

## 386. Kurt H. Meyer und Peter Wertheimer:

## Über die Desmotropie der Nitrokörper und Nitroketone.

[Aus dem Chemischen Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften, München.]  
(Eingegangen am 30. Juni 1914.)

Daß die aliphatischen Nitroverbindungen in zwei desmotropen Formen auftreten können, ist zuerst indirekt von Holleman und Hantzsch, dann direkt durch Isolierung der beiden Formen des Phenyl-nitro-methans von Hantzsch und Schultze<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Bei Dinitrokörpern ist bis jetzt ein Nachweis der Desmotropie nicht geglückt, ebensowenig bei Nitroketonen. Zwar bilden beide Klassen von Verbindungen Alkalisalze, was auch bei ihnen auf die Existenz zweier Formen schließen läßt, aber bis jetzt sind bei ihnen weder Gleichgewichte oder langsam verlaufende Umlagerungen nachgewiesen, noch gesonderte Isomere aufgefunden worden.

Wir haben nun die Methode der Brom-Titration, die zur Aufklärung des Keto-Enol-Gebietes wesentlich beigetragen hat, auf die Nitrokörper übertragen und mit ihrer Hilfe die Desmotropieerscheinungen, nämlich die Gleichgewichte, die Reaktionsgeschwindigkeit und den Einfluß von Katalysatoren untersucht. Endlich haben wir auch die Reaktionsweise der Nitrokörper genauer studiert.

## 1. Mononitro-Körper.

Daß die *aci*-Formen der Nitrokörper mit Brom reagieren, die echten Nitrokörper dagegen nicht, ist schon von Hantzsch und Kissel<sup>2)</sup> gefunden worden. Wie wir feststellten, kann man die Mengen beider Formen mit titrierter Bromlösung analytisch bestimmen. Um den Titerumschlag deutlicher zu sehen, setzt man zweckmäßig eine Spur Eisenchlorid hinzu, wodurch sich die Lösung des *aci*-Nitrokörpers tief dunkel färbt; die Farbe verschwindet dann, sobald alles Enol bromiert ist. Die Isomeriation des Phenyl-isonitro-methans zum echten Nitrokörper in alkoholischer Lösung ließ sich so sehr gut verfolgen. Es wurden aus einer frischen, bei 0° gehaltenen Lösung des Isonitro-Körpers von Zeit zu Zeit Proben herauspipettiert und mit titriertem Bromwasser titriert.

g Substanz	Zeit	ccm $\frac{1}{10}$ -Br	% <i>aci</i> -Körper
0.1487	7 Min.	20.05	92.4
»	25 »	19.47	89.7
»	2 Std. 10 Min.	19.09	88.0
»	4 »	17.80	82
»	22 »	8.77	40.4
»	29 »	6.64	30.6
»	52 »	1.78	8.2
»	68 »	0.64	2.9
»	116 »	nicht mehr	quantitativ bestimmbar

<sup>1)</sup> B. 29, 2251 [1896].

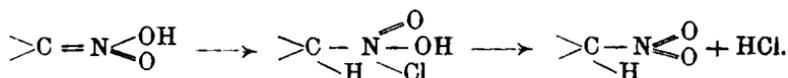
<sup>2)</sup> B. 32, 3137 [1899].

Das Endgleichgewicht liegt also in Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten ganz zugunsten des echten Nitrokörpers.

Die Isomerisationsgeschwindigkeit wird von den gleichen Katalysatoren beeinflusst, wie die Umlagerungsgeschwindigkeit der Keto-Enol-Desmotropen; sie wird durch starke Säuren erhöht, weit mehr noch durch Basen.

Eine Lösung des *aci*-Nitrokörpers, die 88% *aci*-Körper enthält, wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und nach etwa 30 Sekunden titriert. Sie enthielt nur noch 62% Enol.

Möglicherweise beruht die Wirkung der Salzsäure auf einer Anlagerung an den Isonitrokörper und Abspaltung:



In eine Lösung von gleichem Enolgehalt wurde etwas Natriumacetat gegeben; die sofort darauf angestellte Titration ergab kein Enol mehr. Die Isomerisationsgeschwindigkeit wird also durch Natriumacetat ganz außerordentlich gesteigert.

Auch bei rein aliphatischen Nitrokörpern, von denen das Nitroäthan als Beispiel gewählt wurde, läßt sich die Umlagerung titrimetrisch verfolgen. Das Phänomen wird hier nur durch die von Bamberger entdeckte gleichzeitige Bildung von Hydroxamsäure kompliziert. Es wurde aus einer alkalischen Lösung des Nitroäthans der Isonitrokörper mit der berechneten Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und die Rückisomerisation bei 0° durch Titrieren mit Bromlösung von bekanntem Gehalt bei Zusatz von Eisenchlorid als Indicator verfolgt.

Zeit	% <i>aci</i> -Körper	Zeit	% <i>aci</i> -Körper
2 Min.	89.2	1 Std. 10 Min.	26.1
4 »	82.2	17 » 40 »	6.19
10 »	77.3	23 »	4.3
40 »	51.7		

Die zuletzt noch bestehen bleibende Eisenchlorid-Reaktion rührte nicht von unverändertem *aci*-Nitrokörper, sondern von Hydroxamsäure her.

#### Nitrophenyl-nitromethan.

Da weder Nitrophenyl-nitromethan noch Nitroäthan beim Gleichgewicht in neutralen Medien meßbare Mengen der *aci*-Form enthalten, so daß die Bestimmung des Gleichgewichtes möglich gewesen wäre, so wurde das *p*-Nitrophenyl-nitromethan untersucht, in der Annahme, daß durch die negative Nitrogruppe die *aci*-Form be-

günstigt würde. Das ist tatsächlich der Fall, denn der Nitrokörper wandelt sich in Lösung zu einem gewissen Betrage langsam in die *aci*-Form um:



Eine frische, methylalkoholische Lösung gibt z. B. keine Eisenchlorid-Reaktion und entfärbt kein Brom, eine alte dagegen gibt sofort eine deutliche Reaktion, die sich mit Brom wegtitrieren läßt und allmählich wiederkehrt. In wasserhaltigem Alkohol ist die Reaktion noch stärker. Am meisten ist die *aci*-Form begünstigt in Pyridin, worin sich allmählich ein gelbes Enolat bildet. Gibt man zu dieser Lösung etwas Brom in Pyridin gelöst hinzu, so entfärbt sie sich, doch kehrt die gelbe Farbe bald wieder. Folgendes sind die Resultate der Titrationsen, die in der Kälte mit  $\frac{1}{100}$ -n. alkoholischer Bromlösung bis zum Verschwinden der Eisenchlorid-Reaktion ausgeführt wurden.

Mittel	g Substanz	cem $\frac{1}{10}$ Br	% <i>aci</i> -Körper
Pyridin ( $\text{FeCl}_3$ ) . . . . .	0.0855	1.5	16
Methylalkohol . . . . .	0.2680	0.063	0.21
Äthylalkohol . . . . .	0.1420	0.029	0.18
verdünnter Methylalkohol . .	0.1820	0.16	0.79

Vergleicht man diese freilich nicht sehr genauen Werte mit den Gleichgewichten der Keto-Enole, so findet man einen prinzipiellen Unterschied. Die Enolformen der Verbindungen vom Typus des Acetessigesters sind in Wasser am wenigsten, in Methylalkohol mehr, in Alkohol noch mehr begünstigt. Gerade das Umgekehrte ist hier bei dem Isonitrokörper der Fall, der in seinem chemischen Verhalten durchaus der Enolform entspricht. Die Isonitroform wird durch Wasser begünstigt, durch organische Solvenzien zurückgedrängt.

Wie von van 't Hoff und Dimroth<sup>1)</sup> gefunden worden ist, hängt die Lage des Gleichgewichtes desmotroper Verbindungen von der Löslichkeit der beiden Formen in den verschiedenen Mitteln ab. Der Anteil jeder Form steigt und fällt mit ihrer Löslichkeit. Demgemäß ist z. B. der *enol*-Acetessigester, der in Wasser beim Gleichgewicht fast fehlt, schwerer löslich als das isomere Keton<sup>2)</sup>, während nach Hantzsch<sup>3)</sup> die *aci*-Form des Phenylnitromethans in Wasser leichter löslich ist als die Nitroform. Dies entspricht der Tatsache, daß das Wasser die Isoform begünstigt. Folgende Versuche zeigen den Unterschied: Eine wäßrig-alkalische Lösung des Acetessigesters trübt sich beim Ansäuern erst und klärt sich dann: das schwer lösliche Enol geht in das leichter lösliche Keton über. Die

<sup>1)</sup> A. 377, 127 [1910].

<sup>2)</sup> A. 380, 230 [1911].

<sup>3)</sup> B. 29, 699 [1896].

angesäuerte Lösung des Phenyl-isonitro-methan-Natriums dagegen bleibt zuerst klar und trübt sich dann: der leicht lösliche *aci*-Körper geht in den schwer löslichen Nitrokörper über.

## 2. Dinitro-Körper.

Phenyl-dinitro-methan. Nach Ley und Hantzsch<sup>1)</sup> ist das Dinitroäthan partiell dissoziiert, enthält also sicherlich etwas *aci* Form. Vom Phenyl-dinitromethan, das sich dem Dinitroäthan hierin an die Seite stellen dürfte, ist bekannt, daß es sich nicht bloß in Alkali, sondern auch in Wasser, Alkohol, Methylalkohol mit gelber Farbe, dagegen in Benzol usw. farblos löst. Diese Beobachtung hat schon früher zu dem Schluß geführt, daß die gelben Lösungen teilweise oder ganz die Isonitroform enthielten. Hiermit stimmen unsere Beobachtungen überein: Die gelben Lösungen absorbieren Brom und werden dabei entfärbt, die farblosen reagieren nicht mit Brom.

Besonders günstig für die quantitative Untersuchung war, daß das bei der Bromierung gebildete Phenyl-brom-dinitro-methan durch Jodkalium glatt und quantitativ reduziert wird, so daß man es genau in der gleichen Weise wie Brom-acetessigester quantitativ bestimmen kann.

Phenyl-brom-dinitro-methan wurde rein dargestellt, in alkoholischer Lösung mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert.

0.3940 g Subst. verbrauchten 29.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Th.

$C_7H_5N_2O_4Br$ . Ber. Br 30.64. Gef. Br 30.16.

Demnach wurde zu der Gleichgewichtslösung Bromlösung im Überschusse, gleich darauf  $\beta$ -Naphthol gefügt und das Bromketon zurücktitriert.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtes muß man ganz alkalifreie Lösungsmittel und Gefäße anwenden, da geringe Mengen Alkali das Gleichgewicht beeinflussen.

Mittel	g Substanz	ccm $\frac{1}{10}$ -Th.	% <i>aci</i> -Körper
30-proz. Methylalkohol .	0.1155	19	15
absoluter Methylalkohol .	0.1500	1	0.6
Äthylalkohol . . . . .	0.1000	eben wahrnehmbare Jodausscheidung	
Benzol . . . . .	keine Bromabsorption		

Das Gleichgewicht wird also in dem gleichen Sinne von den verschiedenen Mitteln beeinflusst wie das des Nitrophenyl-nitro-methans: Wasser begünstigt die *aci*-Form, die organischen Solvenzien drängen sie zurück.

<sup>1)</sup> B. 39, 3158 [1906].

## 3. Nitro-essigester und Nitro-malonester.

Nitro-essigester gibt keine Eisenchlorid-Reaktion und nimmt nur eine minimale Menge Brom auf, wie sich aus der Rücktitration des gebildeten Brom-nitro-essigesters ergab:

Mittel	g Substanz	ccm $\frac{1}{100}$ -Th.	% <i>aci</i> -Körper
absoluter Alkohol . . . . .	0.3705	1	—
Benzol . . . . .	0.4100	0.9	—
Eisessig . . . . .	0.4960	} minimale Jodausscheidung	
Hexan . . . . .	0.3360		

Nitro-malonester nimmt nicht momentan, aber doch sehr schnell Brom auf. Es läßt daher nicht entscheiden, ob er größtenteils ketisiert ist und sich rasch in die *aci*-Form umlagert, oder ob er hauptsächlich in letzterer Form existiert und diese Form das Brom langsam addiert.

## Zur Konstitution der Brom-nitro-Körper.

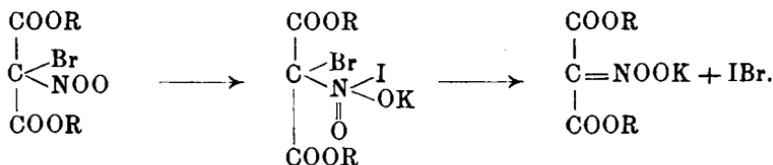
Brom-nitro-malonester setzt aus neutraler Jodkalium-Lösung sofort Jod in Freiheit. Dies hat Willstätter und Hottenroth<sup>1)</sup> zu der Annahme geführt, daß er eine andre Konstitution habe, als Brom-nitro-essigester und wahrscheinlich ein Ester der unterbromigen Säure sei. Uns scheint diese Auffassung nicht zutreffend zu sein. Sowohl bei Bromketonen wie bei Brom-nitro-Körpern findet man alle Übergänge in der Reduzierbarkeit des Bromatoms: einige, z. B. Brom-acetaldehyd oder Phenyl-brom-nitro-methan, werden fast gar nicht von Jodkalium angegriffen und unter Elimination des Bromatoms reduziert; andre reagieren leichter, z. B. Brom-acetessigester und Brom-nitro-essigester, doch wird die Reaktion erst beim Erwärmen vollständig. Noch andre reagieren momentan, nämlich Bromacetyl-dibenzoyl-methan oder Phenyl-dinitro-methan; und Brom-nitro-malonester gehört offenbar zu diesen letzteren. Er nimmt keine Ausnahmestellung ein, sondern ist in seiner Reaktionsfähigkeit nur graduell von andren Brom-nitro-Körpern verschieden. Nach unserer Meinung wird man ihm daher die Formel zuschreiben:



Die Reduktion des Brom-nitro-ketons durch Jodkalium vollzieht sich in der Weise, daß das Bromatom durch Jod ersetzt wird und

<sup>1)</sup> B. 37, 1775 [1908].

ein Mol. Jodkalium sich an die Doppelbindung anlagert, worauf sich Jod abspaltet:



#### 4.ω-Nitro-acetophenon.

Während bei primären Nitrokörpern sowie bei Keto-Enolen Desmotropie, d. h. die Existenz zweier isomerer Formen im Gleichgewichte, schon längere Zeit feststeht, ist bei Nitroketonen bis jetzt kein Desmotropie-Gleichgewicht nachgewiesen. Fest steht nur, daß Nitroketone Salze bilden, die sich entweder von der *aci*- oder von der *enol*-Form ableiten.

Hantzsch und Lucas<sup>1)</sup> kommen auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen sowie von Versuchen über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid zu dem Resultat, daß das Nitro-acetophenon in Wasser als Isonitroform, in indifferenten Medien wahrscheinlich ganz als Nitroketon vorhanden sei.

Wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, gibt Nitro-acetophenon tatsächlich Desmotropie-Gleichgewichte, aber die Verhältnisse liegen gerade umgekehrt.

Wie wir zunächst feststellten, reagiert die frische, alkoholische Lösung nicht mit Brom, wohl aber eine alte oder kurz aufgekochte. Ganz entsprechend zeigt die frische Lösung keine Eisenchlorid-Reaktion, wohl aber die alte. Die Farbe des violetten Eisenenolates wird durch Brom vernichtet, kehrt aber bald wieder. Die Dinge liegen also genau so wie bei Ketoenolen, z. B. dem Acetyl-dibenzoyl-methan: das krystallisierte Nitro-acetophenon ist das echte Nitroketon, in Lösung stellt sich allmählich ein Gleichgewicht zwischen Keton und *enol*- bzw. *aci*-Form ein.

Das bei der Bromierung gebildete Brom-nitro-keton läßt sich quantitativ mit Jodkalium zurücktitrieren. Nitro-acetophenon selbst wird durch Jodkalium in saurer, wäßrig-alkoholischer Lösung entgegen einer Angabe von Lucas nicht verändert. Zur Prüfung wurde krystallisiertes Brom-nitro-acetophenon mit Jodkalium zurücktitriert.

0.1450 g Sbst. verbrauchten 11.78 ccm  $\frac{n}{10}$  Th.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$ . Ber. Br 32.79. Gef. Br 32.5.

<sup>1)</sup> B. 32, 609 [1899].

Es war also möglich, die Gleichgewichte genau wie beim Acetessigester zu bestimmen. Zunächst haben wir die Existenz der freien *enol*-Form nachgewiesen. Es wurde eine alkalische Lösung des Nitroacetophenons in der Kälte angesäuert, das ausfallende Öl sofort mit Bromwasser und dann mit  $\beta$ -Naphthol-Lösung versetzt und mit Jodkalium zurücktitriert.

0.1655 g Stbst.: 13.3 ccm Th., 65.84 Enol.

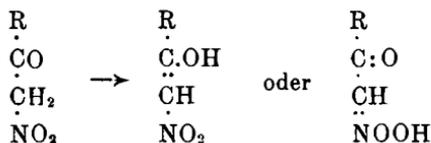
Die Isomerisation zum Keton verläuft sehr rasch. Das ausgefallene Öl verwandelt sich bald in krystallisiertes Keton, so daß, wenn man nach ganz kurzer Zeit titriert, sich kein Enol mehr nachweisen läßt. Das ist ganz verständlich, da die Mengen des Enols beim Gleichgewichte sehr gering sind.

#### Gleichgewichte des Nitroacetophenons in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Lösungen wurden zur Einstellung des Gleichgewichtes einige Tage stehen gelassen, darauf mit viel kaltem Alkohol verdünnt, sofort mit Brom und darauf mit Naphthol versetzt und mit  $\frac{1}{100}$ -Th. zurücktitriert.

Mittel	g Substanz	ccm $\frac{1}{100}$ -Th.	% Enol	K
67-proz. Methylalkohol	0.1880	6.3	2.7	0.029
Methylalkohol . . .	0.1125	4	2.9	
» . . .	0.1080	3.6	2.8	0.03
Äthylalkohol . . .	0.1070	6.63	5.11	
» . . .	0.1050	6.7	5.26	0.05
Ameisensäure . . .	0.1140	4.45	3.2	0.03
Eisessig . . . . .	0.2430	12.4	4.21	0.04
Essigester . . . . .	0.1245	4.7	3.14	0.03
Aceton . . . . .	0.1320	3.65	2.24	0.02
Benzol . . . . .	0.1035	12.34	9.83	
» . . . . .	0.0870	10.77	9.74	0.11
Toluol . . . . .	0.1870	23.4	10.3	0.12
Äther . . . . .	0.1290	14.0	9.34	0.10

Auf Grund dieser Bestimmungen ist es nun möglich, die Frage zu entscheiden, welche Form — außer der echten Nitroform — in den Lösungen vorliegt: die Isonitroform oder die Enolform; ob es sich also um eine Ketoenol- oder um eine Nitro-Desmotropie handelt:



Da beide Formen, *enol*- wie *aci*-Form, sowohl Eisenchlorid-Reaktion geben als sich auch gegen Brom und andre Reagenzien ganz identisch verhalten würden, ist hierdurch eine Entscheidung dieser Frage nicht möglich. Wie aber aus früheren Arbeiten des einen von uns<sup>1)</sup> hervorgeht, sind die Ketoenole stets in Lösungsmitteln, die dem Wasser nahestehen, schwächer enolisiert als in Mitteln wie Äther, Benzol usw. Umgekehrt sind die Nitrokörper dagegen gerade in Wasser stärker in der *aci*-Form vorhanden als in den dem Benzol näherliegenden Mitteln, wie aus den oben mitgeteilten Beobachtungen an Nitrokörpern hervorgeht. Durch Substituenten beliebiger Art wird diese Beziehung nicht modifiziert. Während sich also Isonitrokörper und Enole chemisch gleich verhalten, lassen sie sich durch die Lage des Gleichgewichtes von einander unterscheiden. Wie nun aus obiger Tabelle hervorgeht, ist das Nitro-acetophenon in Methylalkohol geringer enolisiert als in Äthylalkohol, in Benzol, Äther usw. am stärksten. Es gehört also zur Klasse der Ketoenole; die in Lösung vorhandene Form ist die *enol*-Form, nicht die Isonitroform. Dabei ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß letztere in sehr geringen Mengen, namentlich in wäßriger Lösung, beim Gleichgewichte ebenfalls vertreten ist. Ferner ist die Konstitution der Salze auf diese Weise nicht zu entscheiden.

Aus den Gleichgewichtswerten geht ferner hervor, daß die Nitrogruppe weniger enolisierend wirkt als die Keto- oder Carboxäthylgruppe, denn Benzoyl-essigester und Benzoyl-aceton sind viel stärker enolisiert als Nitro-acetophenon.

#### Die Reaktionsweise der Nitrokörper und Nitroketone.

Schon Hantzsch<sup>2)</sup> hat Versuche darüber angestellt, um zu entscheiden, welche von beiden Formen, die Aciform oder die Nitroform, der Träger der Reaktionsfähigkeit gegenüber Halogen, Diazoverbindungen, salpetriger Säure usw. ist. Er fand, daß stets nur die Aciform reagiert. Wir haben, da diese Frage im Zusammenhang mit den Arbeiten des einen von uns über Ketoenol-Desmotropie stand, die Hantzschschen Experimente etwas weiter ausgebaut und seine Ansichten dabei vollständig bestätigen können.

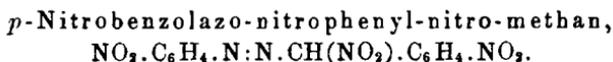
Als Versuchsmaterial wählten wir vor allem die beiden isomeren Formen des *p*-Nitrophenyl-nitro-methans, die in Lösung wie auch im festen Zustande gut haltbar sind.

Gleiche Menge beider Isomere wurden in kaltem absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitro-benzol-

<sup>1)</sup> B. 47, 826 [1914].

<sup>2)</sup> B. 32, 3137 [1899].

diazohydrat versetzt. Die Lösung des Isonitrokörpers färbte sich sofort intensiv gelb und gab nach drei Minuten mit Wasser einen dicken Niederschlag des Kupplungsproduktes, während die Lösung des echten Nitrokörpers sich nicht färbte und beim Zugeben von Wasser sich erst langsam trübte. Auch der echte Nitrokörper kann zu rascher Kupplung gebracht werden durch Zusatz von Katalysatoren, die die Umlagerung beschleunigen, insbesondere Natriumacetat. Interessant ist, daß auch Wasser-Zusatz zu ziemlich rascher Kupplung führt. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser färbt sich nämlich die alkoholische Lösung beider Komponenten ziemlich rasch, und weiterer Wasser-zusatz führt zur Abscheidung des Kupplungsproduktes. Dies ist dadurch zu erklären, daß das Wasser das Gleichgewicht stark zugunsten der *aci*-Form verschiebt und somit die Umlagerung und damit die Kupplung befördert.



Aus Nitrobenzol umkrystalliert in schön orangegelben Krystallen vom Schmp. 166°.

0.0710 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 726 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_5$ . Ber. N 20.2. Gef. N 20.34.

Nahezu unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leichter löslich nur in Nitrobenzol. In Alkalien löst sich der Körper mit tiefroter Farbe.

#### Nitro-essigester.

Freier Nitro-essigester kuppelt sehr langsam, dagegen führt Zusatz von Mitteln, die die Umlagerung bewirken, z. B. Ammoniak oder Natriumacetat, zu rascher Kupplung. Demnach reagiert auch hier die *aci*- bezw. *enol*-Form.

#### Benzolazo-nitro-essigsäure-äthylester (Phenylhydrazon des Nitro-glyoxylsäure-äthylesters)<sup>1)</sup>

wird am besten durch Kupplung des Ammoniumsalzes des Esters mit wäßriger Diazoniumchlorid-Lösung dargestellt. Der Körper bildet, aus Gasolin umkrystallisiert, orangegelbe Krystalle vom Schmp. 60°, die sich beim Aufbewahren nach längerer Zeit zersetzen.

0.2255 g Sbst.: 35.8 ccm N (16°, 715 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.64.

In den meisten organischen Mitteln mit hellgelber, in verdünntem Alkali mit roter Farbe löslich. Die alkoholische Lösung nimmt etwas Brom auf,

<sup>1)</sup> Vergl. Wieland, A. 328, 250 [1903].

der entstehende Körper scheidet mit Jodkalium Jod ab. Das spricht für eine geringe Menge eines Isonitrokörpers (Oxy-azokörpers).

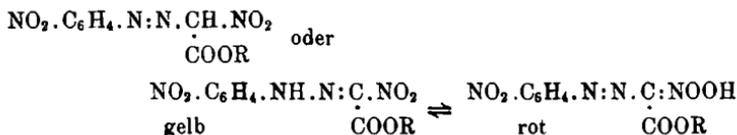
### Nitrobenzolazo-nitro-essigsäure-äthylester.

Aus den Komponenten in Alkohol. Das Kupplungsprodukt wird mit Wasser ausgefällt und aus Gasolin umkrystallisiert; schöne lange Nadeln vom Schmp. 152° unter Zersetzung.

0.1475 g Sbst.: 26.6 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_4$ . Ber. N 19.8. Gef. N 20.1.

Löslich in Benzol und Chloroform mit gelber Farbe, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton mit tieferer Farbe, die durch Wasserzusatz noch verstärkt wird. Zusatz von Säuren oder Eisessig führen die rote Farbe dieser Lösungen in Gelb über. Verdünntes Alkali löst mit tieferer Farbe. Offenbar liegen Gleichgewichte einer gelben Phenylhydrazon- oder Azo- und einer roten Isonitroform vor, vielleicht im Sinne folgender Formeln:

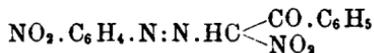


Durch Wasser und Alkali wird die Isonitroform, durch neutrale Mittel, Säuren usw. die Nitroform begünstigt, genau wie es beim Phenyl-dinitro-methan der Fall ist. Die roten Lösungen des Körpers werden durch Brom aufgehellt; derartige Lösungen, die durch  $\beta$ -Naphthol vom überschüssigen Brom befreit sind, enthalten einen Brom-nitro-körper, der aus Jodkalium Jod frei macht.

### Kupplung des Nitro-acetophenons.

Nitroketone kuppeln ebenfalls, und zwar am besten unter Umständen, die die *enol*-Form begünstigen.

### Nitrobenzolazo-nitro-acetophenon,



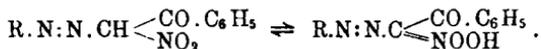
Aus den Komponenten in Eisessig mit etwas Natriumacetat. Der Körper bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 137° unter Zersetzung.

0.1160 g Sbst.: 18.8 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{15}H_{10}O_5N_4$ . Ber. N 17.84. Gef. N 18.11.

Löslich in Benzol mit gelber, in Alkali und Pyridin mit tieferer Farbe. Alkohol, Methylalkohol und Aceton lösen ebenfalls rot. Eisessig führt Farben-

umschlag in Gelb herbei. Offenbar handelt es sich auch hier um ein Gleichgewicht zwischen Aciform und Nitroform:



Gesonderte Desmotrope ließen sich nicht fassen. Die Umlagerungsgeschwindigkeit bei Oxy-azoverbindungen jeder Art scheint sehr viel größer zu sein als die der Ketoenole oder Nitrokörper.

### 337. A. Windaus und Cl. Ulbrig: Über $\beta$ -Cholestanol.

#### (XIX. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins.)

[Aus dem Institut für Angewandte medizinische Chemie in Innsbruck.]

(Eingegangen am 10. Juli 1914.)

Die in der Natur so weit verbreiteten Sterine sind großenteils einfach ungesättigte, sekundäre Alkohole von der Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ , so z. B. das Sterin der höheren Tiere, das Cholesterin, das Phytosterin der Weizenkeimlinge, das Sitosterin und andre. Neben diesen finden sich vereinzelt auch Sterine, die zwei Wasserstoffe mehr enthalten als das Cholesterin und gesättigte, sekundäre Alkohole von der Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}$  darstellen, z. B. das Koprosterin aus den menschlichen Faeces und wahrscheinlich das Isocholesterin aus der Schafwolle.

Wegen ihres natürlichen Vorkommens haben diese hydrierten Cholesterine Interesse gefunden, und es ist vielfach versucht worden, das Cholesterin durch Reduktionsmittel in solche Dihydro-Produkte zu verwandeln. Je nach der Art des angewandten Reduktionsmittels gelangt man hierbei zu verschiedenen Produkten, von denen indessen keines mit dem natürlich vorkommenden Koprosterin identisch ist.

In unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß das aus Cholesterin mit Natrium und Amylalkohol bereitete  $\alpha$ -Cholestanol gar nicht zur Klasse der Dihydro-cholesterine gehört, sondern ein Amylderivat des Cholesterins vorstellt. Inzwischen haben wir unsere Versuche über die hydrierten Cholesterine fortgesetzt und haben endlich nach jahrelanger Arbeit das gesuchte Ziel erreicht: Es ist uns geglückt, Cholesterin auf chemischem Wege in Koprosterin zu verwandeln, und wir haben die Art Isomerie, die zwischen dem normalen Dihydro-cholesterin und dem Koprosterin besteht, aufzudecken vermocht. Da die Verhältnisse außerordentlich verwickelt liegen,

<sup>1)</sup> B. 46, 2487 [1913].