

Pelargonsäure entsteht. Der erzielte Effect ist also wesentlich derselbe, als ob man Nonylmethylketon oxydirt hätte. Dieses scheint auch thatsächlich zurückgebildet zu werden, da während der Oxydation dessen angenehmer Geruch deutlich wahrzunehmen ist.

Das Heptylmethylketon ist derselben Condensation fähig, wobei ein ungesättigtes Keton der Formel 
$$\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$$
 entsteht. Als einziger Unterschied ergab sich, dass die beim Einleiten von HCl in das Heptylmethylketon entstehende Salzsäureverbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ClO}$  bei der Destillation den Chlorwasserstoff nicht quantitativ abgibt. Wohl findet auch hier lebhaftere Salzsäureentwicklung statt, das unter 14 mm Druck zwischen  $184^\circ$  und  $187^\circ$  übergehende Destillat war aber nicht völlig chlorfrei. Auch durch öftere Rectification und durch Kochen mit dünner, alkoholischer Kalilauge konnte nicht alles Halogen entfernt werden. Indessen erwies sich das aus dem Keton dargestellte Pikrat der Amidoguanidinverbindung nach dem Umkrystallisiren vollständig halogenfrei. Es bildet weiche, fettartige Krystalle vom Schmelzpunkt  $130-131^\circ$ .

0.1509 g Sbst.: 0.2998 g  $\text{CO}_2$ , 0.1016 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1275 g Sbst.: 19,7 ccm N ( $19^\circ$  und 762 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_7$ . Ber. C 54.38, H 7.50, N 17.81.

Gef. » 54.18, » 7.54, » 17.82.

Durch vorstehende Arbeit ist erwiesen, dass auch höher molekulare, aliphatische Ketone mit normaler Kette, welche die Gruppe  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$  enthalten, sich unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure zu ungesättigten Ketonen vom Typus des Mesityloxyds condensiren lassen.

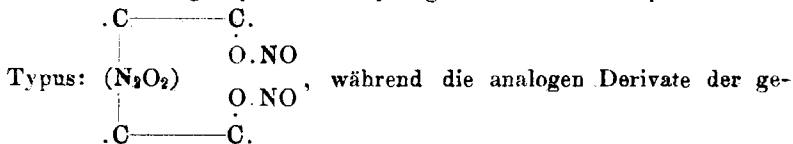
443. H. Wieland: Zur Kenntniss der sogen. Styrolnitrosite. Ueber eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure. [Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Juli 1903.)

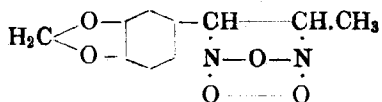
In einer Arbeit, die demnächst in den Ann. d. Chem.<sup>1)</sup> erscheinen wird und die von Additionen mit nitrosen Gasen handelt, habe ich darauf hingewiesen, dass zwischen den aliphatischen Nitrositen und den gemischt-aromatischen Verbindungen, die diesen Namen tragen, ein principieller Unterschied besteht. Jene enthalten, wie aus den

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 328, 154.

Untersuchungen von J. Schmidt<sup>1)</sup> unzweideutig hervorgeht, neben einer Bisnitrosogruppe den Salpetrigsäurerest; sie entsprechen dem



mischt-aromatischen Reihe, die Tönnies<sup>2)</sup> entdeckt und namentlich Angeli<sup>3)</sup> an einer Reihe von Aethern untersucht hat, mit Sicherheit beide Stickstoffatome am Kohlenstoff gebunden enthalten. Angeli nimmt z. B. für das Iso-Safrolnitrosit folgende Constitution an:



Um diesen Unterschied auch in der Benennung auszudrücken, dürfte es sich empfehlen, die Stickstoffsesquioxyd-Additionsproducte der zweiten Art als Pseudonitrosite zu bezeichnen.

Im Anschluss an die Arbeiten Angeli's hat vor 8 Jahren E. A. Sommer<sup>4)</sup> eine Untersuchung über den einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe, das Pseudonitrosit des Styrols, veröffentlicht, eine Arbeit, die mein Interesse erweckte, als ich bei der Anlagerung von nitrosen Gasen an Phenylisocrotonester und Benzalaceton auf ähnliche Körper stiess. Beim Studium eines zum Vergleich mit meinen Producten dargestellten Präparates fand ich verschiedene Widersprüche gegenüber den Beobachtungen Sommer's, ausserdem eine Reihe neuer Reactionen, die mich zur eingehenden Bearbeitung des Styrolpseudonitrosits veranlassten.

#### Darstellung des Styrolpseudonitrosits. (Sommer's $\alpha$ -Styrolnitrosit.)

In eine Lösung von 10 g Styrol (von Kahlbaum bezogen) in 60 ccm Aether wurde unter Kühlung im Kältegemisch ein kräftiger Strom nitrosen Gase (aus Arsenik und Salpetersäure D 1.38) eingeleitet; alsbald beginnt das Additionsproduct sich als farbloses Krystallpulver auszuscheiden. Sobald die Farbe der Lösung hellgrün geworden ist, unterbricht man den Process, lässt noch zwei Stunden in der Kälte stehen, saugt ab und wäscht mehrere Male mit Aether. Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2323 [1902]. Schmidt und Austin, desgl. 35, 3721 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1511 [1878]; 13, 1845 [1880]; 20, 2982 [1887].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 1893 [2], 124; 1895 [2], 188.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1328 [1895]; 29, 356 [1896].

beute 70–80 pCt. vom angewandten Styrol. Unterbricht man nicht zur richtigen Zeit, so sinkt sie bis auf 25 pCt. herab, weil bei einem Ueberschuss an nitrosen Gasen der grösste Theil des Styrols nach anderer Richtung verändert wird. Das schon gebildete Pseudonitrosit ist übrigens gegen nitrose Gase äusserst beständig; 0.3 g waren, in ätherischer Suspension damit gesättigt, nach 24 Stunden kaum angegriffen.

Den Schmelzpunkt des Pseudonitrosits fand ich, im Gegensatz zu Sommer, der 158° dafür angiebt, bei Präparaten verschiedener Darstellung stets bei 129° (unter Zersetzung). Den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch das Product, das sich bei der Einwirkung einer concentrirten Natriumnitritlösung auf die Eisessiglösung des Styrols bildet. Diese von Tönnies<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium und nicht, wie Sommer angiebt, von Angeli entdeckte Methode der Nitrosirung liefert übrigens in diesem Falle weit schlechtere Ausbeuten als die beschriebene. Zur Controlle meines Präparats wurde eine Stickstoffbestimmung davon ausgeführt.

0.1650 g Sbst.: 22.6 ccm N (15°, 721 mm).

$C_8H_8N_2O_3$ . Ber. N 15.55. Gef. N 15.15.

Der Stickstoffgehalt wurde etwas zu niedrig gefunden, weil sich die Substanz mit grosser Heftigkeit zersetzt.

Das Styrolpseudonitrosit ist in keinem Lösungsmittel ohne Veränderung löslich; auch die Angabe Sommer's, dass es sich aus Essigester umkrystallisiren lasse, bedarf der Einschränkung; man erhält höchstens 10 pCt. der gelösten Substanz beim Erkalten wieder, der Rest wird in einer noch zu beschreibenden Weise umgesetzt.

#### Das $\beta$ -Styrolnitrosit Sommer's.

Kocht man das Styrolpseudonitrosit eine halbe Stunde lang mit der 6–8-fachen Menge absoluten Alkohols, so geht es in Lösung; auf Zusatz von Wasser fällt daraus quantitativ eine isomere Verbindung als Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Dieses sogen.  $\beta$ -Nitrosit hat Sommer ebenfalls schon dargestellt; es entsteht auch z. Th. bei langem Kochen des Pseudonitrosits mit Wasser. Sommer theilt in seiner zweiten Mittheilung die Beobachtung mit, dass aus dem sogen.  $\alpha$ -Nitrosit beim Kochen mit Wasser Phenylnitroäthylen und Benzonnitril entstünden. Ich habe die Suspension von 0.5 g Pseudonitrosit eine Stunde lang im Dampfstrom destillirt, ohne die geringste Spur dieser beiden Körper isoliren zu können. Das Destillat zeigte zwar ganz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1511 [1878]. Tönnies hat nach dieser Methode zuerst das sogen. Nitrosit des Styrols dargestellt und einige kurze Angaben darüber gemacht; diese Thatsache scheint Sommer unbekannt gewesen zu sein.

schwach den Geruch des Phenylnitroäthylens, gab aber an Aether kaum Substanz ab; dagegen fanden sich im Rückstand etwa 0.3 g  $\beta$ -Nitrosit (durch Aether der wässrigen Lösung entzogen) neben nahezu 0.2 g unverändertem Pseudonitrosit. Das  $\beta$ -Nitrosit ist im Gegensatz zur isomeren Muttersubstanz ein sehr beständiger Körper von grosser Löslichkeit in den üblichen Solventien, auch in heissem Wasser. Den Schmelzpunkt der aus Benzol-Gasolin umkrystallisirten Substanz fand ich, wie Sommer, bei 96°; bei 150° zersetzt sie sich. In Alkalien löst sich die Verbindung farblos und wird von Säuren unverändert wieder gefällt; in Alkalicarbonat ist sie unlöslich.

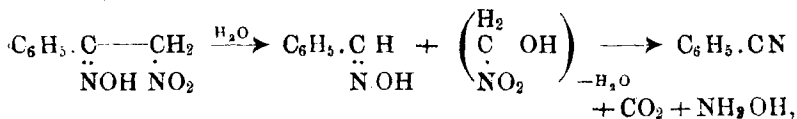
Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure hat Sommer aus diesem sogen.  $\beta$ -Nitrosit unter Abspaltung von Hydroxylamin einen schön krystallisirenden Körper erhalten, für den die Zusammensetzung  $C_8H_7NO_3$  angenommen wird, ohne dass Analysendaten gegeben sind. Aus der Thatsache, dass er ammoniakalische Silberlösung reducirt, wurde für ihn aldehydartige Natur und die Constitution eines Nitrophenylacetaldehyds,  $C_6H_5.CH(NO_2).CHO$ , abgeleitet. Bei der Untersuchung dieser Verbindung fand ich nun, dass thatsächlich Hydroxylamin abgespalten wird, dass aber kein Aldehyd, sondern das von Lucas<sup>1)</sup> entdeckte und neulich von Thiele und Haeckel<sup>2)</sup> auf anderem Wege erhaltene  $\alpha$ -Nitroacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH_2.NO_2$ , entsteht. Der Körper zeigt alle Eigenschaften, die der Entdecker angiebt und die sich an einem nach einer neuen Methode<sup>3)</sup> dargestellten Präparate fanden; der Schmelzpunkt lag bei 106° und wurde bei der Mischprobe nicht verändert. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte der Körper in charakteristischen prächtigen Blättern. Schliesslich wurde zur Identificirung das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz hergestellt und zum Ueberfluss noch eine Stickstoffbestimmung des Nitroketons ausgeführt.

0.1575 g Sbst.: 12.1 ccm N (14.5°, 721 mm).

$C_8H_7NO_3$ . Ber. N 8.49. Gef. N 8.55.

Aus diesem Ergebnis geht also hervor, dass das  $\beta$ -Styrolnitrosit identisch ist mit dem noch nicht bekannten  $\alpha$ -Nitroacetophenonoxim,  $C_6H_5.C(NO_2).CH_2.NO_2$ .

Die Zerlegung des Oxims geht nicht glatt von statten. Kocht man mit concentrirter Salzsäure, so entsteht unter Zerstörung der Seitenkette viel Benzonitril, wohl nach dem Schema:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 602 [1899].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 325, 1.

<sup>3)</sup> Wieland, Ann. d. Chem. 328, loc. cit.

daneben erhebliche Mengen von Benzoësäure durch Zerfall von schon gebildetem Nitroacetophenon:



Am besten kocht man das Oxim mit 8 Thln. 25-proc. Schwefelsäure eine halbe Stunde lang; nach dem Erkalten ist das Oel zu einem Krystallkuchen erstarrt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol reines  $\alpha$ -Nitroacetophenon giebt. Eine glatte Spaltung lässt sich auch bewerkstelligen, indem man das Oxim, mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Zinnchlorür gemischt, kurze Zeit mit conc. Salzsäure aufkocht; beim Erkalten krystallisirt das Keton in schönen Nadeln aus. Ohne Zweifel wird dabei das zuerst abgespaltene Hydroxylamin als Ammoniak unschädlich gemacht, sodass erneute Oximirung nicht stattfinden kann<sup>1)</sup>. Vielleicht lässt sich diese kleine Variante auch sonst bei der Zerlegung widerstandsfähiger Oxime mit Erfolg anwenden.

#### Beziehungen zwischen den beiden »Nitrositen«.

Nachdem auf diese Art die Constitution des  $\beta$ -Nitrosits einwandfrei festgelegt ist, ist die Frage nach dem Verhältniss der beiden isomeren Verbindungen zu beantworten. Die Unlöslichkeit des Pseudonitrosits legte ohne Weiteres den Gedanken nahe, dass ihm eine höhere Molekulargrösse zukomme, als dem Nitroacetophenonoxim. Die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung dieser Beziehungen schien in der, allerdings von Zersetzungen begleiteten Löslichkeit des Pseudonitrosits in Essigester zu liegen. Ergab sich bei der ebullioskopischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung ein höherer Werth, als dem einfachen Molekül entspricht, so war das Verhältniss der Polymerie erwiesen. In der That konnte ein allmähliches Steigen des Siedepunktes und somit ein fortschreitender Zerfall des Moleküls constatirt werden.

0.2859 g Sbst.: 18.25 g Essigester ( $K = 25.1$ ).

Der Quecksilberfaden stieg, nachdem Lösung eingetreten war, langsam auf einen Punkt, der  $0.155^{\circ}$  über dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels lag, entsprechend dem Mol.-Gew. 254.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. 180.

Bei einem anderen Versuche war die Lösung vor der Bestimmung längere Zeit gekocht worden; dabei wurde ein Werth gefunden, der unter dem der monomolekularen Verbindung liegt.

0.2487 g Sbst.: 12.22 g Essigester.

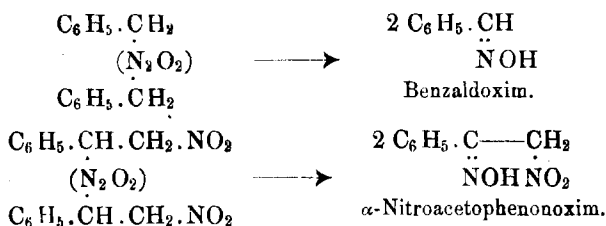
Erhöhung  $0.39^{\circ}$ .  $M = 131$ . Ber. 180.

<sup>1)</sup> Vergl. auch v. Baeyer, diese Berichte 27, 813 [1894].

Thatsächlich zeigte auch die Untersuchung der Spaltungsproducte, dass es sich beim Kochen mit Essigester nicht, wie im Falle des Alkohols, um eine einfache Zerlegung in zwei Moleküle des Oxims handelt. Das Styrolpseudonitrosit geht zuerst mit tief grüner Farbe in Lösung, wobei ohne Zweifel eine echte Nitroso Verbindung auftritt. Sie zu isoliren, war nicht möglich: nach kurzer Zeit geht die Farbe in Gelb über, und aus der erkalteten Lösung fällt auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak das Ammoniumsalz des  $\alpha$ -Nitroacetophenons in einer Menge von 50 pCt. von der angewandten Substanz aus. Im Rückstand bleibt ein hellgelbes wasserdampfflüchtiges, stechend riechendes Oel, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Durch einen besonderen Versuch, bei dem Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet und über Natronlauge aufgefangen wurde, wurde nachgewiesen, dass bei der Reaction keine Gasentwicklung stattfindet; es entwickelt sich auch keine Spur höherer Stickstoffoxyde. (Jodkaliumstärkepapier wurde nicht gefärbt.)

Die merkwürdige Bildung des Nitroacetophenons, die bei völligem Ausschluss von Wasser erfolgt, lässt sich nur durch eine intramolekulare Oxydation des Complexes erklären.

Aus den erwähnten Thatsachen geht mit grosser Bestimmtheit hervor, dass dem Styrolpseudonitrosit die doppelte Molekulargrösse zukommt. Der Zerfall in die einfachen Moleküle des  $\alpha$ -Nitroacetophenonoxims stellt sich vollkommen dem analogen Vorgang bei dem von Behrend<sup>1)</sup> entdeckten Bisnitrosylbenzyl an die Seite:



#### Verhalten des Styrolpseudonitrosits gegen Basen.

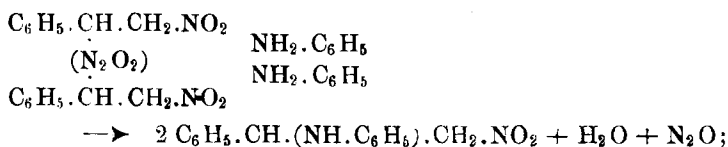
Endgültig beweisend für die Formulirung des Styrolpseudonitrosits als Nitro bisnitrosyl-Verbindung sind endlich die Umsetzungen, die es mit Basen erleidet. Sommer beschreibt in der zweiten seiner Abhandlungen ein Derivat, das er, nach dem Vorgang von Angeli, aus dem Pseudonitrosit und Anilin erhielt; er giebt ihm die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ohne die Reaction aufzuklären. Dieselbe

<sup>1)</sup> Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 214.

Verbindung hat schon lange Zeit vorher Tönnies<sup>1)</sup> in Händen gehabt, was Sommer entgangen zu sein scheint. Tönnies giebt auch an, dass sich bei der Reaction Stickoxydul entwickle, ohne allerdings den Vorgang und die Constitution der Base richtig zu deuten; er giebt

OH  
 ihr die Formel  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \text{CH} \\ \text{NOH NH} \cdot C_6H_5 \end{array}$ . Wie sich zeigte, entwickelt

sich in der That bei der Bildung dieser Nitrobase, der nach den mitgetheilten Befunden die Constitution  $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NO_2$  zukommt, massenhaft Stickoxydul<sup>2)</sup>. Die Reaction verläuft nach dem Schema:



dabei wird wahrscheinlich die Bisnitroso-Gruppe zwischen den beiden Halbmolekülen als untersalpetrige Säure herausgenommen, die bei der hohen Temperatur der Reaction spontan in Stickoxydul und Wasser zerfällt.

Piperidin und Phenylhydrazin<sup>3)</sup> reagiren ähnlich; die resultirenden Körper wurden nicht gefasst; auch mit wässrig-alkoholischer Cyanalkaliumlösung tritt stürmische Stickoxydulentwicklung auf; die dunkel gefärbte Lösung lud nicht zur näheren Untersuchung ein.

#### Die Bildung der untersalpetrigen Säure.

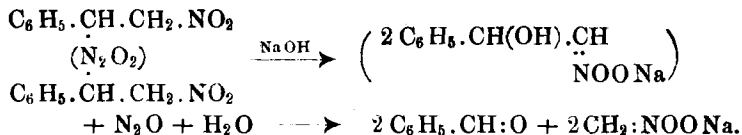
Unter geeigneten Bedingungen gelang es, bei der Behandlung des Pseudonitrosits mit Alkalien die Bildung von untersalpetriger Säure direct nachzuweisen. Giebt man zu der Verbindung gewöhnliche Natronlauge, so geht sie nach und nach mit gelber Farbe in Lösung; dabei entwickelt sich eine geringe Menge Stickoxydul, es bildet sich etwas Benzaldehyd — durch Ausäthern der alkalischen Lösung und Ueberführung in sein Phenylhydrazon vom Schmp. 156° isolirt — sowie Nitromethan (nachgewiesen durch die intensive Kuppelreaction mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2986 [1887].

<sup>2)</sup> Das Stickoxydul wurde stets nach Verdrängung der Luft im Entwicklungskolben über warmem Wasser aufgefangen und mit einem glimmenden Spahn identificirt.

<sup>3)</sup> Vergl. Angeli, Gazz. chim. 1895, II, 190.

Diazobenzolsulfonsäure). Die Umsetzung verläuft also zum Theil nach der Formel:



Als Hauptproduct entsteht, durch Kohlensäure fällbar, eine gelbe, amorphe Säure, die sich bei 92° zersetzt und die einen Stickstoffgehalt von 7.55 pCt. aufwies; ihre unerquicklichen Eigenschaften verboten eine nähere Untersuchung. Schliesslich befindet sich in der alkalischen Lösung Hyponitrit, dessen Anwesenheit sich nach dem Ansäuern durch die allmähliche Bläuung von Jodkaliumpapier verrieth.

Übersichtlicher gestaltete sich die Reaction zwischen dem Pseudonitrosit und Natriumäthylat: Trägt man 2 g davon allmählich in die auf 40—50° erwärmte Lösung von 0.5 g Natrium (2 Mol.) in 10 cem absoluten Alkohol, so geht es jeweils unter Aufschäumen (Stickoxydul) zum grössten Theil mit gelber Farbe in Lösung; dabei scheidet sich ein sandiges, amorphes Natriumsalz ab. Nach dem Erkalten setzt man zur völligen Abscheidung das gleiche Volumen absoluten Aethers zu und erhält nach dem Absaugen und Trocknen 0.7 g eines Salzgemisches, dem noch unverändertes Pseudonitrosit beigemischt ist. Um es davon zu befreien, kochte man einige Zeit mit absolutem Alkohol; so wurde ein hellgelbes Pulver erhalten, das nach der Analyse 27.5 pCt. Natrium enthielt. Dieser, für eine der möglichen organischen Säuren viel zu hohe Alkaligehalt in Verbindung mit der Beobachtung, dass die angesäuerte Lösung des Salzes nach einiger Zeit aus Jodkalium Jod frei machte, legte die Vermuthung nahe, dass in dem Gemenge Hyponitrit enthalten sei.

Auf folgende Weise gelang es denn auch, die gebildete untersalpetrige Säure in Form ihres Silbersalzes zu isoliren. Das Salzgemenge wurde in Wasser gelöst, mit wenig verdünnter Salpetersäure angesäuert und darauf der Lösung die in Freiheit gesetzte organische Säure durch 4—5-maliges Ausschütteln mit Aether entzogen; es hinterblieb eine wasserklare Flüssigkeit, in der die freie untersalpetrige Säure enthalten war. Nun wurde durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak ganz schwach alkalisch gemacht und durch Zugabe einiger Tropfen Silbernitratlösung das Silberhyponitrit als rein gelber, flockiger Niederschlag gefällt, hierauf auf gewöhnlichem Filter mit Hülfe des Platinconus' abgesaugt, öfters mit Wasser, darnach mit Alkohol und Aether gewaschen, dann im Vacuum und schliesslich im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

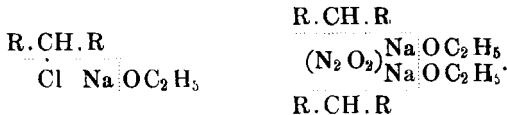


0.0207 g gaben einen Glührückstand von 0.0160 g metallischem Silber, (NOAg)<sub>2</sub>. Ber. Ag 78.25. Gef. Ag 77.29.

Die Eigenschaften des Silbersalzes stimmten völlig mit den Angaben überein, die Hantzsch und Kaufmann<sup>1)</sup> darüber machen. Es ist, im Einklang damit und im Gegensatz zur Wahrnehmung von Divers<sup>2)</sup>, nicht explosiv, wird, in Wasser suspendirt, nach einiger Zeit grün und nach und nach braun, ein Ueberschuss von Ammoniak befördert die Dunkelfärbung erheblich.

Ein Theil des Natriumhyponitrits bleibt im Alkohol gelöst; beim Ansäuern giebt die alkoholische Lösung ebenfalls die Jodreaction der untersalpetrigen Säure, die sehr charakteristisch ist: Während alsbald nach dem Ansäuern Aether beim Durchschütteln nur gelb gefärbt wird und durch schweflige Säure nichts an Nüance einbüsst, wird er nach kurzem Stehen tief braun und beim Schütteln mit schwefliger Säure auf den ursprünglichen Ton zurückgeführt.

Wie sich aus dem eben Besprochenen ergibt, wird bei der Einwirkung von Alkoholat auf das Styrolpseudonitrosit die Bisnitroso-Gruppe in Form von untersalpetrigsaurem Alkali bezw. der Spaltungstücke der Hyponitrose: Stickoxydul und Wasser, aus dem Molekül herausgenommen. Diese Reaction dürfte sich vollkommen dem analogen Verhalten der Halogene anschliessen, die Bisnitroso-Gruppe fungirt vollständig wie Halogen: Wie dabei Halogenmetall, z. B. ClMe austritt, bildet sich hier Bisnitroso-Metall (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>, d. h. Hyponitrit<sup>3)</sup>:



Somit schliesst sich der Process den beiden durch Piloty<sup>4)</sup> und Hantzsch<sup>5)</sup> bekannt gewordenen Bildungsweisen der untersalpetrigen Säure aus der Spaltung organischer Stickstoffkörper an. Piloty zer-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 292, 322; vergl. auch W. Wislicenus, diese Berichte 26, 773 [1893].

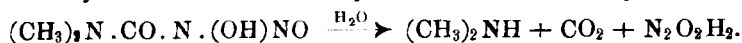
<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1899 I, 100.

<sup>3)</sup> Man könnte auch annehmen, dass die Bisnitroso-Verbindung zuerst in zwei Mol. der echten, secundären Nitroso-Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH. CH}_2$  (vergl. NO NO<sub>2</sub>)

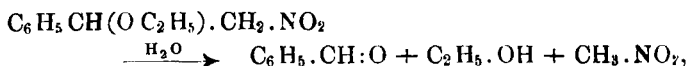
dazu J. Schmidt, diese Berichte 35, 2323 [1902] gespalten wird, aus der durch Alkali, ähnlich wie bei der von Piloty entdeckten Entstehungsweise (vergl. oben) der ungesättigte Rest :NO.Na herausgenommen wird, der sich dann zu Hyponitrit polymerisirt,  $\begin{array}{c} \text{N. O Na} \\ \text{N. O Na} \end{array}$ .

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1560 [1896]. <sup>5)</sup> Diese Berichte 30, 2356 [1897].

legte die Benzsulphhydroxamsäure mit Alkali glatt in Benzolsulfinsäure, untersalpetrige Säure und Wasser, gemäss dem Schema:  $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{NH} \cdot \text{OH} + 2 \text{KOH} = 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{K} + \text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , während Hantzsch jene Verbindung durch Hydrolyse von Dimethylnitrosooxyharnstoff neben Dimethylamine und Kohlendioxyd erhielt:



Dass der Vorgang in meinem Falle nach Art der erörterten Möglichkeiten verläuft, konnte für das zu erwartende organische Product an seinen Reactionen und an seinen Spaltungsstücken nachgewiesen werden. Es war zu erwarten, dass als organischer Bestandtheil das Natriumsalz des Phenylnitroäthanoläthers  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{NOONa}$  entstanden sei. In der That zeigte auch das dem Hyponitrit beigemengte Natriumsalz die Eigenschaften, die von dieser Verbindung vor auszusehen sind. Das Salzgemisch verpufft heftig auf dem Platinblech, was auf das Vorhandensein eines nitronsauren Salzes schliessen lässt — Natriumhyponitrit explodirt nach den Beobachtungen von Divers<sup>1)</sup> nicht<sup>2)</sup> — mit Diazobenzolsulfonsäure kuppelt die Lösung unter intensiver Rothfärbung, ebenfalls eine typische Reaction primärer Nitrokörper. Der freie Aethanoläther konnte nicht in reinem Zustand isolirt werden, ich erhielt ihn stets mit Benzaldehyd und Phenylnitroäthylen verunreinigt als gelbliches, mit Wasserdämpfen flüchtiges, kresseartig riechendes Oel. Er scheint, mit Säuren in Freiheit gesetzt, zum grossen Theil in Benzaldehyd, Alkohol und Nitromethan zu zerfallen, gemäss der Gleichung:



daneben konnte Phenylnitroäthylen an seinem charakteristischen, heftigen Geruch erkannt werden:



Der Aethanoläther scheint sich demnach ganz ähnlich zu verhalten, wie das Aethanol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  selbst. Nach den Beobachtungen Thiele's<sup>3)</sup> zerfällt das Alkalisalz dieser Verbindung beim Ansäuern ebenfalls theils in Phenylnitroäthylen und Wasser, theils in Benzaldehyd und Nitromethan.

<sup>1)</sup> Vergl. loc. cit.

<sup>2)</sup> Es wäre allerdings nicht ausgeschlossen, dass die organische Beimengung dem Natriumhyponitrit explosiven Charakter verleiht.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 1293 [1899]; Thiele und Haackel, Ann. d. Chem. 325, 2.