Aether  $R \cdot N_2O_2CH_3$  ableiten lassen, ein Stickstoff- und drei Sauerstoff-Aether; von diesen sind zwei Sauerstoffäther (je einer der Nitramin- und Isonitramin-Reihe) von noch unbestimmter Constitution.

Diese vier isomeren Aether  $R \cdot N_2O_2CH_3$  aus zwei isomeren Muttersubstanzen  $R \cdot N_2O_2H$  sind aber bisher noch nicht dargestellt worden. Ich habe mich dieser Aufgabe namentlich deshalb unterzogen, um diese zwei Sauerstoffäther noch unbekannter Constitution (vom Typus 1b und 2b der obigen Formeln) in physikalischer und chemischer Hinsicht genau zu vergleichen; es sollte insbesondere geprüft werden, ob sie entweder structurisomer sind im Sinne der Formeln



oder structuridentisch im Sinne der letzteren Formel und stereoisomer gemäss den Configurationen



Da die zwei Methyläther des »Phenylnitramins« (der Diazobenzol-säure) gut bekannt sind, so sollten zuerst die zwei zu erwartenden Methyläther des isomeren »Phenylnitrosohydroxylamins« dargestellt werden. Allein dasselbe hat bisher stets nur einen einzigen Aether ergeben, reagirte also nicht tautomer wie das Benzylnitrosohydroxylamin. Es wurde daher zunächst umgekehrt versucht, zum Vergleich mit den zwei isomeren Isonitraminäthern Behrend's aus »Benzylnitrosohydroxylamin«, die zwei isomeren Nitraminäther aus »Benzylnitramin« zu gewinnen. Allein dies scheiterte wieder daran, dass bei diesen Versuchen (Benzylurethan  $\rightarrow$  Benzylnitrourethan  $\rightarrow$  Benzylnitramin) schon in der ersten Phase die Nitrogruppe beim Nitriren des Benzylurethans, sogar bei unzureichenden Mengen Salpetersäure stets eher in den Kern eintrat, als in die Seitenkette.

Es liess sich also auf diese Weise nicht Benzylnitramin, sondern nur *p*-Nitrobenzylnitramin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_2O_2H$ , erhalten, aus diesem aber auch die zwei isomeren Aether (Stickstoff- und Sauerstoff-Aether). So musste endlich das dem nitrierten Nitramin isomere

nitrierte Isonitramin (das *p*-Nitrobenzylnitrosohydroxylamin Behrend's) ätherificirt werden; es ergab auch die zwei Methyläther, deren Constitution von Hrn. W. Hilland dadurch bestimmt wurde, dass der echte Nitrosoäther,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OCH}_3$ , vom Typus (2a) auch durch Nitrosirung des aus *o*-Methylhydroxylamin und *p*-Nitrobenzyljodid erhaltenen Aethers  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OCH}_3$  entstand; somit musste der zweite isomere Aether dem Typus (2b) entsprechen. Damit waren also endlich alle vier Isomere  $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3$  dargestellt.

Beim Vergleich der zwei isomeren Verbindungen  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  und ihrer zwei isomeren Aether von unbekannter Constitution (1b und 2b) ergab sich nun insofern eine gewisse Aehnlichkeit, als die Muttersubstanzen ebenso wie ihre Aether unter fast gleichen Bedingungen fast glatt in Stickoxydul und *p*-Nitrobenzylalkohol bezw. Derivate desselben zerfielen; jedoch war der Aether der Nitraminreihe (1b) doch von dem der Isonitraminreihe (2b) durch geringere Beständigkeit, z. B. gegen Alkalien, ausgezeichnet. Auch misslangen alle Versuche, diese zwei Isomeren in einander überzuführen; eine Thatsache, die allerdings nicht für die Annahme von Stereoisomerie derselben zu sprechen scheint. Aber andererseits ergaben auch die spectrochemischen Untersuchungen dieser Substanzen und ihrer Verwandten durch Brühl und die Bestimmungen der molekularen Lösungsvolumina durch I. Traube, — wofür beiden Forschern hiermit bestens gedankt werde — keine der Annahme blosser Structurisomerie günstigen Resultate.

Eine Klärung dieser Verhältnisse ist also noch nicht gelungen; am ehesten dürfte aber doch wegen des ziemlich verschiedenen chemischen Verhaltens der beiden Isomeren von unsicherer Constitution eine durch räumliche Configuration eigenthümlich und stark beeinflusste Structurisomerie dieser Stickstoffsauerstoff-Verbindungen anzunehmen sein, immerhin aber unter Ausschluss der echten Nitraminformel  $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ , wofür demnächst neue Thatsachen beigebracht werden sollen.

### Experimentelles.

Phenylisonitramin-Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OCH}_3$ , ist bereits von Bamberger, aber auffallender Weise zuerst nur indirect, nämlich aus Diazomethan und Nitrosophenylhydroxylamin erhalten<sup>1)</sup>, aber schon vorher von Dr. Ley dargestellt worden. Stets aber resultirte nur ein und dieselbe Substanz, sowohl aus dem Natriumsalz als auch aus dem Silbersalz durch Jodmethyl<sup>2)</sup>. Die etwas schwierige Alkyllirung des Natronsalzes gelangt am besten durch etwa

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2412.

<sup>2)</sup> Vergl. hierzu Bamberger, diese Berichte 30, 373.

zweistündige Digestion in methylalkoholischer Verdünnung zwischen 60–80°; das in üblicher Weise gereinigte Product schied nur schwierig und langsam den bei 38° schmelzenden reinen Aether ab. Ist zum ursprünglichen Nitrosophenylhydroxylamin, obgleich nur schwierig, durch Kaliummethylat bei 70–80° im Rohr verseifbar.

Ber. N 18.42. Gef. N 18.65.

Da der isomere Aether trotz allen Bemühens nicht aufgefunden werden konnte — die ölig bleibenden Rückstände verhielten sich im Wesentlichen wie der obige feste Aether — so bleibt die Constitution dieses einzigen Methyläthers noch unbestimmt, obgleich auch mir die von Hrn. Bamberger befürwortete Formel  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N \cdot OCH_3$  sehr wahr-

scheinlich ist. Immerhin liesse sich die grosse Verschiedenheit zwischen dem sehr beständigen Aether und seiner sehr unbeständigen Muttersubstanz nöthigenfalls auch auf die bekannte Stabilisirung einer Säure durch Ueberführung in ihren Aether zurückführen.

#### Darstellung von Paranitrobenzylnitramin.

Benzylurethan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COO C_2H_5$ . 20 g Benzylamin werden in Eiswasser suspendirt, allmählich mit reichlich 10 g Chlorkohlensäureester, sodann mit einer aus 8 g festem Natronhydrat erhaltenen Lauge und dann wiederum unter stetem Schütteln mit reichlich 10 g Chlorkohlensäureester versetzt. Das mit Aether gesammelte Reactionsproduct erstarrt zu grossen Blättern, die zuerst gegen 46°, nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol constant bei 48–49° schmelzen. Die von Cannizzaro<sup>1)</sup> herrührende Schmelzpunktsangabe von 86° dürfte wohl auf einem Druckfehler (statt 46°) beruhen.

Alle Versuche zur Darstellung des nur in der Seitenkette nitrirten Benzylnitrourethans,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot COO C_2H_5$ , misslangen; bei Anwendung unzureichender Mengen oder nicht »absoluter« Salpetersäure trat die Nitrogruppe eher in den Kern, als in die Seitenkette; d. i. es entstand vorwiegend

*p*-Nitrobenzylurethan,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COO C_2H_5$ , vom Schmp. 118°. Zum Vergleich und zum Nachweis, dass die Nitrogruppe sich im Kern und in *p*-Stellung befindet, wurde die Substanz auch synthetisch aus *p*-Nitrobenzylamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , gewonnen, welches nach Hafner<sup>2)</sup> aus *p*-Nitrobenzylphthalimid dargestellt wurde. Dessen Chlorhydrat lieferte durch Chlorkohlensäureester und Natron das mit dem obigen identische Nitrobenzylurethan vom Schmp. 118°.

*p*-Nitrobenzyl-Nitrourethan. Je 5 g Benzylurethan wurden im Kältegemisch in 12 g absoluter Salpetersäure langsam (etwa innerhalb ½ Stunde) unter Schütteln eingetragen, wobei unter vorüber-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 518.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 327.

gehender Rothfärbung ohne jede Gasentwicklung eine klare gelbe Flüssigkeit entsteht. Hierauf wurde mit Eiswasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und ausgeäthert. Aus dem mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Auszuge, welcher das Nitrourethan,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , enthielt, wurde durch trocknes Ammoniakgas ein Ammonsalz in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers erhalten, und aus diesem durch Ansäuern der wässrigen Lösung das nach der Gleichung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} + 2 \text{H}_3\text{N} = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H} + \text{NH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  gebildete

*p*-Nitrobenzylnitramin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ . Das rohe Product schmilzt unscharf gegen  $97^\circ$ , nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol bei  $116^\circ$ , und ist anscheinend meist durch etwas Ortho- oder Meta-Nitroderivat verunreinigt. Denn durch Oxydation vermittelt Chromtrioxyd in Eisessiglösung, wobei sich beim Erwärmen Stickstoff entwickelt, fiel beim Verdünnen mit Wasser eine auch nach nochmaliger Oxydation unscharf schmelzende Säure heraus, die erst nach Reinigung durch das Baryumsalz sich unzweideutig als *p*-Nitrobenzoesäure erwies.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. N 21.32. Gef. N 21.37.

Das Nitramin ist in Alkohol und Essigester leicht, schwer in Benzol und noch schwerer in heissem Wasser löslich. Durch Einwirkung von 1 Aequivalent Base und auch von Ammoniak entstehen die normalen, farblosen Salze; das Natriumsalz wird durch Zusatz von genau 1 Mol. Natriumalkoholat zur alkoholischen Lösung des Nitramins krystallinisch gefällt; dessen wässrige Lösung erzeugt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid weisse, mit Kupfersulfat blaugrüne mikrokrySTALLINISCHE Fällungen. Diese Salze bilden durch Säuren das ursprüngliche Nitramin völlig glatt zurück. Bei Ueberschuss von Kali oder Natron treten dagegen eigenthümliche, tiefroth gefärbte Salze auf, welche jedoch erst später an anderer Stelle beschrieben werden sollen.

#### Aetherification des Nitrobenzylnitramins.

Stickstoffäther; Nitrobenzylmethylnitramin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$ , entsteht durch etwa halbstündiges Kochen des trocknen Natriumsalzes mit einem kleinen Ueberschuss von Methyljodid in methylalkoholischer Lösung. Der durch Wasserezusatz zuerst meist ölig ausfallende Aether besitzt nach dem Umkrystallisiren den Schmp.  $72^\circ$  und ist mit dem von Franchimont aus Methylnitramin und *p*-Nitrobenzylchlorid erhaltenen Aether <sup>1)</sup> identisch, also schon danach

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 14, 246.

der *N*-Methyläther. Derselbe scheint sich übrigens auch beim Stehen des Nitramins mit methylalkoholischer Salzsäure zu bilden.

Sauerstoffäther,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OCH}_3$ ,

entsteht, wie üblich, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, und zwar in bester Ausbeute, wenn man ersteres mit etwas weniger als der berechneten Menge Jodmethyl etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde in absolut ätherischer Lösung am Rückflusskühler kocht. Durch längeres Kochen scheint er zersetzt zu werden. Er wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und so in langen, stark lichtbrechenden Nadeln erhalten, welche unter Zersetzung bei 115—116° schmelzen, also 44° höher als der isomere Stickstoffäther. Leicht löslich auch in Aceton und Essigester, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. C 45.52, H 4.26.  
Gef. » 45.47, » 4.25.

Giebt nicht, wie der doch wohl analog constituirte  $\beta$ -Diazobenzol-säureester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OCH}_3$ , mit Naphtylamin oder auch mit Naphtol Farbenreactionen, ist aber gleich diesem labil. Er zersetzt sich schon beim Eintragen in kalte concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickoxydul, und geht, was wohl die bemerkenswertheste Reaction ist, beim Erwärmen mit absolut ätherischer Salzsäure auf etwa 80° in den Stickstoffäther vom Schmp. 72° über. Dieser Vorgang erinnert an die von Knorr<sup>1)</sup> beobachtete Umlagerung der Sauerstoffester der  $\alpha$ -Chinolone in die Stickstoffester.

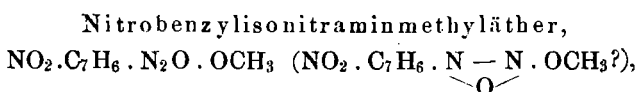
*p*-Nitrobenzylisonitramin wurde als Nitrosohydroxylamin nach Behrend<sup>2)</sup> dargestellt, nur mit der zweckmässigen Abänderung, dass das Nitrobenzyl-Isonitrobenzylalldoxim nicht in 20-procentiger, sondern in rauchender Salzsäure gelöst bezw. gespalten und das so erhaltene salzsaure Nitrobenzylhydroxylamin nach Abtreiben des Nitrobenzaldehyds bei Luftabschluss zur Krystallisation eingedampft wurde.

#### Aetherification des Nitrobenzyl-Isonitramins.

Beim Erwärmen des Natrium- oder zweckmässiger des Silber-Salzes mit Jodmethyl in ätherischer Verdünnung auf dem Wasserbade entstehen, im Gegensatz zum Verhalten des Phenylnitrosohydroxylamins, gleichzeitig zwei isomere Methyläther, ähnlich wie aus Benzylnitrosohydroxylamin. Nur bildet sich umgekehrt beim nitrirten Körper der echte Nitrosoäther in ganz untergeordneter Menge; das Hauptproduct ist der Aether von noch nicht sicher ermittelter Constitution (vom Typus 2b).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 929.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 192.

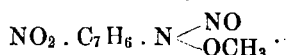


scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in schön ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 145–146° ab und ist durch seine Schwerlöslichkeit sowie im Vergleich zu dem ihm analog constituirten Behrend'schen Benzyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OC}_7\text{H}_7$ , dadurch ausgezeichnet, dass er nicht wie dieser tiefer schmilzt, als der isomere echte Nitrosoäther, sondern sehr viel höher.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. N 19.90. Gef. N 20.0.

Aus den letzten Mutterlaugen dieser Aethers krystallisirt bei niederer Temperatur und nur äusserst langsam in sehr geringer Menge der isomere echte Nitrosoäther.

Nitrobenzylnitrosohydroxylamin-Methyläther,



Die Constitution desselben wurde von Hrn. Hilland durch folgende Synthese festgestellt:  $\alpha$ -Methylhydroxylamin, durch Spaltung von Aethylbenzhydroximsäure-Methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , gewonnen, wurde als salzsaures Salz mit der berechneten Menge *p*-Nitrobenzyljodid und 2 Mol. Kali in alkoholischer Lösung erwärmt, und das nach dem Verdunsten des Alkohols mit Aether aufgenommene Product ( $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OCH}_3$ ) nach dem Trocknen direct mit Stickstofftrioxyd behandelt. Aus dieser mit Sodalösung gewaschenen, ätherischen Flüssigkeit resultirte das Nitrosoderivat  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OCH}_3$ , welches mit dem aus dem obigen Isonitramin erhaltenen zweiten Aether identisch war. Beide Substanzen schmelzen schon bei Handwärme, nämlich bei 26°; beide geben auch die Nitrosoreaction mit Phenol und Schwefelsäure, welche der obige isomere Aether nicht zeigt.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ . Ber. N 19.90. Gef. N 19.43.

Spaltung der Isomeren durch Schwefelsäure.

(Nach Versuchen von Hrn. W. Hilland.)

1. Nitrobenzylnitramin wird durch concentrirte Schwefelsäure so heftig angegriffen, dass es theilweise verkohlt. Dagegen giebt es beim Eintragen in etwa 90-procentige Säure unter lebhafter Gasentwicklung glatt eine farblose Lösung. Das entweichende Gas erwies sich als Stickoxydul; die mit Wasser verdünnte Lösung ergab im ätherischen Extract *p*-Nitrobenzylalkohol vom Schmp. 92°, der durch Phosphorpentachlorid das bei 71° schmelzende Chlorid erzeugte. Die Ausbeute an Alkohol war allerdings gering; dafür liess sich aber

aus der schwefelsauren Lösung durch Absättigen mit Baryumcarbonat in reichlicher Menge ein gut krystallisirendes, hellgelbes Baryumsalz isoliren, welches der *p*-Nitrobenzylalkohol-Sulfonsäure zugehörte, und der Formel  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$  entsprach.

$(\text{C}_7\text{H}_6\text{NSO}_6)_2\text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 9.26, Ba 20.90.  
Gef. » 9.22, » 20.89.

Dass dieses Salz wirklich diese Constitution besitzt, wurde dadurch bewiesen, dass durch Behandlung von *p*-Nitrobenzylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Baryumcarbonat dasselbe Salz entstand. (Gef. S 9.23, Ba 21.10.) Die freie Sulfosäure, aus dem Baryumsalz durch die berechnete Menge von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, zersetzte sich bereits beim Eindampfen, indem vorwiegend Nitrobenzylalkohol regenerirt wurde.

2. *p*-Nitrobenzylisonitramin verhält sich, mit der einzigen Ausnahme, dass es durch concentrirte Schwefelsäure nicht verkohlt, genau so wie sein Isömeres: es liessen sich nur Stickoxydul, Nitrobenzylalkohol sowie die Sulfonsäure des letzteren nachweisen.

Auch die beiden isomeren Methyläther der Nitramin- und Isonitramin-Reihe von noch unsicherer Constitution (vom Typus 1b u. 2b) verhielten sich wiederum gleich; sie wurden von concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von Stickoxydul klar gelöst; Nitrobenzylalkohol und dessen Sulfonsäure waren ebenfalls nachweisbar.

Gelegentlich wurden auch die nicht nitrirten Körper der Isonitraminreihe, nämlich Benzylnitrosohydroxylamin und dessen zwei structurisomere Benzyläther, auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure untersucht; sie ergaben jedoch nicht annähernd glatte Zersetzungsproducte, sondern verschmierten oder verkohlten sehr leicht.

Alle diese Substanzen, besonders die isomeren Aether der Nitraminreihe und Isonitraminreihe reagiren nicht mit Anilin und Dimethylanilin, und geben auch nicht, wie die echten Diazokörper und Azokörper, Additionsproducte mit Benzolsulfinsäure.

Verschieden ist jedoch das Verhalten der zwei Sauerstoffäther (1b) und (2b) gegen Alkalien und Ammoniak.

Nitrobenzylnitramin-*o*-Methyläther wird von alkoholischem Kali oder Ammoniak schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickoxydul in Nitrobenzylalkohol verwandelt; seine Zersetzlichkeit contrastirt damit auffallend mit der Beständigkeit des Phenylnitramin-*o*-methyläthers, der sich nach Bamberger mit alkoholischem Kali ungestraft kochen lässt. Nitrobenzylisonitramin-methyläther (Schmp. 145 — 146°) giebt ohne Gas zu entwickeln, eine tiefviolette Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch missfarbig wird und keine glatten Spaltungsproducte zu isoliren gestattet.



Physikalischer Vergleich der isomeren Aether.

A. Molekularrefraction. Die Zahlenergebnisse dieser von Hrn. Brühl ausgeführten Bestimmungen sind allerdings bereits von ihm in seiner fünften Abhandlung über die »Spectrochemie des Stickstoffs«<sup>1)</sup> veröffentlicht worden; doch muss auch ich denselben einige Bemerkungen hinzufügen. Dasselbst werden nämlich ausser den zur Auswahl in Betracht kommenden Formeln auch solche als möglich ausgeführt, die mit dem Verhalten (Bildung und Zersetzung) der betr. Körper mehr oder minder unvereinbar sind. So findet sich z. B. beim Nitrobenzylnitramin unter anderem auch die Nitrosohydroxylaminformel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{OH}$ , die doch sicher der Isonitraminreihe zugehört; beim Behrend'schen Benzylnitrosohydroxylamin umgekehrt die Formel  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ , die einem noch niemals beobachteten Typus entspricht; beim Benzyläther dieser Verbindung, der auch aus  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OC}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  durch Nitrosirung entsteht, also so gut wie sicher ein echter Nitrosokörper  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OC}_7\text{H}_7 \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$  ist, die Formel  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ ;

für zwei sicher structurisomere Aether (vom Typus 2a und 2b) wird Stereoisomerie in Bezug auf den Stickstoff für möglich erachtet u. a. m. Ich möchte deshalb zur Vermeidung von Missverständnissen erklären, dass diese Formeln von Hrn. Brühl den ihm übersandten Körpern ohne mein Wissen bei seiner Veröffentlichung beigelegt worden sind. Nach seiner mir inzwischen zugegangenen brieflichen Erklärung sollten dieselben als »vorläufige Orientierungsschemata« in einer später zu publicirenden Abhandlung discutirt werden.

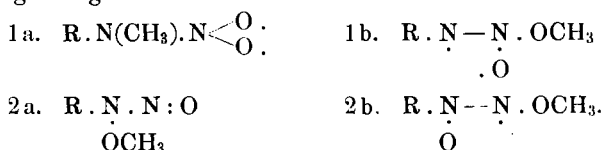
Da hierdurch die Beziehungen zwischen Nitraminen und Isonitraminen noch verwickelter erscheinen, als sie es thatsächlich sind, so möchte ich die Versuchsergebnisse Brühl's, ohne Wiederholung des Zahlenmaterials, nur mit Bezug auf die der Einleitung als einzig möglich erachteten Structur- bzw. Stereo-Formeln kurz discutiren.

Nach Brühl sind alle vier Aether  $\text{R}(\text{N}_2\text{O}_2)\text{CH}_3$  isospectrisch. Denn Nitrobenzylnitramin-*n*-methyläther (1a), Nitrobenzylnitramin-*o*-methyläther (1b) und Nitrobenzylisonitramin-methyläther (2b) von unbekannter Constitution besitzen fast gleiche Molekularrefraction; an Stelle des vierten, echten Nitrosoäthers (2a), der in der nitrirten Reihe nur schwer zu erhalten und zu reinigen ist, wurde der nicht nitrirte Behrend'sche Benzyläther des Benzylnitrosohydroxylamins, also ebenfalls vom Typus (2a) mit seinen Isomeren vom Typus (2b) optisch verglichen und identisch gefunden.

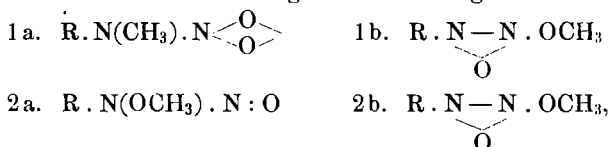
Nach den früheren optischen Ergebnissen könnten danach, wie auch Hr. Brühl freundlichst bestätigt, diese vier Typen  $\text{R}(\text{N}_2\text{O}_2)\text{CH}_3$

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 22, 400—403.

»auf keinen Fall sättigungsisomer sein, sondern nur stellungsisomer oder stereoisomer«. In diesen vier Aethern ist nun folgende Atomgruppierung nachgewiesen:



Es ist aber, wie nur angedeutet werden soll, nicht möglich, diese lückenhaften Verkettungen zu solchen Strukturformeln zu completiren, die zugleich dem chemischen Verhalten und den geforderten optischen Bedingungen genügen. Der Annahme eines fünf- und eines dreiwertigen Stickstoffatoms widersprechen zwar nicht 1a, 1b und 2b, wohl aber 2a; ebenso erhalten unter der Annahme zweier dreiwertiger Stickstoffatome die obigen Formeln folgendes Ansehen:



wobei also die zwei Aether 1b und 2b von noch unsicherer Constitution structuridentisch, also stereoisomer werden würden — allein dann bliebe wieder der Aether 2a in Folge seiner Doppelbindung N : O als sättigungsisomer zu den anderen im Gegensatz. Es liegt hier also vorläufig ein Widerspruch zwischen optischem und chemischem Verhalten vor. Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Bestimmung der molekularen Lösungsvolumina. Nach den von Hrn. I. Traube und Dr. Sauer ausgeführten Bestimmungen ergibt sich in Chloroform- oder Benzol-Lösung bei den Nitrobenzylderivaten (also für  $R = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$ ):

1a. R.N(CH <sub>3</sub> ).NO <sub>2</sub>	Mol. Lösgs.-Vol. in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> :	169.0, 171.8.
1b. R.N.N.OCH <sub>3</sub>	» » »	CHCl <sub>3</sub> : 155.2.
		O
2b. R.N.N.N.OCH <sub>3</sub>	» » » »	151.9, 152.3.
		O

2a wurde nicht in der *p*-Nitroreihe, dafür aber als Benzyläther des Benzylnitrosohydroxylamins untersucht und mit dessen Isomeren 2b verglichen. Gefunden wurde also für  $R = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ :

2a. R.N.NO,	Mol. Lösgs.-Vol. in CHCl <sub>3</sub> :	209.3, in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> :	209.2.
		OC <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	
2b. R.N.N.N.OC <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ,	» » » »	204.6, » »	208.1.
		O	

Diese optisch - isospectrischen Aether besitzen also keinesfalls identische molekulare Lösungsvolumina; würde man letztere ausschliesslich berücksichtigen, so würden den zwei Aethern von fraglicher Constitution 1b und 2b am ehesten verschiedene Structurformeln zuzuertheilen sein, und zwar dem Nitraminäther 1b mit grösserem Volum, die Formel  $R.N:N \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ , dem Isonitraminäther 2b, mit kleinerem Volum wegen des abziehenden Ringdecrementes, die Formel  $R.N - \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{smallmatrix} N.OCH_3$ .

Allein merkwürdigerweise sind umgekehrt die molekularen Lösungsvolumina des freien Nitramins und des freien Isonitramins fast identisch; gefunden wurde (für  $R = NO_2 . C_6H_4 . CH_2$ ):

Nitramin,	in alkohol. Lösung.	Mol. Lösgs.-Vol.	129.3.
Isonitramin,	»	»	»
			130.6.

Nach alledem gelangt man also durch Vergleich nicht nur der chemischen, sondern auch der physikalischen Eigenschaften von Nitramin- und Isonitraminkörpern noch auf so erhebliche Widersprüche, dass die Frage nach ihrer Constitution und Configuration noch ihrer Lösung harret. Diese Schwierigkeiten dürften im Wesentlichen dadurch bedingt sein, dass es sich nicht, wie bei den Diazokörpern  $RN_2X$ , um das Gleichgewicht der Atomgruppen  $R$ ,  $N_2$  und  $X$  handelt, sondern dass bei Nitro- und Iso-Nitraminen  $R.N_2O_2H$  bzw.  $R.N_2O.OCH_3$  auch der Sauerstoff eine wesentliche Rolle spielt, über dessen Einfluss bisher noch äusserst wenig bekannt ist.

Die vorstehend untersuchten Substanzen sind grösstentheils schon vor länger als einem Jahre von Hrn. Dr. H. Ley, der damals mein Privatassistent war, dargestellt worden. Ich statue ihm für seine Mitwirkung auch hiermit meinen besten Dank ab. Der chemische Theil der Arbeit ist sodann von Hrn. W. Hilland abgeschlossen worden. Dass die Bestimmung der Molekularrefraction Hrn. Brühl, die der Molekular-Lösungsvolumina Hrn. I. Traube zu verdanken sind, wurde bereits oben erwähnt.