

412. A. Hantzsch: *Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper*

(Eingegangen am 1. August.)

In dem jüngst erschienenen Heft dieser Berichte erklärt Hr. Bamberger in seiner Mittheilung über »die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan«<sup>1)</sup>, es sei von ihm und seinen Schülern zuerst festgestellt worden, dass hierbei garnicht das echte Nitromethan,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , sondern das Isonitromethan,  $\text{CH}_2\text{:NOOH}$ , bezw. dessen Alkalisalz reagire; er habe aus dieser Thatsache bereits früher<sup>2)</sup> geschlossen, dass die Salze des Nitromethans sich nicht von diesem selbst, sondern von einem Isomeren ableiten, und fügt auf S. 2044 an: »Später ist das nämliche nochmals (beim Nitroäthan) von Hantzsch und Kissel festgestellt worden, welche unsere Arbeit, wie es scheint, übersehen oder vergessen haben, denn sie erwähnen dieselbe nicht (diese Berichte 32, 3146).«

Hierbei muss ich erstens daran erinnern, dass die Thatsache, dass nicht freie Nitroparaffine, sondern nur Nitroparaffine in alkalischer Lösung, also in Form ihrer Alkalisalze, die merkwürdige typische Reactionsfähigkeit gegen Brom, salpetrige Säure, sowie auch gegen Diazobenzol zeigen, bekanntlich schon von V. Meyer entdeckt und ausdrücklich hervorgehoben worden ist. Dass aber allein aus dieser Thatsache die Verschiedenheit der Constitution von freien Nitrokörpern und ihren Salzen nicht geschlossen zu werden braucht, zeigt schon der Umstand, dass dieser Schluss von V. Meyer auch nicht gezogen worden ist, wie denn bekanntlich viele Reactionen erst dann eintreten, oder anders eintreten, wenn die Flüssigkeit nicht neutral, sondern entweder alkalisch oder sauer ist. Wohl aber ist erst durch die Arbeit von Kissel und mir sicher bewiesen, dass nicht nur Isonitrosalze, sondern auch, was durchaus nicht nothwendig zu erwarten war, auch die freien, sauren Isonitrokörper mit Brom und salpetriger Säure, und natürlich auch mit Diazobenzol genau so reagiren wie ihre Salze, dass also die bekannte typische Reactionsfähigkeit unabhängig von der Anwesenheit des Alkalis und nur abhängig von der Anwesenheit der Isonitrogruppe ist.

Darin liegt der principiell wichtige, aber von Hrn. Bamberger, wie es scheint, übersehene oder vergessene Unterschied zwischen seinen und unseren Versuchen. Es ist also danach die Behauptung des Hrn. Bamberger, dass wir das nämliche nochmals festgestellt haben sollten, umgekehrt dahin abzuändern, dass eine — übrigens nicht von Hrn. Bamberger allein vertretene — Ansicht gerade erst durch unsere Arbeit bewiesen ist, welche angeblich nichts principiell Neues in dieser Richtung enthalten soll. Da ferner die Thatsache, dass freies,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2043.<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2627.

echtes Nitromethan reactionslos ist, schon aus V. Meyer's Arbeiten hervorgeht, und wohl allgemein als selbstverständlich angesehen wurde, erschien und erscheint mir ein besonderer Hinweis auf die Bamberger'sche Arbeit unnöthig gewesen zu sein. Wohl aber glaube ich auf Folgendes aufmerksam machen zu müssen. In derselben Arbeit, in der Hr. Bamberger die Erwähnung einer Notiz durch mich vermisst, bespricht und benutzt er folgende Thatsachen: dass die Isonitrokörper im Allgemeinen leicht veränderliche Substanzen sind; dass sie leicht in Oxime übergehen (S. 2047), dass sich echte Nitrokörper in alkalischer Lösung in Isonitrosalze und freie Isonitrokörper umgekehrt zu echten Nitrokörpern isomerisiren (S. 2045) u. s. w. Dazu ist zu bemerken, dass die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper von mir und O. W. Schultze<sup>1)</sup> herrührt, und dass in einer alsbald erfolgten zweiten Mittheilung alle wesentlichen Eigenschaften und Reactionen der Isonitrokörper von uns beschrieben worden sind<sup>2)</sup>, worunter beispielsweise auch die Reduction des Phenylisonitromethans zu Benzaldoxim<sup>3)</sup> und die leichte Veränderlichkeit der Isonitrokörper gehört; ferner, dass ich mit A. Veit zuerst bewiesen habe, dass sich echte Nitrokörper (als Pseudosäuren) in alkalischer Lösung mit einer nachweisbaren Geschwindigkeit zu Isonitrosalzen, und ebenso freie Isonitrokörper zu echten Nitrokörpern isomerisiren<sup>4)</sup>, sowie, dass freie Isonitroparaffine in wässriger Lösung wirklich existiren. Trotzdem citirt Hr. Bamberger als anscheinend alleinige Autoren für diese von ihm verwertheten grundlegenden Thatsachen wohl verschiedene andere Forscher, wie Nef, Hollemann und Konowalow, in deren an sich wichtigen und verdienstvollen Arbeiten gerade auch auf meine Untersuchungen wiederholt Bezug genommen wird<sup>5)</sup>, — er erwähnt aber gerade an den hierauf bezüglichen Stellen (z. B. S. 2047), wo es sich um Angabe und Benutzung dieser Thatsachen handelt, meine Arbeiten mit keinem Worte — was ich ohne weitere Bemerkung hiermit wenigstens feststellen möchte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 699; dass Hr. Hollemann das Phenylisonitromethan etwa gleichzeitig entdeckt hat, stelle ich gern nochmals fest; die Publication erfolgte aber später.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2251.

<sup>3)</sup> l. c. S. 2252.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 575; 31, 607.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 29, 2193; Chemikerzeitung 1898, 1013 u. s. w.