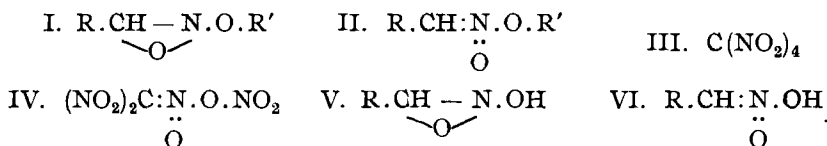


368. K. v. Auwers und L. Harres:
Zur Spektrochemie aliphatischer Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 16. Juli 1929.)

Während über die Struktur einfacher Nitro-paraffine kein Zweifel besteht, sind bekanntlich für manche Polynitrokörper und bromierte Nitroverbindungen verschiedene Formeln aufgestellt worden, nach denen diese Substanzen als Nitrite oder Nitrate oder Abkömmlinge der unterbromigen Säure erscheinen. Eine Einigung ist noch nicht in allen Fällen erzielt worden, da die Ergebnisse der chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchung z. T. zu verschiedenen Schlüssen führen oder verschieden gedeutet werden können.

Es ist seinerzeit versucht worden¹⁾, auch die Spektrochemie für die Strukturbestimmung innerhalb dieser Körpergruppe nutzbar zu machen. Einwandfrei konnte gezeigt werden, daß die Äther von *aci*-Nitro-paraffinen nicht nach dem anfangs angenommenen Schema I, sondern nach dem später bevorzugten II gebaut sind.



Weniger sicher ließ sich die Konstitution des Tetranitro-methans aus seinen spektrochemischen Konstanten ableiten, jedoch sprachen sie gegen die einfache Formel III und machten die Nitron-Formel IV wahrscheinlich.

Die Schwierigkeiten, die sich der spektrochemischen Struktur-Bestimmung auf diesem Gebiet entgegenstellen, liegen vor allem darin, daß die Refraktionsäquivalente des Stickstoffs in den verschiedenen, in diesen Substanzen als möglich anzusehenden Bindungsformen nicht mit Sicherheit bekannt sind und auch bis auf weiteres nicht genau bestimmt werden können, da das hierzu erforderliche Vergleichsmaterial fehlt. Zum Teil gilt dies auch für den Sauerstoff. Hinzu kommt, daß möglicherweise die Anhäufung von Nitrogruppen und anderen negativen Elementen und Radikalen an einem Kohlenstoffatom einen besonderen Einfluß auf die optischen Eigenschaften solcher Substanzen ausüben kann.

Um hierüber etwas mehr Klarheit zu bekommen, haben wir die früheren Untersuchungen auf eine Anzahl weiterer Nitrokörper, deren Konstitution z. T. umstritten ist, ausgedehnt, obwohl es von vornherein fraglich war, ob sich ein bestimmtes Ergebnis erzielen lassen würde. Die Arbeit brauchte auch für diesen Fall nicht als nutzlos betrachtet zu werden, denn um verfehlte Anwendungen der Spektrochemie, wie sie gelegentlich vorgekommen sind, zu verhüten, müssen auch die Grenzen der Methode bei passenden Gelegenheiten dargelegt werden.

Zunächst war die Vorfrage zu beantworten, ob Körper, in deren Molekülen ein Kohlenstoffatom mit 3 oder 4 negativen Atomen oder Radikalen verbunden ist, etwa regelmäßig irgendwelche spektrochemische Besonderheiten aufweisen. In der folgenden Tabelle sind die $E\Sigma$ -Werte einer Reihe solcher Verbindungen zusammengestellt, die sich

¹⁾ Auwers und Ottens, B. 57, 454 [1924].

teils aus älteren, teils aus neuen Beobachtungen berechnen. Aufgeführt sind nur solche Substanzen, an deren Konstitution kein Zweifel besteht.

Tabelle I.

Formel	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha})$
CHCl_3	+ 0.04	+ 0.03	- 3 %	- 2 % ²⁾
CCl_4	+ 0.06	+ 0.06	+ 4 %	+ 5 %
CHBr_3	+ 0.03	+ 0.04	+ 12 %	+ 11 %
CBr_4	+ 0.26	+ 0.28	+ 27 %	+ 26 % ^{2a)}
$\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+ 0.24	+ 0.21	+ 2 %	+ 1 % ³⁾
$\text{C} \begin{array}{l} \diagup (\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	+ 0.39	+ 0.40	+ 5 %	+ 2 % ³⁾
$\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$	+ 0.36	+ 0.36	+ 3 %	+ 4 % ³⁾
$\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	+ 0.48	+ 0.46	+ 7 %	- ³⁾

Die Tabelle bietet kein ganz einheitliches Bild. Als völlig normal können nur Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bezeichnet werden; Anhäufung von Chlor an einem Kohlenstoffatom ruft also keine spektrochemischen Anomalien hervor, was auch aus sonstigen Beobachtungen hervorgeht. Um so auffälliger ist der Überschuß im Zerstreungsvermögen der entsprechenden Bromverbindungen, der beim Bromoform mäßig, beim Tetrabromkohlenstoff aber recht ausgeprägt ist. Das Brechungsvermögen der beiden Körper ist normal, denn da die Bestimmungen am Tetrabromkohlenstoff bei 99.5° ausgeführt wurden, muß bei ihm von den Werten für $E\Sigma_{\alpha}$ und $E\Sigma_D$ ungefähr 0.3 abgezogen werden. Bemerkt sei noch, daß bei der Berechnung der theoretischen Werte für Brom die von Karvonen ermittelten Atomrefraktionen³⁾ benutzt wurden. Da Kontrollbestimmungen das erste Ergebnis bestätigten, und die Reinheit des untersuchten Präparates durch eine Brom-Bestimmung festgestellt wurde, kann die besprochene Anomalie nicht auf irgendwelche Fehler zurückgeführt werden, sondern besteht tatsächlich. Bei den Tri- und Tetra-carbonsäure-estern sind leichte Erhöhungen des Brechungsvermögens vorhanden; das Zerstreungsvermögen kann als normal bezeichnet werden.

Alles in allem darf man sagen, daß durch Anhäufung negativer Substituenten an einem Kohlenstoffatom in der Regel keine stärkeren Abweichungen vom normalen spektrochemischen Verhalten bedingt werden, kleinere jedoch hier und da auftreten können.

Wir wenden uns jetzt zu den Nitrokörpern: Ursprünglich glaubte man, daß die aliphatischen Nitrokörper, ebenso wie die aromatischen, eine oder mehrere echte Nitrogruppen NO_2 enthielten. Als die *aci*-Formen entdeckt wurden, schrieb man diesen die Struktur V oder VI zu. Weitere Untersuchungen führten dann einzelne Forscher zu der Annahme, daß in gewissen

²⁾ Brühl und Schröder, Ztschr. physikal. Chem. **51**, 520 [1905].

^{2a)} Bei höherer Temperatur gewonnene Daten sind in den Tabellen durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

³⁾ Auwers und E. Auffenberg, B. **51**, 1090 [1918].

⁴⁾ vergl. Auwers und Boennecke, Tabellen usw., S. 4, Verlag von Julius Springer [1914].

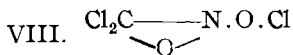
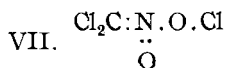
Verbindungen das Wasserstoffatom des Hydroxyls am Dreiring oder in der Nitrongruppe durch ein Halogenatom oder durch den Rest NO_2 ersetzt sein könne. Endlich wurde auch die Ansicht vertreten, daß unter Umständen an Stelle der echten Nitrogruppe die Atomanordnung O.NO treten könne.

Wir bezeichnen im folgenden diese verschiedenen Typen als Nitro-, Nitrit-, Nitron- und Dreiring-Formel, wobei zu bemerken ist, daß für die beiden letzten Formulierungen in manchen Fällen verschiedene Möglichkeiten bestehen. In der folgenden Tabelle sind daher mehrfach 2 Zahlenreihen gegeben, die später näher erläutert werden sollen.

Daß das Nitro-methan im stabilen Zustand ein echter Nitrokörper ist, steht fest. Aus seinen und seiner Homologen spektrochemischen Konstanten sind daher die Atomrefraktionen für die Gruppe NO_2 abgeleitet worden, und die Übereinstimmung der gefundenen mit den für die Nitroformel berechneten Mol-Refraktionen und -Dispersionen ist eine Selbstverständlichkeit. Daß nicht nur aus chemischen, sondern auch aus optischen Gründen keine der anderen Formeln für den Körper in Betracht kommen kann, zeigen die Zahlen der Tabelle auf S. 2290/91 mit aller Deutlichkeit.

Dazu ist noch folgendes zu bemerken: Alle für die Nitrit-Formeln der in der Tabelle verzeichneten Körper berechneten „theoretischen“ Zahlen und die aus ihnen und den Beobachtungen abgeleiteten E_{Σ} -Werte sind als zuverlässig anzusehen, da die Refraktionsäquivalente der Gruppe O.NO an den Estern der salpetrigen Säure bestimmt werden konnten. Nicht ganz so sicher sind die theoretischen Werte für die Dreiring-Formeln, da keine Beobachtungen an Körpern, in deren Molekülen ein solcher Ring mit Bestimmtheit anzunehmen wäre, vorliegen. Doch können die möglichen Fehler dieser Zahlen jedenfalls nur gering sein. Ähnlich liegen die Dinge bei den Nitron-Formeln, wie bereits früher⁵⁾ dargelegt wurde. Man kann auch die für diese Formeln berechneten „theoretischen“ Werte nur als vermutlich annähernd richtig ansehen, ohne den Betrag der möglichen Abweichung sicher schätzen zu können.

Für das Chlorpikrin bestätigt die Spektrochemie die übliche Strukturformel, nach der es ein normaler Nitrokörper ist. Allerdings sind auch für die Nitritformel die Abweichungen der gefundenen von den theoretischen Werten verhältnismäßig gering; da aber jene Formel nach allen Erfahrungen keinesfalls Depressionen erwarten läßt, sprechen die Zahlen unbedingt gegen sie. Ebenso werden die Nitron- und die Dreiring-Formel durch die optischen Daten ausgeschlossen, obwohl hier die theoretischen Werte der molekularen Refraktion und Dispersion mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet sind. Denn für die Formeln VII und VIII sind nicht nur die Atomrefraktionen von N zweifelhaft, sondern auch von Cl, da eine derartig gebaute Verbindung eine gewisse Ähnlichkeit mit Säure-chloriden haben würde, und in diesen Chlor bekanntlich erhöhte Refraktionsäquivalente besitzt. Die Zahlen der oberen Reihe sind mit den Werten von Cl, die der unteren mit denen von Cl^{Ac} errechnet.



⁵⁾ B. 57, 457 [1924].

Ta-

Substanz	I. Nitro-Formel				II. Nitrit-	
	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$
Nitro-methan	+0.21	+0.21	$\pm 0\%$	$\pm 0\%$	-0.92	-0.95
Chlorpikrin	+0.21	+0.21	$\pm 0\%$	-1%	-0.21	-0.22
Brompikrin	+0.06	+0.07	+8%	+7%	-0.17	-0.17
Brom-nitro-malonsäure-diäthyl- ester	+0.32	+0.33	$\pm 3\%$	—	+0.07	+0.07
Dichlor-dinitro-methan	+0.66	+0.66	+0%	-2%	+0.26	+0.25
Nitroform	+1.14	+1.16	+9%	—	+0.68	+0.68
Trinitro-äthan	+0.79	+0.80	+5%	—	+0.36	+0.37
Chlor-trinitro-methan	+0.74	+0.74	+3%	—	+0.36	+0.36
Brom-trinitro-methan	+0.42	+0.43	+1%	—	+0.12	+0.11
Tetranitro-methan	+1.21	+1.24	+12%	+11%	+0.86	+0.88

Beim Brompikrin könnte man im Zweifel sein, ob man auf Grund der optischen Untersuchung die Nitro- oder Nitrit-Formel annehmen soll; ja selbst die Nitron-Formel erscheint in Anbetracht der erwähnten Unsicherheit nicht ausgeschlossen. Die Spektrochemie versagt hier also, und an ihre Stelle tritt die chemische Analogie, die dem Körper die Nitro-Formel zuweist. Bemerkt sei noch, daß in diesem Fall eine doppelte Berechnung für die Nitron- und Dreiring-Formel nicht möglich ist; da die Refraktionsäquivalente für Br^{Ac} noch nicht bekannt sind.

Das spektrochemische Verhalten des Dichlor-dinitro-methans stimmt mit keiner der möglichen Formeln befriedigend überein, wobei zu bemerken ist, daß sich die Zahlen der oberen Reihe unter III und IV auf Formeln mit der Gruppe $-\text{O}.\text{NO}_2$, die unteren auf solche mit $-\text{O}.\text{Cl}$ beziehen. Der einzige Schluß, der sich aus den Bestimmungen ziehen läßt, ist der, daß Dreiring-Formeln für den Körper nicht in Betracht kommen.

Beim Nitroform scheinen die Zahlen etwas zugunsten der Nitron-Formeln zu sprechen, in denen einmal die Atomgruppierung $\text{N}(:\text{O}).\text{OH}$ (oben), das andere Mal die Gruppe $\text{N}(:\text{O}).\text{O}.\text{NO}_2$ (unten) angenommen worden ist.

Auch für das Trinitro-äthan passen sich die entsprechenden Formeln den Beobachtungen einigermaßen an, doch erscheint die Nitrit-Formel mindestens gleichberechtigt. Dasselbe wiederholt sich beim Chlor- und Brom-trinitro-methan; für letztere Verbindung käme auch die Nitro-Formel in Betracht.

Spektrochemisches Verhalten und Formulierung des Tetranitro-methans sind schon früher erörtert worden; die neuen Bestimmungen bestätigen lediglich die alten Beobachtungen.

belle II.

Formel		III. Nitron-Formel				IV. Dreiring-Formel			
$E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha})$	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{D}$	$E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha})$	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{D}$	$E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha})$
-13 %	-15 %	-1.36	-1.43	-19 %	-15 %	+2.07	+2.10	+53 %	+58 %
-7 %	-9 %	-0.44	-0.47	-12 %	-10 %	+0.83	+0.84	+19 %	+17 %
		-0.68	-0.69	-16 %	-13 %	+0.60	+0.61	+11 %	+12 %
+2 %	+1 %	-0.30	-0.30	-1 %	+1 %	+0.40	+0.42	+20 %	+20 %
± 0 %	—	-0.06	-0.07	-5 %	—	+0.68	+0.69	+13 %	—
-8 %	-9 %	-0.37	-0.39	-15 %	-12 %	+0.82	+0.83	+10 %	+11 %
		-0.18	-0.19	-15 %	-13 %	+1.02	+1.03	+10 %	+10 %
± 0 %	—	+0.50	+0.50	-3 %	—	+1.88	+1.92	+29 %	—
		-0.05	-0.06	-8 %	—	+1.33	+1.36	+21 %	—
-3 %	—	-0.30	-0.32	-10 %	—	+0.96	+0.99	+15 %	—
		+0.13	+0.12	-7 %	—	+1.40	+1.42	+19 %	—
-3 %	—	-0.23	-0.25	-11 %	—	+0.90	+0.91	+14 %	—
		-0.05	-0.06	-11 %	—	+1.08	+1.10	+14 %	—
+4 %	—	-0.37	-0.37	-11 %	—	+0.55	+0.56	+9 %	—
		-0.05	-0.06	-9 %	—	+0.86	+0.87	+14 %	—
+4 %	+4 %	+0.30	+0.30	-3 %	+2 %	+1.36	+1.40	+17 %	+19 %

Für den Brom-nitro-malonsäure-diäthylester endlich gilt das für das Brom-trinitro-methan Gesagte.

Das Zahlenmaterial der Tabelle II und die kurzen Erläuterungen dazu lassen klar erkennen, daß auf dem Gebiet der aliphatischen Polynitro-Verbindungen die Spektrochemie keinen sicheren Boden unter den Füßen hat. Alle untersuchten Mononitro-Derivate verhalten sich spektrochemisch normal; sobald aber mehrere Nitrogruppen an einem Kohlenstoff haften, beginnen die Abweichungen, und es erhebt sich die Frage, ob diese durch Änderungen in der Struktur bedingt oder als optische Anomalien aufzufassen sind.

An dem Satz, daß die stabilen Formen aliphatischer Mononitro-Verbindungen echte Nitrokörper sind, ist nur ganz vereinzelt gezweifelt worden, und seitdem die gelegentlich von Willstätter und Hottenroth⁶⁾ ausgesprochene Vermutung, der Brom-nitro-malonester enthalte eine Bromoxygruppe, von verschiedenen Forschern⁷⁾ übereinstimmend abgelehnt worden ist, gilt er wieder unbestritten. Normale Struktur und normales optisches Verhalten gehen also bei diesen Körpern Hand in Hand.

Von den Umwandlungsformeln, die man für manche Polynitro-Verbindungen in Betracht gezogen hat, läßt sich eine Art auf Grund des spektrochemischen Materials ausscheiden, nämlich die mit einem Dreiring. Durchweg ergeben sich für solche Formeln unbegründet hohe Exaltationen. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen geht daraus hervor, daß

⁶⁾ B. 37, 1775 [1904].

⁷⁾ Hantzsch und Voigt, B. 45, 93 [1912]; K. H. Meyer und Wertheimer, B. 47, 2378 [1914]; E. Schmidt, Ascherl und v. Knilling, B. 59, 1879 [1926].

keine Neigung zur Bildung derartiger Ringe besteht, und so kann auf die seinerzeit gemachten Ausführungen verwiesen werden⁸⁾.

Will man aus der Tatsache, daß bei den Polynitrokörpern die spektrochemischen Daten nicht zur Annahme reiner Nitro-Formeln stimmen, den Schluß ziehen, daß diese Verbindungen in irgendeiner anderen Form vorliegen, so wird man geneigt sein zu vermuten, daß die Umlagerung der echten Nitrokörper nach einem bestimmten allgemeinen Schema vor sich geht, d. h. entweder zu Nitriten oder Nitronen führt. Wieweit dabei die verschiedenen Unterformen der letzteren mit $R = H, Cl$ oder NO_2 in $C:N(:O)$. O.R. als optisch gleichwertig betrachtet werden dürfen, kann dahingestellt bleiben.

Mustert man daraufhin die Zahlen der Tabelle, so ergibt sich eine größere Wahrscheinlichkeit für die Nitron-Formeln, denn zu diesen stimmt das gesamte Beobachtungsmaterial so befriedigend, wie man es bei der Unsicherheit der theoretischen Werte nur erwarten kann. Dagegen ergeben sich für die Nitrit-Formeln Ungleichmäßigkeiten, für die ein zureichender Grund nicht zu erkennen ist.

Schon früher wurde darauf hingewiesen⁹⁾, daß die spektrochemischen Daten des Tetranitro-methans nur mit der von Claisen aufgestellten Nitron-Formel $(NO_2)_2C:N(:O).O.NO_2$ vereinbar seien, und man glaubte damals, dies als einen Beweis für diese Formel ansehen zu dürfen. Heute erscheint jedoch dieser Schluß anfechtbar.

Erstens macht es stutzig, daß man bei gleicher Bewertung der refraktometrischen Beobachtungen auch beim Trinitro-äthan zu einer Nitrit- oder Nitron-Formel gelangt, obwohl kaum zu bezweifeln ist, daß diese Verbindung ein echter Nitrokörper ist. Denn es liegt gegen die Formel $CH_3 \cdot C(NO_2)_3$ weder ein praktisch-chemischer Grund vor, noch das theoretische Bedenken, das sich gegen das Symbol $C(NO_2)_4$ für das Tetranitro-methan erheben läßt, daß nämlich nach der Claisenschen Regel im allgemeinen nicht 4 negative Gruppen an einem Kohlenstoffatom haften können. Dazu kommt, daß das Trinitro-äthan auch seinem Absorptionsspektrum nach nur Nitrogruppen im Molekül enthält¹⁰⁾.

Die gleichen Argumente sprechen dafür, daß auch das Nitroform¹¹⁾ im homogenen stabilen Zustand ein echtes Trinitro-Derivat ist, obwohl sein Brechungsvermögen für eine solche Formel viel zu hoch erscheint. Daß das Nitroform nicht von Haus aus eine Nitron-Verbindung ist, sondern in eine solche erst unter dem Einfluß des Wassers oder ähnlicher Agenzien übergeht, erhellt aus seiner Farblosigkeit, der die gelbe Farbe seiner wäßrigen Lösung gegenübersteht.

Das größte Interesse bietet die Frage nach der Konstitution des Tetranitro-methans. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Existenz einer Verbindung $C(NO_2)_4$ eine Ausnahme von der Claisenschen Regel darstellen würde. Man kann aber eine solche Ausnahme nicht für unmöglich erklären, zumal auch die Körper vom Schema $C(CO_2R)_4$ als solche betrachtet werden können. Stärkere Zweifel an jener Formel erregt das chemische Verhalten des Tetranitro-methans. Schon Willstätter und Hottenroth¹²⁾

⁸⁾ B. 57, 451, 453 [1924]; A. 437, 78 [1924].

⁹⁾ Auwers und Ottens, B. 57, 455 [1924].

¹⁰⁾ Hantzsch und Voigt, B. 45, 110 [1912].

¹¹⁾ Hedley, B. 41, 1198 [1908].

¹²⁾ B. 37, 1779 [1904].

machten darauf aufmerksam, daß die leichte Abspaltbarkeit einer der 4 Nitrogruppen gegen eine gleichförmige Bindung aller spräche, und E. Schmidt¹³⁾ suchte in einer sorgfältigen Arbeit diese Ansicht experimentell näher zu begründen. Später¹⁴⁾ jedoch gelangte er auf Grund neuer Untersuchungen zu der Anschauung, daß in persubstituierten Verbindungen wie Brom-nitromalonester, Tribrom-nitro-methan, Brom-trinitro-methan, Tetranitro-methan usw. sämtliche Substituenten an Kohlenstoff gebunden seien, wie es die ursprünglichen Formeln dieser Körper zum Ausdruck bringen.

Ein Gegenstück zu diesem Schwanken bilden die sich z. T. widersprechenden Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung. Aus dem spektrochemischen Verhalten wurde auf die Formel $(\text{NO}_2)_2\text{C}:\text{N}(\text{:O})\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ geschlossen. Dagegen erklären Mark und Noethling¹⁵⁾ auf Grund von Debye-Scherrer-Aufnahmen, daß das Molekül des Tetranitro-methans trigonale Symmetrie und damit die Struktur $(\text{NO}_2)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ besitze. Während Hedley¹⁶⁾ einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den Absorptionsspektren von Mononitrokörpern und denen von gewissen mehrfach nitrierten feststellen zu können glaubte, wiesen Zelinsky und Rosanoff¹⁷⁾ nach, daß dies nicht der Fall ist; ein Ergebnis, das zugunsten der alten Formel des Tetranitro-methans spricht. Jedoch ziehen Harper und Macbeth¹⁸⁾ aus ihren absorptiometrischen Studien an Verbindungen des Tetranitro-methans mit ungesättigten Substanzen den Schluß, daß eine der 4 Nitrogruppen leicht in eine Nitritgruppe umgelagert werden könne. J. W. Williams¹⁹⁾ schließlich findet, daß das Tetranitro-methan kein endliches Dipolmoment hat.

Stellt man sich gemäß neueren Anschauungen auf den Standpunkt, daß alle von der Formel $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ abweichenden Symbole, soweit solche überhaupt mit dem chemischen Verhalten der Verbindung vereinbar sind, ein nachweisbares Dipolmoment für den Körper verlangen, so muß man dem von Williams beigebrachten Argument — die Richtigkeit der Beobachtung vorausgesetzt — ausschlaggebende Bedeutung zuerkennen. Zur Erklärung der ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit des Tetranitro-methans hat man dann die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten: entweder findet unter der Einwirkung der chemischen Agenzien zunächst Umlagerung in eine der isomeren Formen statt, oder durch die Zusammendrängung der 4 Nitrogruppen wird ihre Bindung an den Kohlenstoff so locker, daß keine von ihnen mit abnormer Leichtigkeit von ihm losgelöst werden kann. Die Deutung die Harper und Macbeth ihren Beobachtungen geben, könnte zur ersten der beiden Annahmen führen. Bedenkt man jedoch, daß zahlreiche andere Nitroverbindungen mit und ohne Halogenatome durch eine ähnlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, und man bei Anwendung des gleichen Erklärungsprinzipes recht verschiedenartige und z. T. wenig wahrscheinliche Umlagerungen voraussetzen müßte, so wird man der zweiten Annahme den Vorzug geben und mit E. Schmidt alle diese Verbindungen als echte Nitrokörper ansehen.

Auch vom spektrochemischen Standpunkt aus erscheint diese Auffassung gerechtfertigt. Wohl bleiben die zahlenmäßigen Unterschiede

¹³⁾ B. **52**, 400 [1919].

¹⁴⁾ B. **59**, 1876 [1926].

¹⁵⁾ C. **1927**, II 1537.

¹⁶⁾ B. **41**, 1195 [1908].

¹⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. **78**, 629 [1912].

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 87 [1915]; vergl. auch Graham und Macbeth, Journ. chem. Soc. London **119**, 1362 [1921].

¹⁹⁾ C. **1928**, II 1060.

zwischen berechneten und gefundenen Molrefraktionen bestehen, aber sie bilden keinen unerklärlichen Widerspruch gegen die spektrochemischen Gesetze mehr, sondern in höherem Sinne sogar eine Bestätigung von ihnen. Ungewöhnlich lockere Bindung der Bestandteile eines Moleküls ist mit der Vorstellung größerer Raumerfüllung des Moleküls verbunden; für diese ist aber bekanntlich die Molekularrefraktion ein Maß. Abnorme Reaktionsfähigkeit und spektrochemische Exaltationen sind also Ausflüsse der gleichen Ursache und gehören gesetzmäßig zusammen. Nachdem dies bei diesen Nitroverbindungen festgestellt ist, wird man erwarten dürfen, der gleichen Erscheinung auch bei anderen Gelegenheiten zu begegnen.

Es braucht kaum ausdrücklich gesagt zu werden, daß durch diese Erklärung jener optischen Anomalien nichts an der Tatsache geändert wird, daß die Spektrochemie bei den meisten der besprochenen Körper nicht im Stande ist, bestimmte Konstitutionsformeln zu beweisen, für praktische Zwecke also auf diesem Gebiet ausscheidet. Aber die Strukturchemie befindet sich in keiner besseren Lage, denn ihre Formeln lassen weder von der abnormen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen etwas ahnen, noch konnten sie bisher durch chemische Versuche über jeden Zweifel sichergestellt werden.

Möglicherweise bietet der Raman-Effekt ein neues Hilfsmittel zur Prüfung der Formeln dieser Körper. Petrikaln und Hochberg²⁰⁾ weisen darauf hin, daß die Raman-Spektren nahe verwandter Stoffe nicht nur einander ähnlich sind, sondern daß man aus ihnen auch Stabilitäts-Unterschiede von Bindungen, die durch Substitutionen verursacht seien, festzustellen vermöge. Als Beispiele führen sie die Spektren des Chloroforms und des Tetrachlorkohlenstoffs an. Beide besitzen eine charakteristische Gruppe von 3 Linien, doch ist diese beim Chloroform nach den längeren Wellen hin verschoben, was eine Vergrößerung des Oscillationsquantums bedeutet. Da aber das Oscillationsquantum als ein Maß für die Stabilität der Bindung angesehen wird, so folgt daraus weiter, daß die Chloratome im Chloroform fester gebunden sind als in dem 4-fach gechlorten Methan. Stehen die Formeln des Nitroforms und des Tetranitro-methans in demselben Verhältnis zueinander wie die der beiden Chlor-Derivate, so darf man ähnliche Beziehungen zwischen ihren Raman-Spektren erwarten; es ist daher zu wünschen, daß diese Substanzen darauf hin untersucht werden.

Im Anschluß an die vorstehende Arbeit sei noch über einige Beobachtungen berichtet, die vor einer Reihe von Jahren am Nitro-essigsäure-äthylester und dessen Äthyläther gemacht wurden.

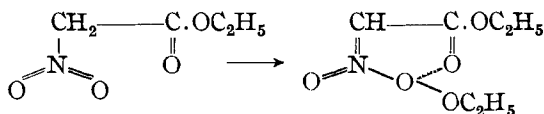
In einer interessanten Arbeit hat Steinkopf²¹⁾ gezeigt, daß bei der Einwirkung von Alkyl-jodiden auf die Silbersalze von Nitro-fettsäure-estern gleichzeitig *C*- und *O*-Alkylierung erfolgt, so daß nebeneinander Ester homologer Nitro-fettsäuren und *O*-Äther des angewandten Ausgangsmaterials entstehen. Die verhältnismäßig große Beständigkeit dieser *O*-Äther führt Steinkopf darauf zurück, daß in ihnen im Sinne der Hantzschschen²²⁾ Klassifikation der Nitroverbindungen *aci*-Nitrokörper mit einer Konjugation vorliegen. Beim Übergang des Nitro-essigsäure-äthylesters in seinen *O*-Äther

²⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, **3**, 217, 228 [1929].

²¹⁾ A. **434**, 21 [1923].

²²⁾ B. **45**, 85 [1912].

entsteht durch Nebervalenzen aus der offenen Kette des ersten Moleküls ein Fünfring, dem das neue Molekül seine Haltbarkeit verdankt:



Zugunsten dieser Auffassung spricht auch das spektrochemische Verhalten des Äthers. Nach Analogien sollte die Verbindung wegen der in ihrem Molekül vorhandenen Konjugation im Gegensatz zum optisch normalen Stammkörper Exaltationen besitzen, ähnlich dem Verhältnis, wie es zwischen Phenyl-nitro-methan und dessen *aci*-Äthern besteht. In Wirklichkeit bleibt aber das Brechungsvermögen des Äthyläthers vom Nitro-essigsäure-ester sogar noch hinter den berechneten Werten zurück, und nur das Zerstreungsvermögen weist eine mäßige Erhöhung auf.

Die folgenden Zahlenreihen lassen den Unterschied zwischen den beiden Körperpaaren klar erkennen.

Tabelle III.

Substanz	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E(\Sigma\beta - \Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma - \Sigma\alpha)$
Phenyl-nitro-methan	+0.09	+0.10	+8 %	— ²³⁾
<i>aci</i> -Phenyl-nitro-methan- methyläther	+1.90	+2.02	+65 %	+70 % ²³⁾
Nitro-essigsäure-äthylester ...	+0.25	+0.26	+2 %	± 0 % ²⁴⁾
Äthyläther des <i>aci</i> -Nitro- essigsäure-äthylesters	-0.38	-0.36	+18 %	+25 % ²⁴⁾

Die E_{Σ} -Werte der letzten Verbindung entsprechen ganz denen, die man bei gewissen Gruppen von Heterocyclenen festgestellt hat²⁵⁾. Daraus folgt, wenn man die Formel dieses *aci*-Äthers als richtig annimmt, daß ein durch Haupt- und Nebervalenzen zusammengehaltenes Ringsystem optisch gleichwertig sein kann mit ringförmigen Körpern der gewöhnlichen Art, deren Bindungen nur von Hauptvalenzen geliefert werden. Bekanntlich besteht zwischen beiden Arten von Ringsystemen auch die Ähnlichkeit, daß hier wie dort mit besonderer Vorliebe Fünf- und Sechs-Ringe gebildet werden, ein grundsätzlicher Unterschied in der Betätigung von Haupt- und Nebervalenzen also nicht erkennbar ist. Wegen des valenz-theoretischen Interesses soll geprüft werden, ob dieses am Äthyläther des *aci*-Nitro-essigesters beobachtete spektrochemische Verhalten eine Erscheinung allgemeinerer Natur ist.

Beschreibung der Versuche.

Soweit die zu untersuchenden Präparate käuflich zu haben waren oder aus der Sammlung entnommen werden konnten, wurden sie durch Umkrystallisieren oder Destillieren gereinigt.

Brompikrin stellte man nach der Methode von Will²⁶⁾ dar. Sdp.₁₄ 76.5—77°.

²³⁾ B. 57, 454, 459 [1924]. ²⁴⁾ Nach Bestimmungen von Hrn. Dr. O. Jordan.

²⁵⁾ vergl. z. B. Auwers und W. Ernst, Ztschr. physikal. Chem. 122, 217 [1926].

²⁶⁾ B. 47, 962 [1914].

Ta-

Substanz	Mol.-Gew.	t°	d ₄ ^t	n _D ^t
Tetrachlorkohlenstoff	153.84	20.0	1.5933	1.45608
Bromoform ²⁷⁾	252.77	21.5	2.8833	1.59120
Tetrabromkohlenstoff ²⁷⁾	331.68	99.5	2.9609	1.59419
Brompikrin	297.77	16.5	2.7922	1.57516
Brom-nitro-malonsäure-diäthylester ²⁸⁾	284.01	17.4	1.4835	1.45227
Dichlor-dinitro-methan	174.94	20.8	1.6606	1.45578
Nitroform	151.03	24.3	1.5967	1.44174
Trinitro-äthan	165.05	77.7	1.4223	1.41707
Chlor-trinitro-methan ²⁹⁾	185.49	14.9	1.6810	1.44727
Brom-trinitro-methan ²⁹⁾	229.95	15.0	2.0443	1.47807
Tetranitro-methan	196.03	21.2	1.6377	1.43416

Brom-nitro-malonsäure-diäthylester gewann Hr. Dr. Jordan nach den Angaben von Willstätter und Hottenroth³⁰⁾. Sdp.₁₅ 143—144°.

Das nach Rakshit³¹⁾ bereitete Dichlor-dinitro-methan siedete als Rohprodukt zwischen 118° und 126° unter geringer Entwicklung von Stickoxyd. Es wurde mehrfach im Vakuum rektifiziert, bis sich die Konstanten nicht mehr änderten. Sdp.₁₇ 28° bis 29°.

Nitroform wurde nach Hantzsch und Rinckenberger³²⁾ dargestellt und durch Ausfrieren gereinigt. Die farblosen Krystalle schmolzen etwas höher, als jene Autoren fanden, nämlich bei 22—23°, statt 15°. Während der refraktometrischen Bestimmungen zog die anfangs völlig farblose, klare Flüssigkeit im Prismentrog Spuren von Wasser an und färbte sich hierdurch so stark gelb, daß die Linie H_γ nicht mehr zu erkennen war.

Bei der Bereitung des Trinitro-äthans folgte man den Angaben derselben Forscher³³⁾. Schmp. 57°, statt 56°. Sdp.₁₇ 68°.

Die Präparate des Chlor- und Brom-trinitro-methans wurden von Hrn. E. Schmidt zur Verfügung gestellt und auf seinen Wunsch untersucht.

Der Äthyläther des *aci*-Nitro-essigsäure-äthylesters wurde nach der Vorschrift von Steinkopf dargestellt; für freundliche Lieferung des Ausgangsmaterials sind wir Hrn. Steinkopf zu Dank verpflichtet.

Was das spektrochemische Material betrifft, so geben wir in Tabelle IV nur die Beobachtungsdaten und die aus ihnen berechneten molekularen Refraktionen und Dispersionen wieder. Die für die verschiedenen Formeln der einzelnen Verbindungen berechneten „theoretischen“ Werte der Mol-Refraktion und -Dispersion und die sich aus ihnen ergebenden Werte für EM, die den Zahlen der Tabelle II zugrundeliegen, können hier nicht abgedruckt werden, da dies zu viel Raum beanspruchen würde. Sie können der Dissertation des einen von uns³⁴⁾ entnommen werden. Nur für den Nitro-essigsäure-äthylester und seinen Äthyläther geben wir hier das ganze Material.

²⁷⁾ Eine Kontrollbestimmung durch Hrn. Dr. F. Bergmann gab fast identische Werte.

²⁸⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. O. Jordan.

²⁹⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. H. Mauss. ³⁰⁾ B. 37, 1787 [1904].

³¹⁾ Journ. chem. Soc. London 107, 1115 [1915]. ³²⁾ B. 32, 631 [1899].

³³⁾ a. a. O., S. 636.

³⁴⁾ Marburg, 1929.

belle IV.

n_{He}^t	n_{β}^t	n_{γ}^t	M_{α}	M_D	$M_{\beta-M_{\alpha}}$	$M_{\gamma-M_{\alpha}}$
1.45881	1.46549	1.47116	26.25	26.39	0.47	0.75
1.59632	1.60912	1.62016	29.63	29.84	0.73	1.17
1.59998	1.61442	1.62711	38.02	38.32	1.04	1.69
1.58009	1.59223	1.60286	35.25	35.49	0.85	1.37
1.45500	1.46171	—	51.67	51.94	0.93	—
1.45871	1.46609	1.47234	28.62	28.78	0.56	0.90
1.44511	1.45357	—	25.01	25.18	0.58	—
1.42005	1.42736	—	29.19	29.37	0.63	—
1.45050	1.45861	—	29.50	29.68	0.64	—
1.48175	1.49080	—	31.85	32.05	0.72	—
1.43766	1.44619	1.45388	31.18	31.40	0.75	1.23

Nitro-essigsäure-äthylester. Sdp.₁₁ 94°. — $d_4^{13.1} = 1.2115$. — $d_4^{20} = 1.204$. — $n_{\alpha} = 1.42436$, $n_{\text{He}} = 1.42692$, $n_{\beta} = 1.43302$, $n_{\gamma} = 1.43817$ bei 13.1°. — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4238^{35}$,

	M_{α}	M_D	$M_{\beta-M_{\alpha}}$	$M_{\gamma-M_{\alpha}}$
Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}'\text{O}''(\text{NO}_2)$ (133.07) ...	27.72	27.86	0.49	0.79
Gef.	28.05	28.20	0.50	0.79
EM	+0.33	+0.34	+0.01	± 0.00
EΣ	+0.25	+0.26	+2%	$\pm 0\%$

Äthyläther des *aci*-Nitro-essigsäure-äthylesters. Sdp._{3.5} 88°. — $d_4^{16.1} = 1.1680$. — $d_4^{20} = 1.164$. — $n_{\alpha} = 1.45457$, $n_{\text{He}} = 1.45799$, $n_{\beta} = 1.46636$, $n_{\gamma} = 1.47380$ bei 16.1°. — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4562^{32}$.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta-M_{\alpha}}$	$M_{\gamma-M_{\alpha}}$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2'\text{O}_2''\text{O}-\text{N}=\text{C}$ (161.10).	38.00	38.22	0.71	1.09
Gef.	37.39	37.64	0.84	1.36
EM	-0.61	-0.58	+0.13	+0.27
EΣ	-0.38	-0.36	+18%	+25%

Marburg, Chemisches Institut.

369. Max Bergmann und Arthur Miekeley: Die Struktur bimolekularer Lactolide.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 27. Juli 1929.)

Für die Struktur der bimolekularen Lactolide der einfachsten Oxy-carbonyl-Verbindungen hat sich bisher keine einheitliche, befriedigende Erklärung durchsetzen lassen. Einerseits sind diese Lactolide — Emil Fischer hat dies zuerst für sein Bis-methyl-benzoyl-carbinol¹⁾ festgestellt — im gelösten Zustand bimolekular. Andererseits hat A. Kling²⁾ für das Acetol-methylactolid Dampfdichten bestimmt, die für den monomolekularen Zustand zu sprechen schienen. Kling hat für das gasförmige Acetol-lactolid

³⁵⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. O. Jordan.

¹⁾ B. 28, 1162 [1895].

²⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 5, 517ff. [1905].