

322. A. Hantzsch: Über die Konstitution der untersalpetrigen Säure und des Nitramids.

(Eingegangen am 19. September 1933.)

Vor kurzem haben die HHrn. E. C. E. Hunter und J. R. Partington¹⁾ Untersuchungen veröffentlicht „über die dielektrische Polarisierung der Benzol-Lösungen von Äthyl- und Benzylhyponitrit und die Parachore von Methyl-, Äthyl- und *n*-Butylhyponitrit“. Sie glauben, aus ihren Resultaten folgendes schließen zu dürfen: „Nitramid verhält sich nicht wie ein wirkliches Amid der Salpetersäure, da es bei der alkalischen Hydrolyse nicht Nitrat und Ammoniak gibt (was längst bekannt ist), sondern wie untersalpetrige Säure Wasser und Stickoxydul.“ Demnach sollen für Nitramid die drei Formeln:



in Betracht kommen. Ferner seien für untersalpetrige Säure die Verhältnisse chemisch nicht klar; ihre Reaktionen sollen jedenfalls nicht für die Formel $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OH}$ sprechen. Der Parachor stimme zwar zu dieser Formel, nicht aber zu den Resultaten von Sugdon, Reed und Wilkins²⁾. Zufolge der Dipolmomente von Äthyl- und Benzylhyponitrit sei auf *trans*-Struktur zu schließen. Endlich wird aus Beobachtungen an Methylsulfit, $\text{SO}(\text{OCH}_3)_2$, für schweflige Säure die Formel $\text{O} \rightarrow \text{S}(\text{OH})_2$ abgeleitet, wodurch für Nitramid die ähnlich gebaute Formel $\text{N} \leftarrow \text{N}(\text{OH})_2$ bestätigt werden und eine Formulierung als Geometrisch-Isomeres der untersalpetrigen Säure nicht in Betracht kommen solle.

Letzteres ist allerdings richtig, aber nicht neu und schon vor 3 Jahren von mir selbst berichtet worden³⁾; vor allem deshalb, weil beim Übergang von Nitramid in ein Stereoisomeres der untersalpetrigen Säure ein Sauerstoffatom der Gruppe NO_2 an das zweite Stickstoffatom wandern müßte und dies als ein noch niemals beobachteter Vorgang ganz unwahrscheinlich ist.

Daß aber die Ansichten der oben genannten Herren über die Konstitution des sog. Nitramids zu berichtigen und die über die Konstitution der untersalpetrigen Säure nicht haltbar sind, folgt aus meinen von ihnen nicht zitierten Arbeiten über diese zwei eigenartigsten und einfachsten Isomeren von der Formel $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ⁴⁾, die allerdings durch die seitdem (in 36 Jahren) erzielten Fortschritte der Wissenschaft auch etwas zu modifizieren sind. So sind die für sauerstoff-haltige Verbindungen zweier Stickstoffatome angeführten symmetrischen Strukturformeln mit der Gruppe $\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$

inzwischen als unhaltbar erwiesen worden und durch die unsymmetrischen Formeln mit der Gruppe $-\text{NO}:\text{N}-$ zu ersetzen; vor allem wegen des Nachweises A. Angelis von der Existenz zweier isomerer Azoxybenzole $\text{Ar}\cdot\text{N}_2\text{O}\cdot\text{Ar}_2$, die nur durch die unsymmetrischen Formeln $\text{Ar}\cdot\text{NO}:\text{N}\cdot\text{Ar}_2$ und $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{NO}\cdot\text{Ar}_2$ erklärt werden können.

Das von J. Thiele aus Nitro-urethan erhaltene sog. Nitramid vom Schmp. $72-75^\circ$, dem auch er die Formel $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$ erteilte, kann nicht,

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 309; C. **1933**, II 340.

²⁾ C. **1925**, II 1748.

³⁾ B. **63**, 1272 [1930].

⁴⁾ A. **292**, 317-340 [1896], **296**, 340-358 [1897], **299**, 67-99 [1897].

wie alle wahren Säure-amide aus Säure-estern und Ammoniak, also nicht aus Salpetersäure-estern und Ammoniak, erhalten und ebenso wenig umgekehrt durch Alkalien in Nitrate und Ammoniak gespalten werden, was bereits gegen seine Formulierung als wahres Amid der Salpetersäure spricht. Unvereinbar mit dieser Auffassung ist es aber, daß es gleich der untersalpetrigen Säure nach meinen Leitfähigkeits-Bestimmungen eine zwar schwache, aber doch ausgesprochene Säure ist⁵⁾. Denn da selbst die Amide von Sulfonsäuren, die nach meinen Untersuchungen über die Acidität der Säuren viel stärker sauer sind als Salpetersäure, nie sauer, sondern stets neutral reagieren, müßte dasselbe auch für das echte Nitramid $H_2N.NO_2$ gelten. Von den obigen drei Formeln kommt also die erste nicht in Betracht, und die letzte ist deshalb ganz unwahrscheinlich, weil zwei an ein Stickstoffatom gebundene Hydroxylgruppen nicht bekannt sind, also die der dritten Formel entsprechende Verbindung mindestens viel leichter in Wasser und Stickoxydul zerfallen müßte, als die untersalpetrige Säure, während sog. Nitramid viel beständiger ist, als letztere, die in freiem Zustande explosions-artig zerfällt. Nach alledem ist „Nitramid“ entsprechend der zweiten Formel $HN:N \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ Imido-salpetersäure⁶⁾, die deshalb eine viel schwächere Säure als Salpetersäure ist, weil durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch den Ammoniakrest NH bekanntlich die Acidität stark geschwächt wird, und z. B. einbasische Säuren wie Essigsäure und die Sulfonsäuren hierdurch sogar in Imidohydrine $R \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$, d. i. die tautomeren Formen der neutral reagierenden echten Säure-amide, verwandelt werden.

Daß die Reaktionen der untersalpetrigen Säure nach Ansicht von Hunter und Partington nicht für die bisher wohl allgemein angenommene Formel $HO.N:N.OH$ sprechen sollen, wird nach den folgenden, von mir festgestellten Tatsachen wohl jedem Chemiker nicht verständlich sein. Untersalpetrige Säure ist eine schwache, aber ausgesprochene, zweibasische Säure und bildet wie die in wäßriger Lösung fast gleich starke Kohlensäure neutral reagierende Monometallsalze und alkalisch reagierende Dimetallsalze; ihre aus dem Silbersalz durch Alkyljodide entstehenden Ester haben sich durch ihre Verseifung nicht (wie die des sog. Nitramids) als Stickstoffester, sondern als Sauerstoff-ester $RO.N:N.OR$ erwiesen. Sie verhält sich also stets eindeutig entsprechend der Formel $HO.N:N.OH$.

Die chemischen Unterschiede zwischen sog. Nitramid und untersalpetriger Säure sind entsprechend ihren verschiedenen Strukturformeln auch sehr verschieden. Während Nitramid in festem Zustande sehr beständig ist, zerfällt untersalpetrige Säure beim Auskrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln fast momentan unter Explosion in Stickoxydul und Wasser und zersetzt sich langsam sogar in wäßriger Lösung. Umgekehrt — aber auch verschieden — verhalten sich die beiden Isomeren bei der Salzbildung. Alle Salze der untersalpetrigen Säure sind sogar bei

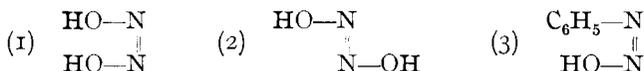
⁵⁾ A. 296, 339 [1897].

⁶⁾ Daß sich sog. Nitramid durch Alkylierung in Dimethyl-nitramid, $(CH_3)_2N.NO_2$, überführen läßt, ist natürlich für die Formel $H_2N.NO_2$ nicht beweiskräftig, da bei Alkylierungen bekanntlich sehr häufig Umlagerungen stattfinden. Auch wird hierbei, wie ich gefunden habe⁷⁾, gleichzeitig der Sauerstoff-ester $CH_3.N:NO.OCH_3$ gebildet.

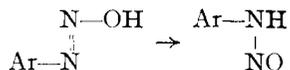
⁷⁾ A. 296, 118 [1897].

höherer Temperatur sehr beständig; die Salze des Nitramids sind dagegen so unbeständig, daß nur bei tiefen Temperaturen von mir ein sehr unbeständiges Monoammoniumsalz erhalten werden konnte; bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen alle Nitramid-Salze unter Bildung von Stickoxydul, was auf Grund der obigen Formel (2) folgendermaßen formuliert werden kann: $\text{HN:NO.ONa} \rightarrow \text{HO.Na} + \text{N}_2\text{O}$, aber mit Hilfe keiner anderen Nitramid-Formel befriedigend zu erklären ist.

Nun wäre noch zu entscheiden, ob die untersalpetrige Säure, die einfachste und einzige anorganische Diazoverbindung, das *syn*-Diazohydrat (1) oder das *anti*-Diazohydrat (2) ist. Hierfür ist folgendes wichtig: Gewisse



Isonitramine R.N(OH).NO liefern durch Zersetzung untersalpetrige Säure, und zwar durch Umlagerung des primär entstehenden Nitroso-hydroxylamins⁸⁾: $\text{H.N(OH).NO} \rightarrow \text{HO.N:N.OH}$. Nun lagern sich, wie ich nachgewiesen habe, viele *anti*-Diazobenzolhydrate in die primären Phenyl-nitrosamine um:



Daher wird die untersalpetrige Säure das *anti*-Diazohydrat (2) sein, und das *syn*-Diazohydrat (1) wegen spontanen Zerfalls in Wasser und Stickoxydul überhaupt nicht existenzfähig sein, da bekanntlich schon das *syn*-Diazobenzolhydrat (3) spontan unter Abspaltung des Diazo-Stickstoffs analog, und nur wegen der Bindung der Diazogruppe an Kohlenstoff langsamer, zerfällt.

Durch die oben festgestellten Tatsachen ist also, wie schon früher von mir in ähnlichen Fällen, nachgewiesen worden, daß aus rein physikalischen Methoden leider oft nicht haltbare chemische Schlußfolgerungen gezogen werden, was auch gerade für dielektrische Messungen, Bestimmungen von Dipolmomenten und Parachoren gilt.

⁸⁾ A. Hantzsch, A. 299, 67 [1897].